

Physicochemical modelling of chloride ingress into cementitious materials

Thai Quang Nguyen

▶ **To cite this version:**

Thai Quang Nguyen. Physicochemical modelling of chloride ingress into cementitious materials. Engineering Sciences [physics]. Ecole des Ponts ParisTech, 2007. English. NNT : . pastel-00003829

HAL Id: pastel-00003829
https://pastel.hal.science/pastel-00003829

Submitted on 17 Jun 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

Spécialité : ***Structures et matériaux***

par

Thai Quang NGUYEN

Sujet de thèse:

Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires

Soutenue le 07 décembre 2007 devant le Jury composé de:

Président :	**M. Robert EYMARD**	Université de Marne-la-Vallée
Rapporteurs :	**M. Karim AIT-MOKHTAR**	Université de La Rochelle
	M. Jean-Pierre OLLIVIER	INSA Toulouse
Examinateurs :	**M. Gilles CHANVILLARD**	Centre de recherche de Lafarge
	Mme. Véronique BAROGHEL-BOUNY	LCPC Paris
Directeur de thèse :	**M. Patrick DANGLA**	Université Paris-Est, Navier
Invité :	**M. Laurent PETIT**	E.D.F. R&D

Remerciements

Ce travail de thèse, réalisé au laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil (LMSGC) et à la division Bétons et Composites cimentaires (BCC) du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées Paris (LCPC), n'aurait pu être mené à bien sans l'aide des personnes à qui je voudrais adresser toute mon remerciement.

Mes premiers remerciements vont à mon directeur de thèse, Monsieur Patrick DANGLA, qui m'a dirigé tout au long de ces trois années. J'ai bénéficié, grâce à lui, d'un professeur vrai, non seulement sur le plan scientifique, mais aussi sur le plan humain. Ce travail n'aurait jamais pu aboutir sans lui, qui a toujours su me consacrer un peu de son temps à mes calculs et aussi à ma rédaction. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères gratitudes.

Je tiens à remercier Madame Véronique BAROGHEL-BOUNY, chargée de recherche du LCPC Paris, qui a accepté d'encadrer cette thèse et qui a témoigné de l'intérêt pour mes travaux de modélisation. Sa connaissance du matériau béton et ses conseils sur l'applicabilité des modèles ont été précieux.

Cette thèse s'inscrit dans le partenariat EDF-Institut Navier. Le support financier et les discussions lors des réunions du partenariat sont les éléments importants pour l'aboutissement de ce travail. Je remercie toutes les personnes impliquées dans ce partenariat. Mes remerciements s'adressent particulièrement à Monsieur Laurent PETIT, qui a pris le relais de Monsieur Ilie PETRE-LAZAR pour assurer l'animation de la thématique du côté EDF, et a accepté d'être membre du jury.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur Robert EYMARD, Professeur à l'Universités Marne-la-Vallée, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury. Je remercie également les rapporteurs, Monsieur Karim AIT-MOKHTAR, Professeur à l'Université de La Rochelle, ainsi que Monsieur Jean-Pierre OLLIVIER, Professeur à l'INSA Toulouse, pour leurs commentaires sur le mémoire et leurs discussions lors de la soutenance qui ont été constructifs. Mes remerciements vont aussi à Monsieur Gilles CHANVILLARD, chercheur au Centre de recherche de Lafarge qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail malgré ses lourdes charges. Leurs idées me seront sans nul doute très utiles pour la suite de cette recherche.

Je remercie Jelena PETKOVIC (LMSGC) de m'avoir fait bénéficier de ses connaissances, de son expérience et de ses résultats dans le domaine du matériau poreux de construction.

À ces remerciements, je souhaite associer Aza AZOUNI, Teddy FEN-CHON, Antonin FABBRI, Julie MAGAT, Jérôme CARRIAT, Jean-Daniel SIMITAMBE, Frank GUIRADO, pour leurs gentillesses, leur soutien et leur bonne humeur qui ont assuré le bon déroulement de ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer tout au fond de mon cœur mes reconnaissances à ma famille et tout particulièrement ma femme qui m'offre toujours un appui sûr par son soutien et son encouragement. C'est grâce à son amour éternel que je peux franchir les obstacles les plus difficiles non seulement durant la thèse mais aussi dans la vie.

A mes parents,

Résumé

Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires

Thai Quang NGUYEN

Cette thèse répond au besoin de mieux maîtriser la durabilité des structures en béton armé exposées aux embruns d'eau de mer ou aux projections de sels de déverglaçage, en proposant une modélisation de la pénétration des ions chlorure dans les matériaux cimentaires lors des cycles de séchage-imbibition. Ce modèle tient compte de la cristallisation des sels, de la fixation des ions chlorure par les constituants solides de la pâte de ciment et plus généralement des interactions physico-chimiques entre les ions et la matrice cimentaire. Ces dernières sont basées sur l'équilibre chimique de la solution interstitielle avec les aluminates tricalciques (C_3A), la portlandite ($Ca(OH)_2$), et les sels de Friedel ($3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$) et l'adsorption des ions chlorure sur les feuillets de C-S-H par substitution de l'ion hydroxyle. Cette description physico-chimique des interactions a permis de mettre en évidence que les isothermes de fixation des ions chlorure, mesurés expérimentalement, sont l'addition d'une partie dépendant seulement des teneurs initiales en composants solides issues de l'hydratation du ciment et d'une partie dépendant seulement de la nature intrinsèque des C-S-H produits. La pertinence de cette description est démontrée en comparant les résultats du modèle avec ceux de nombreux d'essais effectués sur plusieurs matériaux en condition saturées issus de la littérature. L'extension de ce modèle d'interaction aux conditions non saturées n'introduit aucune donnée supplémentaire. Le reste du travail l'a démontré à travers la modélisation et la simulation de nombreux essais de séchage, d'imbibition ou de cycles d'imbibition-séchage sur des matériaux de construction ou cimentaires de caractéristiques différentes. Cette dernière partie a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes importants à prendre en compte tels que l'effet de la force ionique de la solution sur les courbes capillaires du matériau ou le colmatage des pores dû a la cristallisation du chlorure de sodium. Enfin le modèle a servi à expliquer les mécanismes physiques à l'origine de certains phénomènes observés lors du séchage et de l'imbibition de matériaux poreux en présence de sels.

Mots clefs : béton, matériau de construction, durabilité, chlorure, humidité, teneur en eau, isotherme couplage, modélisation, simulation numérique, transferts, diffusion, advection, multi-espèces, transport réactif, équilibre chimique, séchage, volume finis.

Abstract

Physicochemical modelling of chloride ingress into cementitious materials

Thai Quang NGUYEN

The main purpose of this research is to propose a physico-chemical model of chloride ingress in cement based materials submitted to a saline environment such as structures exposed to sea-water or deicing salts. The model takes into account the diffusion, the advection, the electrostatic coupling between ions of the pore solution and the salt crystallization, chloride binding or more general ion-matrix interactions. In fact, chloride ions diffuse in the pore solution of a cement-based material, react with unreacted aluminate phases to form new compounds such as Friedel's salt and also are adsorbed onto C-S-H. To account for these binding phenomena, a physico-chemical approach is developed which addresses separately physical adsorption of chlorides onto C-S-H layers, as a result of exchange between Cl^- of the pore solution and OH^- of the C-S-H, and chemical reactions (formation of Friedel's salt : $3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$, as a result of dissolution of $Ca(OH)_2$ and C_3A). A computer program has been developed to solve this highly nonlinear problem. Then, the validation of the model has been performed on the basis of a comparison between predicted kinetics of chloride penetration or total chloride concentration profiles and experimental ones obtained on various types of materials in saturated condition. Note that an extension of this modeling for unsaturated conditions does not introduce any additional data. Various calculations have been made with the proposed model in order to examine its capability of predicting experimental results involving combined moisture/ion transport, which can be found in the literature (drying, imbibition, cyclic wetting and drying tests which are performed on building or cementitious materials). This last part made it possible to highlight several phenomena important to take into account such as the effect of the ionic concentrations on water evaporation in porous materials or the effect of salt crystallization on the moisture and ionic transport. Finally the model was used to explain the original physical mechanisms of certain phenomena observed during the drying and imbibition of the porous materials in the presence of salt.

Keywords : concrete, buiding material, durability, chloride, modelling, transfert, diffusion, advection, electrical field, migration, diffusion coefficient, chloride binding, multi-species, chemical equilibrium, drying, finite volumes.

Table des matières

1 Introduction générale **1**

1.1 Contexte 1

1.2 Problématique générale et objectifs de la thèse 4

1.3 Organisation générale de la thèse 6

2 Modélisations des interactions physico-chimiques ions-matrice **8**

2.1 Introduction 9

2.2 Etat des lieux sur la modélisation des interactions ion-matrice 11

2.2.1 Mécanismes d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté . . 11

2.2.2 Facteurs influençant la capacité de fixation 14

2.2.3 Modélisations des interactions ions-matrice 18

2.3 Caractéristiques physico-chimiques du béton 20

2.3.1 Hydratation du ciment : teneurs en hydrates 20

2.3.2 Composition de la solution interstitielle 25

2.3.3 Aspect structural de la pâte de ciment hydraté 29

2.3.4 Equilibre physico-chimique au sein de la structure poreuse du béton 32

2.4 Description des mécanismes d'interaction physicochimique ions-matrice 35

2.4.1 Réactions chimiques 36

2.4.2 Adsorption physique des ions chlorures sur les C-S-H 39

2.5 Simulation des isothermes d'interaction 42

2.6 Conclusion 48

3 Modélisation de la pénétration des ions chlorures couplée aux réactions ions-matrice **50**

3.1 Introduction 51

3.2 Revue bibliographique des modèles de transport ionique dans les matériaux cimentaires 52

3.2.1 Modèles basés sur les lois de Fick 52

3.2.2 Approche multi-espèces 53

3.2.3 Approche de type géochimie 54

3.2.4 Approche retenue 55

3.3 Description des transferts de matière 56

3.3.1 Transport ionique . . . 57
3.3.2 Equation de Poisson ou électroneutralité . . . 58
3.4 Bilans de matière pour l'ensemble des constituants . . . 59
3.5 Traitement des équilibres physico-chimiques . . . 60
3.6 Evolution de la porosité et du coefficient de diffusion . . . 64
3.7 Méthode de résolution numérique . . . 65
3.8 Simulations et analyses des essais de diffusion naturel en régime stationnaire . . . 67
3.8.1 Simulations de l'essai de diffusion en régime stationnaire . . . 68
3.8.2 Mise en évidence de quelques phénomènes de transport ionique dans les matériaux cimentaires saturés . . . 69
3.9 Etude de la migration sous champ électrique des ions chlorures dans le béton - Application à la détermination du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures . 81
3.10 Etude des sorptions et désorptions des ions chlorures . . . 91
3.11 Comparaison des simulations numériques avec les résultats expérimentaux de diffusion en régime non stationnaire . . . 93
3.11.1 Propriétés des matériaux d'étude . . . 94
3.11.2 Simulation du processus de la pénétration des ions chlorures dans le béton . . 94
3.11.3 Etude de sensibilité . . . 99
3.11.4 Confontation des simulations numériques avec les résultats expérimentaux obtenus sur différents matériaux . . . 102
3.12 Simulations avec un modèle simplifié . . . 106
3.13 Conclusion . . . 107

4 Etude des couplages entre transfert d'humidité et transfert d'ions 109
4.1 Introduction . . . 110
4.2 Description du transport d'ions et d'humidité dans les milieux poreux . . . 112
4.2.1 Expression du potentiel chimique . . . 113
4.2.2 Advection et diffusion . . . 114
4.2.3 Lois de transport de masse . . . 115
4.3 Changement de phase liquide-vapeur . . . 118
4.3.1 Influence de la présence des ions sur l'équilibre liquide-vapeur . . . 118
4.3.2 Détermination du coefficient d'activité chimique de l'eau . . . 119
4.3.3 Explication de l'influence de la présence du sel sur l'isotherme d'adsorption . 126
4.4 Cristallisation du sel . . . 129
4.5 Propriétés de transport dans les milieux poreux . . . 129
4.5.1 Pression capillaire . . . 130
4.5.2 Perméabilité intrinsèque à l'eau liquide et au gaz . . . 131
4.5.3 Perméabilités relatives . . . 132
4.5.4 Facteur de résistance à la diffusion aux gaz . . . 133
4.5.5 Coefficient de diffusion des ions dans un milieu non saturé . . . 134

4.5.6 Viscosité dynamique . . . 137
4.5.7 Volume molaire partielle . . . 137
4.6 Quelques simulations numériques et premières observations . . . 138
4.6.1 Pression de gaz constante ou variable ? . . . 138
4.6.2 Influence du sel sur le comportement du séchage . . . 140
4.7 Modélisation de transferts hydriques et ioniques dans des matériaux poreux de construction . . . 152
4.7.1 Données d'entrée du modèle : propriétés du matériau . . . 152
4.7.2 Simulation numérique d'un essai de séchage d'un système de plâtre/brique de Bentheimer . . . 153
4.7.3 Simulation numérique d'un essai de séchage réalisé sur un système de plâtre/brique de Calcium-silicate . . . 160
4.8 Conclusion . . . 164

5 Modélisations du transfert des chlorures dans le béton non saturé 168
5.1 Introduction . . . 168
5.2 Interactions ions-matrice dans un milieu cimentaire non saturé . . . 170
5.3 Influence de la présence du sel sur la cinétique de séchage d'une pâte de ciment . . . 171
5.3.1 Propriétés des matériaux d'étude . . . 172
5.3.2 Influence des ions chlorure sur la mesure de la teneur en eau par gammadensimétrie . . . 173
5.3.3 Confrontation des simulations numériques avec les résultats expérimentaux . 180
5.4 Pénétration des ions chlorures dans les bétons partiellement saturés en eau . . . 187
5.5 Simulation des essais en "wick action" . . . 192
5.6 Influence du cycle d'humidification-séchage sur la vitesse de pénétration des ions chlorure dans le béton . . . 198
5.7 Conclusion . . . 202

6 Conclusion générale et perspectives 206

Bibliographie 209

A Méthode des volumes finis 222

B Equation de Poisson 224

C Migration en régime stationnaire 227

D Diffusion dans un mélange binaire gazeux 230

E Activité de l'eau dans une solution multi-électrolytes 232

Table des figures

1.1 Endommagement d'une structure causée par corrosion. 2
1.2 Colonnes ravagées par corrosion. 2
1.3 Processus de corrosion dans le béton armé. 3
1.4 Dégradation due à la corrosion des armatures. 4
1.5 Evolution du niveau de corrosion des armatures en fonction du temps. 5

2.1 Effet des interactions ion-matrice sur la pénétration des ions chlorures dans le béton [1] 10
2.2 Isotherme de fixation des chlorures et des sulfates sur des C-S-H de synthèse [2]. . . 13
2.3 Effet de la nature du ciment sur la capacité de fixation des ions chlorures d'après Tang and Nilsson [3] 16
2.4 Effet de la teneur en SO_4^{2-} de la solution interstitielle et de la nature du sel sur la fixation des ions chlorures [4]. 17
2.5 Influence du pH sur l'isotherme d'interaction ion-matrice [3] 17
2.6 Exemple d'isotherme d'interaction des chlorures [3] 18
2.7 Calibration de l'isotherme d'interaction par différentes formules empériques [5] . . . 19
2.8 Teneurs en $Ca(OH)_2$, C-S-H, AFt et AFm en fonction du temps pour le béton BO. . 23
2.9 Evolution de la courbe de distribution de la porosité en fonction du temps pour un pâte de ciment E/C= 0,45 tirée des travaux de Baroghel-Bouny [6]. 24
2.10 Echelle des tailles des composants de la pâte de ciment durcie. 25
2.11 Evolution de la porosité capillaire ϕ et le densité massique ρ en fonction du temps pour le béton BO. 26
2.12 Evolution des teneurs en ions dans la solution interstitielle au cours du temps pour une pâte de ciment CPA d'après P. Longuet *et al.* [7]. 27
2.13 Concentration en alcalins prédite numériquement et celle mesurée expérimentalement (OPC : [8] ; C et CO [6]). 29
2.14 Vue au microscopique électronique à balayage de structures des C-S-H dans une pâte de ciment hydraté, d'après Regourd *et al.* [9] 30
2.15 Modèles de del de C-S-H : Modèle de Powers et Brunauer [10] 31
2.16 Structure de la pâte de ciment durcie selon Feldman et Sereda [11] 31
2.17 Structure des feuillets de CSH selon Faucon *et al.* [12] 32
2.18 Cristal de portlandite entres des C-S-H d'après [9] 33

2.19 Représentation tridimensionnelle du système CaO-Al_2O_3-$CaCl_2$-H_2O à 25° C d'après Brown et Bothe [13] 34

2.20 Représentation de la double couche électrique d'une particule chargée négativement (adapté de Zhang et Gjorv [14]) 35

2.21 Vue au microscopique électronique à balayage de structures du sel de Friedel (C), d'après Regourd *et al.* [9] 37

2.22 Evolution de la quantité de Cl^- fixée au cours du temps [15] 40

2.23 Illustration de l'adsorption des ions chlorures sur les gels de C-S-H [9] 40

2.24 Modèle simplifié des échangements ioniques à la surface de C-S-H 41

2.25 Synthèse des isothermes d'interaction obtenues sur différents matériaux à base de ciment CEM I (pâtes de ciment : C30, C50 [16] et CN, CO [17] ; mortiers M1N, M2N [15], MB [18] ; bétons TR55, TR32, TR55PM, TR32PM [19]). 43

2.26 Schématisation d'un essai d'immersion. 44

2.27 Calibration des paramètres de l'isotherme d'adsorption ($N_{\mathrm{CSH}} = 2430$ mol.m^{-3} et $N_{\mathrm{C_3A}} = 36,3$ mol.m^{-3}). 45

2.28 Isotherme d'interaction calculée et mesuré par immersion test. Pâte de ciment CN (E/C = 0,45) âgé de 3 mois ($N_{\mathrm{CSH}} = 2190$ mol.m^{-3} et $N_{\mathrm{C_3A}} = 31,1$ mol.m^{-3}) [17]. 46

2.29 Isotherme d'interaction calculée et mesuré par immersion test. Pâte de ciment C30 (E/C = 0,3) âgé de 28 jours ($N_{\mathrm{CSH}} = 1820$ mol.m^{-3} et $N_{\mathrm{C_3A}} = 60$ mol.m^{-3}) [16]. . 46

2.30 Comparasion entre l'sotherme d'interaction calculée et celle mesuré par immersion test. Mortier M1N (E/C =0,5) âgé de 90 jours ($N_{\mathrm{CSH}} = 890$ mol.m^{-3} et $N_{\mathrm{C_3A}} = 13,2$ mol.m^{-3}) [15] 47

2.31 Simplifcation de l'isotherme d'interaction ions-matrice 47

3.1 Modèle 1D des différents fronts de dissolutions lors de lixiviation d'une pâte de ciment (E/C = 0,4) avec $\eta = \frac{10^5 x}{2\sqrt{t}}$ [20]. 55

3.2 Profil des phases solides minérales et du pH en fonction de la profondeur après 5 semaines d'attaque par l'eau sulfatée [21] 56

3.3 Influence des méthodes de détermination du potentiel électrique sur la prédiction des profils de concentration en ions [22] 59

3.4 Traitement des équations de transport réactif par la méthode de séparation d'opérateur. 62

3.5 Loi de dissolution/précipitation instantanée. 63

3.6 Variation de x_p et y_p en fonction de z_p. 64

3.7 Principle des essais de diffusion des ions chlorures 67

3.8 Exemple de sorties du modèle 70

3.9 Evolution du potentiel aux bornes de l'éprouvette dans un essai de diffusion ($c_{\mathrm{Cl}}^{\mathrm{amont}}$=570 mol.m^{-3}). 71

3.10 Effet du facteur r_d sur le transfert des ions chlore. Résultats numériques : a) flux des chlore sortie pour un essai de diffusion en régime stationnaire b) profils de concentration en ions chlore pour un essai de diffusion en régime non stationnaire. 72

3.11 Quantité cumulées des espèces ioniques ayant diffusées en fonction du temps lors d'essai de diffusion en cellule. Influence du cation associé aux chlorures [23] 73

3.12 Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en chlore : a) de la solution interstitielle [15] ; b) dans le compartiment amont d'une cellule de diffusion [18]. 74

3.13 Effet de la composition de la solution amont sur les résultats de l'essai de migration en régime stationaire [24] 75

3.14 Influence de la concentration en chlore dans la solution amont sur les coefficients de diffusion mesurés par les essais de diffusion ou migration [24] 75

3.15 Evolution de la quantité des chlorures cumulées en aval au cours du temps. Expériences [18] et simulations numériques (C_o=1 ; 5 ; 10 ; 20 et 169 kg.m^{-3}) : a) modèle une espèce ; b) modèle multi-espèces. 77

3.16 Appauvrissement en chlorures de la solution du compartiment amont d'une essai de diffusion. 77

3.17 Résultats numériques : Le flux sationnaire des ions chlore en fonction de la concentration en chlore de la solution en amont 78

3.18 Rapport entre le coefficient de diffusion estimé par la formule (3.19) et celui introduit dans le modèle numérique. 79

3.19 Effet de l'activité chimique sur les résultats de prédiction : a) profils de concentration en chlore et du potentiel électrique ; b) flux chlorure à $x = 5$ mm. 80

3.20 Les cellules de migration. Schéma de principe 82

3.21 Béton BO. Concentrations ioniques et distribution du potentiel électrique dans l'éprouvette : Résultat numérique et analytique ($D_e = 1{,}5\times10^{-12}$ m^2.s^{-1}). 83

3.22 Profils de concentration en chlorures libres après essais de migrations en régime non stationnaire : a) profils obtenus par les esssais au LCPC [25] ; b) profils obtenus par Castellote *et al.* [26]. 84

3.23 Effet de la composition de la solution interstitielle sur le profil de concentration en chlorure. 85

3.24 Sensibilité du profil de courant électrique par la variation de la composition de la solution interstitielle. 86

3.25 Béton BO : La tension électrique et l'intensité du courant électrique normalisée mesurées au cours d'essai de migration en régime non stationnaire [25]. 87

3.26 Tentatives de restitution de la courbe expérimentale pour différentes valeurs du coefficient de diffusion. 87

3.27 Calibration du coefficient de diffusion sur la courbe de l'intensité du courant normalisé. 88

3.28 Détermination du coefficient de la diffusion effectif : a) mesure de la profondeur de pénétration des ions chlorures dans le béton par la méhode colorimétrique b) caler le modèle sur le x_d. 88

3.29 Calibration du coefficient de diffusion sur la profondeur de pénétration des ions chlorures. 89

3.30 La valeur du coefficient de diffusion des ions chlore obtenue par différentes méthode de calcul. 90

3.31 Influence de la précision de la mesure de x_d sur l'estimation du coefficient de diffusion des ions chlorures. 91

3.32 Profils de concentration en chlorures totaux simulés et expérimentaux en sorption ou désorption [15] 92

3.33 Dipositif de l'essai de diffusion des chlorures du LCPC 93

3.34 Evolutions en fonction du temps des teneurs des phases solides et de la porosité au premier noeud du maillage où le matériau est mis en contact avec une solution de NaCl 30 g.L^{-1}. 96

3.35 Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans le béton BO (condition A, voir le tableau 3.14). Profils de teneur en phases solides à l'échéance de 3 mois. . . . 97

3.36 Profils de concentration des ions dans la solution interstitielle après 3 mois d'exposition à la solution NaCl. 98

3.37 Ditribution du potentiel électrique ψ à l'échéance de 3 mois de l'exposition par une solution de NaCl. 98

3.38 Commaraison entre les quantités de Ca^{2+} lixivié et celles de Na^{+}. 99

3.39 Béton BO. Effet de variation de $\pm 10\%$ des données du modèle sur la profondeur de pénétration des ions chlorures après 3 mois de diffusion. 100

3.40 Béton BO. Effet de variation de $\pm 10\%$ des données du modèle sur le profil de concentration en chlore totaux après 3 mois de diffusion. 101

3.41 Béton BO. Effet de la teneur en $Ca(OH)_2$ sur la prédiction du profil de concentration en chlorures totaux après 10 ans d'exposition à une solution de NaCl 30 g.L^{-1} (condition A, voir le 3.14). 101

3.42 Profils calculés de concentration en chlore après 1 mois de diffusion du béton BO et profils mesurés expérimentalement [27]. 102

3.43 Béton BO. Profils calculés de concentration en chlore après 3 mois de diffusion (condition B) et profils mesurés expérimentalement [27]. Prédiction du profil de concentration en chlorures totaux après 3 mois d'exposition à une solution de NaCl 30 g.L^{-1} (condition A, voir le tableau 3.14). 103

3.44 Profils calculés de concentration en chlore après 3 mois de diffusion du béton M25 et profils mesurés expérimentalement [27]. 104

3.45 Profils calculés de concentration en chlore après 2 mois de diffusion du béton M50 et profils mesurés expérimentalement BAR04a. 104

3.46 Profondeur de la pénétration des ions cholorures prédite par le modèle et mesurée expérimentalement par colorométrie [27]. 105

3.47 Béton 32PM. Profils de concentration en chlorures totaux simulés et mesurés après 10 et 23 mois de diffusion. 105

3.48 Béton 55PM. Profils de concentration en chlorures totaux simulés et mesurés après 10 et 23 mois de diffusion. 106

3.49 Profils de concentration en chlore calculés à l'aide d'une simulation comptète et simplifiée et ceux mesurés expérimentalement [27]. 107

4.1 Une statue d'un soldat à La Rochelle (France). Les jambes de la statue ont souffert de l'érosion provoquée par des sels. 111

4.2 Description du milieu avec les trois phases 112

4.3 Exemple et interprétation d'un graphe obtenu à partir des mesures expérimentales de perméabilité selon l'approche de Klinkenberg. 116

4.4 Equilibre d'une phases liquide avec sa vapeur à l'interface liquide/gaz : a) eau pur ; b) solution saline. 118

4.5 a) Effet de relaxation dans une solution ionique ; b) Effet d'électrophorèse crée par le nuage ionique. 120

4.6 Comparaison de l'activité chimique calculée par le modèle proposé par Lin et Lee [28] et celle mesurée expérimentalement [29] 123

4.7 Coefficient d'activité de l'eau en fonction de la concentration en NaCl. 125

4.8 Humidité relative en fonction de la concentration en NaCl. 125

4.9 Isothermes d'adsorption obtenue expérimentalement sur un mortier pour différentes teneurs initiales en NaCl [30] 126

4.10 Evolution de la concentration des ions chlore en fonction du degré de saturation. . . 127

4.11 Relation pression capillaire-saturation. 128

4.12 Cristallisation instantanée 130

4.13 Relation pression cappillaire-saturation pour trois matériaux : valeurs expérimentales [6, 30] et résultats de calibration. 132

4.14 Perméabilité relative au phase liquide pour BO, M1N et CO. 133

4.15 Perméabilité relative k_{rg}. Estimation expérimentales tirées de Villain et al. [31] sur les béton BO et BH et estimations numériques à partir de différents modèles. 134

4.16 Facteur de résistance à la diffusion pour en milieu poreux non saturé 135

4.17 Evolution du coefficient de diffusion des différents matériaux de construction en fonction de la saturation. 136

4.18 Mortiers. Evolution relative du coefficient de diffusion avec la saturation. 136

4.19 Evolution de la viscosité d'une solution de NaCl. 137

4.20 (a) Profils de pression de gaz prédites par le modélisation complète à différentes échéances de séchage d'une éprouvette de béton BO exposé à une humidité extérieure de 50% et présentant inititalement une humidité relative de 90%. (b) Cinétique de séchage de BO calculé par le modèle à pression constante et par la modélisation complète. 139

4.21 Prifils de concentration en chlorure à différentes échéances de séchage d'une éprouvette de béton BO initialement saturée par une solution saline de concentration 500 mol.m^{-3} NaCl. 140

4.22 Nombre de Péclet relatif à l'ion chlore. Séchage d'une éprouvette de béton BO initialement saturée par une solution saline de concentration 500 mol.m^{-3} NaCl. 141

4.23 Evolution du taux d'échange liquide-vapeur au cours du séchage ($h_r^{ext} = 50\%$). . . . 142

4.24 Profils de taux de saturation à différentes échéances de séchage ($h_r^{ext} = 50\%$) d'une épouvette de béton BO initialement saturé par une solution saline. 143

4.25 Flux massiques d'humidité sortant pour BO en fonction du temps prenant en compte ou non la présence du sel. 144

4.26 Evolution de la concentration en sel et du taux de la saturation au cours du séchage pour le béton BO. 144

4.27 Evolution de la quantité du sel cristallisé au bord de l'éprouvette du béton BO au cours du séchage ($h_r^{ext} = 50\%$). 145

4.28 Evolution de la quantité du sel cristallisé au bord de l'éprouvette de béton BO au cours du séchage ($h_r^{ext} = 25\%$).. 146

4.29 Ratio de la variation de masse totale calculée avec les modèles simplifiés : sans prise en compte la présence du sel (eau pure) ; ne prise en compte que l'effet du sel sur l'équilibre liquide-vapeur ; sans prise en compte la cristallisation du sel) sur la variation total cacalculée avec le modèle complet (prise en compte l'effet du sel sur l'équilibre liquide-vapeur, la variation de la viscosité dynamique en concentration en sel et la cristallisation du sel). 146

4.30 Profils de concentration en chlorure dans la solution à différentes échéanges de séchage d'une éprouvette de plâtre initialement saturée par une solution de NaCl. L'humidité relative de l'environnement extérieur est imposé à 50% : a) $c^{ini}_{\mathrm{NaCl}} = 500$ mol.m^{-3} ; b) $c^{ini}_{\mathrm{NaCl}} = 4000$ mol.m^{-3}. 147

4.31 Nombre de Péclet relatif à l'ion chlore. Séchage à $h_r^{ext} = 50\%$ d'une éprouvette de plâtre initiallement saturé par une solution saline : a) $c^{ini}_{\mathrm{NaCl}} = 500$ mol.m^{-3} ; b) $c^{ini}_{\mathrm{NaCl}} = 4000$ mol.m^{-3}. 148

4.32 Evolution du taux d'échange liquide-vapeur au cours du séchage ($h_r^{ext} = 50\%$) d'une éprouvette en plâtre initialement saturé par une solution saline : a) $c^{ini}_{\mathrm{NaCl}} = 500$ mol.m^{-3} ; b) $c^{ini}_{\mathrm{NaCl}} = 4000$ mol.m^{-3}. 148

4.33 Profils du teneur en sel cristallisé et de la porosité aux diffétentes échéances de séchage ($h_r^{ext} = 50\%$) d'une épouvette de plâtre initialement saturé par une solution saline de 500 mol.m^{-3} NaCl. 149

4.34 Influence du raffinement du modèle sur la prédiction des profils de taux de saturation à différentes échéances de séchage ($h_r^{ext} = 50\%$) d'une épouvette de plâtre initialement saturé par une solution saline de 500 mol.m^{-3} NaCl : a) t = 30 h ; b) t = 150 h. 150

4.35 Influence du raffinement du modèle sur la prédiction des profils de taux de saturation à différentes échéances de séchage ($h_r^{ext} = 50\%$) d'une épouvette de plâtre initialement saturé par une solution saline de 4000 mol.m^{-3} NaCl : a) t = 30 h ; b) t = 150 h. 150

4.36 Evolution du taux de saturation et de la porosité au bord de l'éprouvette de plâtre initialement saturée par une solution de 4000 mol.m^{-3} NaCl au cours du séchage ($h_r^{ext} = 50\%$). 151

4.37 Flux massiques d'humidité sortant pour une éprouvette de plâtre initialement saturée par une solution saline de 4000 mol.m^{-3} NaCl. 151

4.38 Schéma de calcul des essais de séchage d'un système bicouche composé de plâtre et d'un substrat. 153

4.39 a) Distributions des tailles de pores des matériaux dans un système de bicouche plâtre/sandstone ; b) Courbes de pression capillaire-degré de saturation. 154

4.40 a) Distributions des tailles de pores des matériaux dans un système de bicouche plâtre/calcium-silicate ; b) Courbes de pression capillaire-degré de saturation. 154

4.41 Profils de teneur en eau prédits (lignes continues) et mesurés (symboles) dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par l'eau pure. 155

4.42 Volume total de l'eau présente dans le système de plâtre/brique de Bentheimer au cours du temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par l'eau pure. . . . 156

4.43 Profils de teneur en eau prédits (lignes continues) et mesurés (symboles) dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L^{-1}. 157

4.44 Volume total de l'eau présente dans le système de plâtre/brique de Bentheimer au cours du temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L^{-1}. 157

4.45 Quantité du sel NaCl cristallisé, prédite par le modèle numérique dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage. 158

4.46 Distrubution du nombre de Péclet relatif à l'ion chlore dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L^{-1}. 158

4.47 Evolution du taux d'échange liquide-vapeur dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L^{-1}. 159

4.48 Système de plâtre/Bentheimer. Profils numériques de concentration en chlorure dans la solution interstitielle, à quelques temps de séchage. 159

4.49 Profils de teneur en ions chlorures prédits (lignes continues) et mesurés (symboles) dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage. 160

4.50 Quantité totale d'ions chlorures dans le système de plâtre/brique de Bentheimer en fonction du temps de séchage. 161

4.51 Quantité d'ions chlorures dans 8 tranches de plâtre/brique de Bentheimer calculée par le modèle et mesurée par l'analyse chimique. 161

4.52 Profils de teneur en eau prédits (lignes continues) et mesurés (symboles) dans le système de plâtre/brique de calcium-silicate à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par l'eau pure. 162

4.53 Volume total de l'eau présente dans le système de plâtre/brique de calcium-silicateau cours du temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par l'eau pure. . . . 163

4.54 Profils de teneur en eau prédits (lignes continues) et mesurés (symboles) dans le système de plâtre/brique de calcium-silicate à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L^{-1}. 163

4.55 Volume total de l'eau présente dans le système de plâtre/brique de calcium-silicate au cours du temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L^{-1}. 164

4.56 Système de plâtre/Calcium-silicate. Profils numériques de concentration en chlorure dans la solution interstitielle, à quelques temps de séchage. 165

4.57 Système de plâtre/brique de calcium-slicate. a) Distrubution du nombre de Péclet relatif à l'ion chlore ; b) Evolution du taux d'échange liquide-vapeur. 165

4.58 Quantité du sel NaCl cristallisé, prédite par le modèle numérique dans le système de plâtre/brique de calcium-slicate après 200 h et 250 h de séchage. 166

4.59 Quantité d'ions chlorures dans 8 tranches de plâtre/brique de calcium-slicate calculée par le modèle et mesurée par l'analyse chimique. 166

5.1 Sollicitation d'un ouvrage en milieu marin. 169

5.2 Expérience de séchage isotherme. 172

5.3 Schéma du dispositif de gammadensimétrie 174

5.4 Schéma explicatif du calcul du taux de saturation S_l. 176

5.5 Evolution de $\mu_l \rho_l$ en fonction de la concentration en NaCl de la solution. 177

5.6 Ecart entre le coefficient $\mu_l\rho_l$, homogène dans l'éprouvette, égale à celle pour l'eau pure et la valeur calculée en prenant en compte la présence des ions dans la solution interstitielle à l'échéance de 2 ans de séchage sur pâte de ciment CO-3%. 178

5.7 Profil du taux de saturation mesuré après 2 ans de séchage d'une pâte de ciment CO-3% à l'humidité relative de 53,5%, avec et sans correction du coefficient d'absorption. 178

5.8 Ecart entre le coefficient $\mu_l\rho_l$, homogène dans l'éprouvette, égale à celle pour l'eau pure et la valeur calculée en prenant en compte la présence des ions dans la solution interstitielle à l'échéance de 2 ans de séchage sur pâte de ciment CO-0%. 179

5.9 Profil du taux de saturation mesuré après 2 ans de séchage d'une pâte de ciment CO-0% à l'humidité relative de 53,5%, avec et sans correction du coefficient d'absorption. 179

5.10 Calibration de k_l par analyse inverse des cinétiques de perte de masse de la pâte de ciment CO-0% exposée à l'humidité relative de 53,5% [32]. 180

5.11 Simulations des variations relatives du taux de saturation dans la pâte de ciment CO-0% et confrontation avec les profils gammadensimétrique [32]. 181

5.12 Profils de concentration des espèces chimiques dans la solution interstitielle à différentes échéances de séchage pour la pâte de ciment CO-0%. 182

5.13 Rapport des flux diffusifs d'eau liquide, flux de vapeur et flux d'humidité totale pour la pâte de ciment CO-0%. 182

5.14 Comparaisons des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude [32] avec celles prédites par le modèle numérique. 183

5.15 Profils de concentration en chlorure à différentes échéances de séchage : a) CO-1,5% ; b) CO-3%. 184

5.16 Nombre de Péclet relatif à l'ion chlore. Séchage d'une éprouvette de pâte de ciment CO-1,5%. 185

5.17 Variation relative de taux de saturation dans la pâte de ciment CO-1,5% : résultats numérique et valeurs expériementales obtenues par gammadensimétrie [32] sans tenir en compte de la variation du coefficient d'absorption en fonction des teneurs en ions dans la solution interstitielle. 185

5.18 Variation relative de taux de saturation dans la pâte de ciment CO-3% : résultats numérique et valeurs expériementales obtenues par gammadensimétrie [32] sans tenir en compte de la variation du coefficient d'absorption en fonction des teneurs en ions dans la solution interstitielle. 186

5.19 Variation relative de taux de saturation dans la pâte de ciment CO-1,5% : résultats numérique et valeurs expériementales obtenues par gammadensimétrie [32] et les coefficients d'absorption corrigés. 186

5.20 Variation relative de taux de saturation dans la pâte de ciment CO-3% : résultats numérique et valeurs expériementales obtenues par gammadensimétrie [32] et les coefficients d'absorption corrigés. 187

5.21 Rapport des flux diffusifs d'eau liquide, flux de vapeur et flux d'humidité totale pour la pâte de ciment CO-1,5%. 188

5.22 Rapport des flux diffusifs d'eau liquide, flux de vapeur et flux d'humidité totale pour la pâte de ciment CO-3%. 188

5.23 Schéma de l'expérience d'imbibition verticale d'une éprouvette de mortier. 189

5.24 Profils calculés de taux de saturation après 1 h, 24 h et 7 jours d'imbibition d'une éprouvette de mortier et profils expérimentaux obtenue par gammadensimétrie à mêmes échéances. 190

5.25 Profils de concentration en chlorures totaux mesurés et calculés à différentes échéance d'imbibition d'une éprouvette de mortier. 191

5.26 Comparaison de la profondeur de pénétration des ions chlorures avec celle de l'eau liquide lors d'imbibition d'une éprouvette de mortier. 192

5.27 Profils prédits de concentration en ions de la solution interstitielle après 7 jours d'imbibition d'une éprouvette de mortier (état hydrique initial HR=45%). 193

5.28 Profils prédits de concentration en ions de la solution interstitielle après 7 jours d'imbibition d'une éprouvette de mortier (état hydrique initial HR=100%). 193

5.29 Schéma de l'essai en "wick action". 194

5.30 Identification des perméabilités intrinsèques à l'eau liquide par comparasion des pertes de masse expérimentales et numériques lors d'un séchage : a) à 55% HR du mortier M1N ; b) à 4% HR du mortier M2N. 194

5.31 Profils de concentration en ions et de taux de saturation simulés à différentes échéances pour le mortier M1N. 196

5.32 Profils de taux de saturation à différentes échéances de l'essai de wick action pour le mortier M1N. 196

5.33 Facteur résistance à la diffusion aux gaz pour le mortier M1N. Estimations numériques à partir de différents modèles. 197

5.34 Profil de chlore total expérimental [15] et simulé à un an pour le mortier M1N. . . . 197

5.35 Profil de chlore total expérimental [15] et simulé à un an pour le mortier M2N. . . . 198

5.36 Cycle d'imbibition/séchage [33] 199

5.37 Calibration du coefficient de diffusion des ions chlorures sur le profil de concentration en chlorures totaux obtenu par un essai de diffusion. 200

5.38 Profils calculés de taux de saturation après 1, 4 et 9 cycles d'imbibition/séchage. . . 201

5.39 Profils calculés de concentration en ions après quelques cycles d'imbibition/séchage. 202

5.40 Simulation des profils de concentration en chlorures totaux après 1, 4, 9, 16 et 25 cycles d'imbibition/séchage. Confrontation avec les profils obtenus expérimentalement [33]. 203

5.41 Influence des cycles d'imbibition/séchage sur la pénétration des ions chlorures. . . . 204

5.42 Profils calculés de concentration en chlorures totaux après 50 jours d'exposition aux différentes sollicitations environnementales. 204

6.1 Transport des chlorures dans l'atmosphère 208

A.1 Discrétisation spatiale 1D par volume finis 222

C.1 Profils de concentration en chlore et la distribution du pontentiel électrique dans l'éprouvette calculés par des aprroches analytiques différentes ($\psi_o = 10$ V, $L = 0,02$ m, $C_{up} = 500$ mol.m^{-3}, $c_1 = 600$ mol.m^{-3}, $c_2 = 100$ mol.m^{-3}). 229

Liste des tableaux

2.1 Paramètres de calcul des cinétiques d'hydratation 22

2.2 Fraction des alcalins non sulfatés supposés présents dans les phases principales du clinker 27

2.3 Computed and measured alkali concentrations 28

2.4 Evaluation de constant d'équilibre du sel de Friedel à partir des concentrations des ions dans la solition 38

2.5 Constant d'équilibre des phases solides considées dans la simulation 38

3.1 Coefficients de diffusion ionique dans l'eau à 298 K 58

3.2 Volumes molaires des phases solides 65

3.3 Equations et données du modèle. L'indice a parcourt les 6 éléménts : Cl, Na, K, Ca, Al, Q. L'indice i parcourt les 7 ions : Cl^-, Na^+, K^+, Ca^{2+}, $Al(OH)_4^-$, H^+, OH^-. L'indice k parcourt les 3 solides : C_3A, CH, SF. Les fonctions P_k représentent les produits des artivités $P_k = \Pi_k a_i^{v_i^k}$ 66

3.4 Liste et nombre des inconnues 66

3.5 Les informations utilisées dans les simulations numériques 68

3.6 Conditions expérimentales d'essais et de simulations 68

3.7 Coefficients de diffusion effectifs pour différentes solution saline 72

3.8 Composition de la solution extérieure utilisé dans l'étude de l'influence de l'activité chimique sur le transport ionique dans le béton 80

3.9 Compositions de la solution interstitielle utilisées dans la simulation 84

3.10 Conditions utilisées dans les essais de migration réalisés au LCPC 85

3.11 Valeurs de la profondeur de pénétration des ions chlorures dans le béton déterminées par les différentes méthodes 90

3.12 Conditions aux limites et initiales utilisées dans la simulation des essais sorption-désorption sur le mortier M1-N 92

3.13 Propriétés des bétons 95

3.14 Conditions aux limites utilisées dans les simulations numériques 95

4.1 Paramètre du modèle de calcul des actiivités ioniques dans la solution ayant un électrolyte 122

4.2 Exemple de détermination de la relation pression capillaire-saturation pour le cas Co=20 g.L-1 128

4.3 Paramètres pour l'équation 4.2 à température ambiante 131
4.4 Volume molaire des espèces dans la solution 138
4.5 Propriétés physiques des matériaux de construction utilisés dans la simulation 153

5.1 Humidité relative interne et masse de chaque matériau au début des expériences . . 173
5.2 Concentration initale des ions dans la solution interstitielle des pâtes de ciment CO, CO-1,5% et CO-3% 173
5.3 Caractéristiques physico-chimiques de la pâte de ciment CO 174
5.4 Coefficients d'adsorption des espèces chimiques dans la solution interstitielle 176
5.5 Donnée d'entrée du modèle pour simuler les essais d'imbibition d'une éprovette de mortier 190
5.6 Caractéristiques physico-chimiques des mortiers étudiés 195

B.1 L'ordre de grandeur de η en fonction de l'échelle d'observation 225

Chapitre 1

Introduction générale

1.1 Contexte

Lors de la conception et de la construction d'un ouvrage d'art ou d'une structure du génie civil, un des aspects du cahier des charges est la durée d'utilisation de cet ouvrage, par exemple, le viaduc de Millau est prévu pour un service d'un siècle, le tunnel sous la Manche est dimensionné pour 120 ans et le pont Vasco de Gama à Lisbonne doit pouvoir tenir cent ans avant que la corrosion des armatures ne soit visible à la surface des piles. Il s'agit de pouvoir garantir, à partir de calculs prédictifs, l'intégrité du matériau composant l'ouvrage pendant cette durée de vie. Il s'agit aussi, par une conception et une mise en œuvre adéquates, de quantifier la durée de vie de l'ouvrage (d'où le recours à l'évaluation non destructive), de la restaurer ou de la prolonger. La prédiction (ou l'évaluation) de la durée de vie, que ce soit en phase de conception des ouvrages neufs ou en phase de maintenance des ouvrages existants, répond à des enjeux économiques et réglementaires forts, tant pour l'exploitation que pour la programmation des actions de maintenance ou de renouvellement. Les maîtres d'ouvrages ont donc le souci de connaître l'état du patrimoine existant afin de s'assurer de sa stabilité dans le temps. Faut-il laisser l'ouvrage en l'état, le réparer ou le détruire ? Les coûts de maintenance représentent actuellement 1% par an du coût de l'investissement global d'un ouvrage. Ils augmentent d'environ 8% par an (Source FNTP, France). Dans le cas d'une réparation, la question de sa pérennité se pose. Le travail de réparation est toujours difficile et coûteux. En l'absence de techniques fiables d'évaluation des structures, un gâchis économique énorme se poursuit en maintenance préventive 50% des réparations sont jugées inutiles (SAMCO Network Structural). A titre d'exemple, les examens soigneux réalisés sur un pont et d'autres structures (cf. figures 1.1 et 1.2) qui devaient être démolis et remplacés par de nouvelles constructions, ont montré assez clairement que, à cause de la corrosion, la durée de vie d'un structure était considérablement plus courte que celle prévue initialement.

Les structures en béton sont devenues de plus en plus minces et sont souvent exposées à des environnements agressifs (environnement marin ou environnements pollués des zones industrielles) ou à des conditions climatiques sévères (sels de déverglaçage répandus sur les routes). La durabilité du béton, armé ou non, dans de telles conditions, est devenue un sujet d'intérêt majeur et, par conséquent, un domaine de recherche largement exploré. C'est dans ce cadre que s'insère la présente étude.

D'ailleurs, en l'absence de sollicitations mécaniques à long terme (fatigue, fluage, abrasion, etc.) ou de réactions chimiques pathologiques de dégradation du béton (alcali-réaction, réaction sulfatique, etc.), c'est la corrosion des armatures qui est le problème majeur susceptible de réduire la durée de vie d'une structure en béton armé. 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 (pH $\approx$ 13) de la solution interstitielle contenue dans les pores



Figure 1.1: *Endommagement d'une structure causée par corrosion.*



Figure 1.2: *Colonnes ravagées par corrosion.*

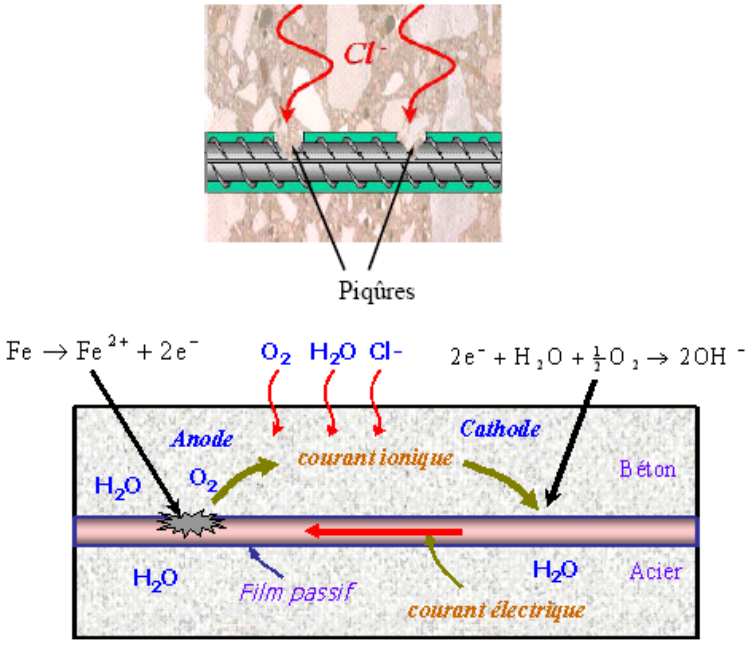


Figure 1.3: *Processus de corrosion dans le béton armé.*

du 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 les armatures. La carbonatation du béton par le dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère et la pénétration des ions chlorures (provenant de l'eau de mer, des embruns marins ou des sels de déverglaçage) sont les deux principales causes de ce phénomène.

Dans ce travail nous nous intéressons au cas particulier des ions chlorures. Comme nous l'avons vu précédemment, la pénétration de ces ions est à l'origine de la corrosion prématurée de l'armature et de l'écaillage des surfaces en béton. Ceux-ci provoquent des conséquences nuisibles sur les ouvrages, dont les coûts engendrés ne sont pas négligeables. Ainsi, une étude menée par le département des transports au Royaume-Uni conclut que 75% des ponts en béton armé sont affectés par la corrosion due aux ions chlorures. Ceci a engendré une augmentation de 200% des coûts de maintenance. Le bilan est aussi lourd aux Etats Unis d'Amérique. Sur les 560000 ponts existants, plus de 100000, soit 17%, sont affectés par ce phénomène de corrosion [34]. Il est à signaler que ces dégradations sont d'une tout autre ampleur dans les pays comme l'Europe du Nord. En France, on peut citer quelques exemples de coûts de réparation : pont de Noirmoutier : 5 millions francs par pile ; Cathédrale de Royan : 24 millions francs en deux tranches.

Bien que nos études n'aient porté que sur des points liés à la pénétration des ions chlorure, il nous paraît utile de décrire brièvement les mécanismes de corrosion des armatures du béton armé. Les ions chlorures peuvent provenir des constituants du béton : sable, gravier, ciment, eau de gâchage. Cependant, 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. Dans ce cas-là, les ions chlorures pénètrent dans le béton par diffusion ou par absorption capillaire sous l'effet de différents phénomènes tels que séchage, gel-dégel, etc.. Au cours du temps, ces chlorures diffusent dans la solution interstitielle du béton, atteignent les armatures. A une concentration suffisamment importante d'ions chlorures au niveau de l'armature [35], le film passivant qui protège l'armature est détruit. Cette concentration limite est d'autant plus importante que le pH de la

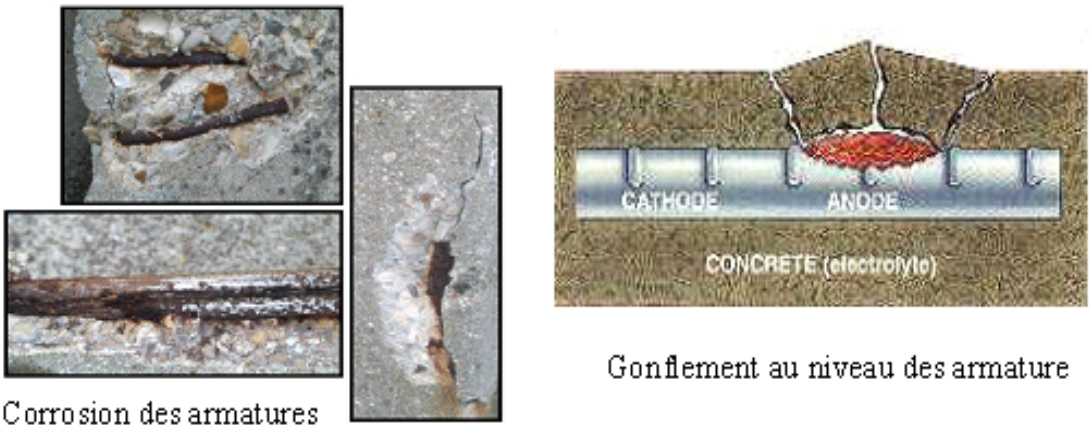


Figure 1.4: *Dégradation due à la corrosion des armatures.*

solution interstitielle est élevé. En outre, la destruction du film protecteur se produit localement sur les surfaces les plus sensibles. Ceci conduit à l'apparition de piqûres qui deviennent de petites anodes formant des piles électrochimiques (cf. figure 1.3) de corrosion actives avec un pH très bas, d'environ de 4 à 5. Les zones anodique et cathodique de ces piles sont reliées par l'intermédiaire de la solution interstitielle. Les ions ferreux Fe^{2+}, passent en solution à l'anode (perte de section à l'anode) alors que des électrons libres se déplacent jusqu'à la cathode (autre section de la barre d'acier). Les électrons se combinent avec de l'eau et de l'oxygène pour former des ions hydroxyle. Les hydroxyles et les ions ferreux se déplaçant dans l'électrolyte, se combinent pour former de l'hydroxyle ferrique, qui se transforme par la suite en rouille qui se dépose sur l'acier. La figure 1.3 présente schématiquement le mécanisme de la corrosion des aciers dans le béton en présence de chlorures [36].

La corrosion des barres d'acier a principalement deux effets (cf. figure 1.4). Le premier effet 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 9 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 une augmentation de la vitesse de corrosion [36]. 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.

1.2 Problématique générale et objectifs de la thèse

Dans la durée de vie d'une structure en béton armé, on peut distinguer deux périodes : une période d'initiation et une période de propagation (cf. figure 1.5). La durée de la première période est déterminée par la vitesse de neutralisation du béton d'enrobage ou la vitesse de pénétration de substances agressives telles que les ions chlorures. Lorsque la concentration en chlorures au niveau de la barre d'acier est suffisamment importante, la période de propagation commence, puis l'acier se corrode jusqu'à ce que la section des aciers soit inférieure à une valeur acceptable. On atteint alors la durée de vie de la structure ou la durée d'utilisation avant réparation.

La façon la plus simple et la plus efficace de prédire la durée de vie des ouvrages consiste à évaluer

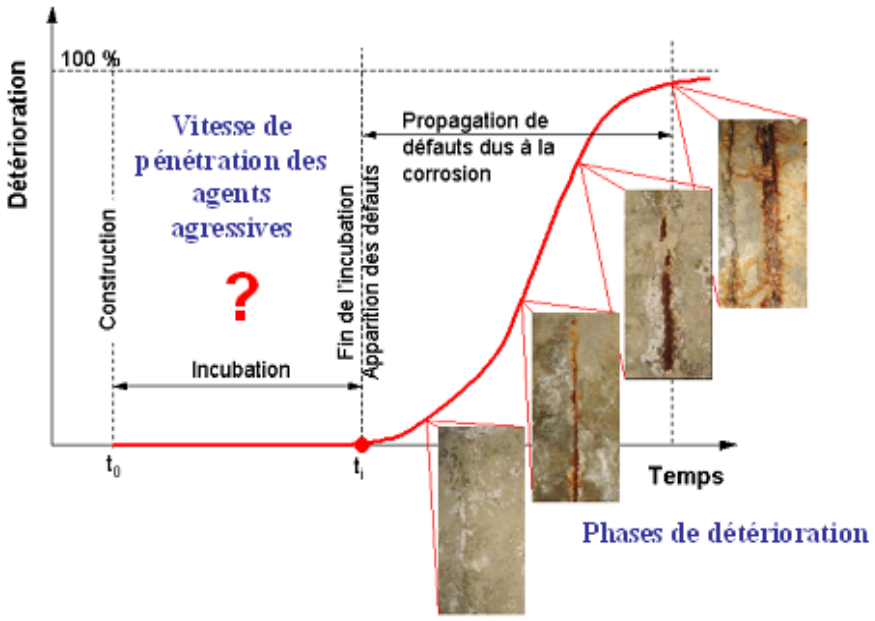


Figure 1.5: *Evolution du niveau de corrosion des armatures en fonction du temps.*

la phase d'initiation (ou d'incubation) de la corrosion. En ce qui concerne la corrosion induite par les ions chlorures, il s'agit de définir le temps nécessaire pour que le premier lit des armatures soit dépassivé par l'action de ces ions, d'optimiser l'enrobage pour éviter que les ions chlorures n'atteignent trop vite les armatures et de choisir un ciment résistant aux chlorures et une formulation assurant une faible perméabilité. Dans toutes ces problématiques, les mécanismes de transport des agents agressifs doivent être étudiés et modélisés. Ceux-ci dépendent des interactions entre les ions chlorures et la matrice cimentaire. La capacité de fixation des ions chlorures par les constituants de la matrice cimentaire est un facteur primordial dans les cinétiques de transport.

Bien que la pénétration des ions chlorures dans les matériaux à base de ciment ait été largement étudiée, il reste de nombreuses questions non élucidées. La modélisation de ce processus est rendue difficile du fait de certaines zones d'ombre qui persistent sur les mécanismes mis en jeu. En effet, la pénétration des chlorures est le résultat d'un grand nombre de processus. Dans un milieu saturé, le transfert est gouverné par la diffusion des ions sous l'effet du gradient de concentration et leur fixation chimique ou physique par les hydrates de la pâte de ciment. C'est le cas des structures immergées. Par contre, dans un milieu partiellement saturé ou soumis à des cycles d'humidification et de séchage tel que des parties des ouvrages exposés aux marées, embruns ou sels de déverglaçage, les ions chlorures sont susceptibles de migrer avec la phase liquide interstitielle par advection. Ce phénomène est d'autant plus important qu'il est rapide. En effet, une humidification d'un matériau sec par une solution saline durant une journée peut faire pénétrer des chlorures plus profondément que ne le feront plusieurs mois de diffusion en milieu saturé [15]. L'étude des transferts des ions en milieu non saturé passe donc inévitablement par l'étude des mouvements d'humidité ainsi que des éventuels couplages entre différents phénomènes de transferts et de changement de phases.

L'objectif de cette étude est donc de fournir une modélisation physico-chimique permettant de prédire, de manière fiable, la pénétration des ions chlorures dans le béton. Une étude consacrée aux phénomènes d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment hydratée a permis de mieux comprendre l'effet de la teneur en hydrates sur la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire. Nous allons essayer de modéliser les processus de transferts couplés ions chlorures/humidité dans les milieux poreux. Les paramètres d'entrée doivent être des indicateurs de durabilité simples

et pertinents.

La modélisation vise deux objectifs. D'une part, elle assiste l'ingénieur dans ses décisions pour la conception d'ouvrages dont la formulation et la mise en œuvre des matériaux doivent assurer des performances suffisantes de durabilité. D'autre part, le recours à la modélisation permet une meilleure compréhension du rôle et de l'importance de différents phénomènes mis en jeu. De fait, les formulations de béton sont qualifiées à ce jour à partir d'expériences pratiquées en laboratoire. Ces essais cherchent à mettre en évidence des processus complexes, couplés et présentant de nombreuses non-linéarités, associant à la fois des mécanismes physiques de transfert et des réactions chimiques. L'analyse directe des résultats de ces expériences est alors délicate et à ce titre l'utilisation des modèles proposés peut servir à découpler les phénomènes évoqués et à identifier des paramètres, qui, sont impossibles à caractériser directement à partir des expériences.

Par ailleurs, les modélisations numériques permettent également de limiter l'étendue des plans d'essais expérimentaux et de mieux comprendre les phénomènes de pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires de composition quelconque qui peuvent se produire dans un environnement chimiquement agressif.

1.3 Organisation générale de la thèse

Ce mémoire comporte deux parties : la première est liée aux modélisations de la pénétration des ions chlorures dans le béton saturé et la seconde est consacrée à l'étude du couplage entre les transferts de l'humidité et des ions. Ces deux parties sont découpées en quatre chapitres.

La première partie composée des chapitres 2 et 3, étudie les phénomènes de pénétration des ions chlorures dans le béton saturé. L'objectif est de valider un modèle et un code de calcul de transport des ions couplé aux interactions physico-chimiques entre les ions chlorures et la matrice cimentaire. Le chapitre 2 présente en détail les mécanismes de fixations des ions chlorures sur la matrice cimentaire. En particulier, nous présentons la mise en équation des phénomènes prépondérants ainsi que quelques approches, issues de la littérature, de modélisation de l'isotherme d'interaction chlorures-matrice cimentaire. L'objectif de ce chapitre est de mettre en place les outils qui seront nécessaires à la réalisation de notre étude. Le chapitre 3 définit l'approche retenue pour notre étude ainsi que la mise en équation de la modélisation. Les phénomènes de transport sont couplés aux phénomènes réactionnels, en mettant en équation les interactions entre les ions dans la solution interstitielle (en particulièrement les ions chlorures) et le squelette solide de la pâte de ciment. Le modèle a pour principale originalité de faire appel à une description suffisamment fine du processus de pénétration des ions chlorures. Les transferts ioniques sont écrits à échelle macroscopique. Les réactions chimiques (dissolution de la Portlandite, de C_3A et la précipitation du sel de Friedel) et l'adsorption physique sur les C-S-H sont décrites, quantifiées et intégrées dans les bilans de matière. Une calibration de cette modélisation à partir des résultats de l'essai d'immersion obtenus sur une pâte de ciment est réalisée. Les sorties du modèle sont confrontées avec les résultats expérimentaux issus de la littérature sur différents bétons. On ajoute une étude de sensibilité du modèle portant sur les incertitudes des paramètres d'entrée.

La seconde partie composée des chapitres 4 et 5, de ce travail de recherche est consacrée à la mise en place d'un modèle de transferts couplés humidité/ions chlorures et à l'intégration de ce modèle dans un outil numérique de prédiction. Dans le chapitre 4 sont étudiés les mécanismes de transport de la masse dans les milieux poreux non saturés. Nous étudions également l'effet de la présence du sel sur l'équilibre liquide/vapeur qui influence fortement la vitesse de séchage des matériaux. Le modèle est validé en comparant les simulations numériques aux résultats expérimentaux obtenus au scanneur de résonance magnétique nucléaire (RMN) sur différents matériaux de construction. Le chapitre 5, quant à lui, détaille le fonctionnement du code de calcul et mesure ses capacités de

prédiction de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires non saturés exposés à différents environnements (séchage, imbibition, cycle d'imbibition-séchage).

Nous terminons ce mémoire par le chapitre 6 qui rappelle les objectifs et le cadre de la modélisation, ainsi que les principaux résultats obtenus. Cette conclusion est complétée par des perspectives d'extension de ce travail, pour améliorer certaines approches ou compléter les résultats obtenus par des informations supplémentaires.

Chapitre 2

Modélisations des interactions physico-chimiques ions-matrice

Sommaire

2.1 Introduction 9
2.2 Etat des lieux sur la modélisation des interactions ion-matrice 11
2.2.1 Mécanismes d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté . 11
2.2.1.1 Formation de nouveaux produits à base de chlorure 11
2.2.1.2 Interaction entre les chlorures et les C-S-H 12
2.2.2 Facteurs influençant la capacité de fixation 14
2.2.2.1 Influence du rapport eau/liant 14
2.2.2.2 Influence du type de ciment 15
2.2.2.3 Influence de la composition de la solution interstitielle 15
2.2.3 Modélisations des interactions ions-matrice 18
2.3 Caractéristiques physico-chimiques du béton 20
2.3.1 Hydratation du ciment : teneurs en hydrates 20
2.3.1.1 Réactions d'hydratation des différentes phases du clinker 20
2.3.1.2 Calcul des teneurs en hydrates 22
2.3.1.3 Porosité capillaire et totale 24
2.3.2 Composition de la solution interstitielle 25
2.3.3 Aspect structural de la pâte de ciment hydraté 29
2.3.3.1 Silicates de calcium hydrates : C-S-H 29
2.3.3.2 Portlandite 31
2.3.3.3 Autres hydrates 32
2.3.4 Equilibre physico-chimique au sein de la structure poreuse du béton 32
2.3.4.1 Equilibres chimiques 32
2.3.4.2 Equilibre électrochimique 34
2.4 Description des mécanismes d'interaction physicochimique ions-matrice 35
2.4.1 Réactions chimiques 36
2.4.2 Adsorption physique des ions chlorures sur les C-S-H 39
2.5 Simulation des isothermes d'interaction 42
2.6 Conclusion 48

2.1 Introduction

L'étude du transport ionique dans les systèmes poreux fournit une interprétation et une caractérisation du déplacement des ions dans les matériaux cimentaires. Les transports des ions dans ces matériaux sont particulièrement influencés par les coefficients de diffusion de ces ions. Les hydrates du ciment ne sont pas inertes, ils interagissent avec les ions de la solution interstitielle par des réactions physico-chimiques. Des phénomènes d'interactions ions-matrice fixent ainsi une partie des ions. En conséquence, la fixation des ions par le matériau influence le transport ionique : une forte interaction avec le solide ralentit la pénétration ou la lixiviation. La fixation ionique intervient également dans la problématique du confinement des déchets nucléaires par des barrières en béton. Il est important d'éviter toute fuite des ions radioactifs vers les milieux naturels à travers les caissons en béton. L'optimisation du coefficient de diffusion et de la capacité de fixation des ions polluants agit dans ce sens.

Dans notre problématique, la durabilité des structures en béton armé est conditionnée par le transport d'espèces chimiques agressives dans le réseau poreux du matériau cimentaire et par le rôle des espèces chimiques vis à vis de la corrosion des armatures. A cet égard, la dégradation des bétons par les ions chlorures reste un sujet très important. Il convient donc de mieux connaître tous les mécanismes qui interviennent lors de la pénétration des ces ions dans le béton. Les ouvrages situés en zone maritime, ou soumis aux sels de déverglaçage sont particulièrement concernés par ce phénomène de dégradation. Toutefois, le mécanisme de transport dépend des interactions entre les ions chlorures et la matrice cimentaire. La capacité de fixation des ions chlorures par les constituants de la matrice cimentaire est un facteur primordial dans les cinétiques de transport [37]. En effet, en plus de pouvoir modifier la microstructure de la pâte de ciment, les chlorures chimiquement et physiquement liés retardent la diffusion des ions chlorures et diminuent la quantité de chlorures libres en solution. Il semble donc nécessaire d'étudier plus profondément les phénomènes d'interaction, dans la mesure où ils ont un effet direct sur les mécanismes de transport ionique dans le béton. La figure 2.1 représente, par exemple, des simulations numériques de la pénétration des ions chlorures dans le béton prenant en compte l'interaction ions-matrice ou non. Le résultat montre que les interactions ions-matrice jouent un rôle important dans le transfert des ions chlorures car celles-ci ont modifié significativement la vitesse de pénétration de ces ions dans le béton.

De plus, des normes visant à prévenir les problèmes de dégradation prématurée et de corrosion pour les ouvrages en béton exposés à des environnements agressifs, restreignent la concentration en chlorures dans les structures en béton armé. Cependant, ces normes basées sur les risques de corrosion sont fonction de la teneur en chlorures totaux dans le matériau, sans tenir compte de la capacité de rétention des chlorures par la pâte de ciment, fait que plusieurs travaux de recherche ont mis en évidence. En fait, les chlorures peuvent se présenter sous différents états dans la structure interne du béton, soit liés physiquement ou chimiquement à la pâte de ciment hydratée ou sous forme de chlorures libres dans la solution interstitielle des pores. Ce sont les ions libres qui sont les plus nocifs en ce qui concerne la corrosion des armatures. Malheureusement, le niveau de connaissances sur les mécanismes d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment ne permet pas encore de prévoir et de quantifier, de façon précise, la nature des liaisons entre les chlorures et les hydrates de la matrice cimentaire.

D'ailleurs, les modèles basés sur les lois de Fick sont de moins en moins utilisés pour modéliser la pénétration des ions chlorures dans le béton car ils sont une simplification trop approximative de la réalité. La nouvelle tendance pour la modélisation des transports ioniques dans les matériaux à base de ciment se concentre sur des approches multi-espèces. Récemment, des modèles de multi-espèces basés sur l'équation de Nernst-Planck ont été développés pour décrire le transfert ionique dans le béton armé [19, 38]. Ces modèles permettent de simuler le transport des ions dans le béton en tenant compte de l'interaction électronique entre les ions. Cependant, les interactions entre les ions et la matrice cimentaire ne sont pas encore entièrement considérées comme une partie de ces

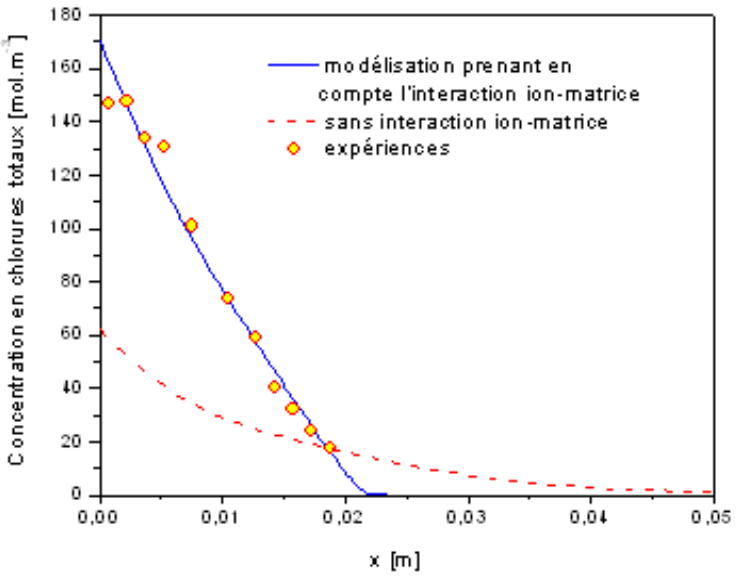


Figure 2.1: *Effet des interactions ion-matrice sur la pénétration des ions chlorures dans le béton [1]*

modèles. Ces interactions sont toujours modélisées par une isotherme d'interaction qui est une relation entre la quantité de chlorures fixés et celle en solution, mais cette isotherme ne donne pas d'indications sur les mécanismes de fixation ou ne considère pas l'influence d'autres espèces ioniques. La détermination de l'isotherme d'interaction est souvent réalisée avec du NaCl à une valeur du pH constante. En conséquence, l'effet des autres ions en solution comme OH^- et K^+ n'est pas considéré. Les résultats expérimentaux montrent, par exemple, que la fixation des chlorures est d'autant plus faible que le pH de la solution est élevé.

De plus, afin de prédire exactement la durée de vie d'un ouvrage en béton armé, il est très important de considérer la variation des compositions non seulement de la solution interstitielle mais encore des phases solides dues aux réactions chimiques. Par conséquent, des réactions chimiques devraient être considérées dans les modèles multi-espèces. En fait, dans un milieu réactif comme le béton, il existe toujours des interactions entre les espèces ioniques de la solution interstitielle et les phases solides de la matrice. Les ions peuvent réagir chimiquement avec les phases hydratées du ciment. Par exemple, la pénétration des ions chlorures peut conduire à la formation des chloroaluminates (ou sel de Friedel), alors que la pénétration des ions de sulfate est à la base de la formation de l'ettringite et du gypse. Les études réalisées sur des systèmes simples de ciment ont clairement prouvé que ces réactions chimiques sont multi-ioniques. Par exemple, en présence de SO_4^{2-}, la formation de l'ettringite implique également des ions Ca^{2+}, OH^- et $Al(OH)_4^-$. Ces trois derniers sont impliqués dans la formation des chloroaluminates. En outre, la formation de l'ettringite, du gypse et des chloroaluminates est influencée par la présence des alcalins Na^+ et K^+. Quelques études ont également indiqué que les phénomènes adsorbés de la surface (adsorption physique) peuvent avoir une influence significative sur le transport ionique. Ceci semble être particulièrement important pour les problèmes de pénétration de chlorures selon Beaudoin *et al.* [39].

Ce chapitre propose donc un résumé des connaissances sur les mécanismes d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment. On y fera également une brève revue de la documentation scientifique traitant de la capacité de fixation des chlorures par les matériaux cimentaires. On aborde ensuite les principales propriétés physico-chimiques du béton. Ces rappels sont l'occasion de présenter un modèle de l'hydratation du ciment Portland, ce qui permet d'estimer la teneur des hydrates dans le

béton et la composition de la solution interstitielle dans le but d'étudier l'effet de ces compositions sur la capacité de fixation des ions chlorures par la matrice cimentaire. Un des objectifs de cette étude est de définir un mécanisme d'interaction possible des ions chlorures avec les hydrates dans le béton, et de proposer, en fin du chapitre, une modélisation de leur comportement.

2.2 Etat des lieux sur la modélisation des interactions ion-matrice

Bien que l'estimation de la duré de vie d'un ouvrage en milieu agressif soit fonction de la présence de plusieurs agents agressifs dans la structure poreuse du béton, cette partie se limitera à l'étude des interactions entre les chlorures et les hydrates de la pâte de ciment. La section qui suit résume l'état des connaissances sur les mécanismes d'interaction entre les chlorures et les hydrates de la pâte de ciment.

2.2.1 Mécanismes d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté

Dans les matériaux cimentaires, les ions chlorures peuvent se combiner avec les composés hydratés du ciment. On peut alors distinguer deux types d'ions chlorures : les ions chlorures libres qui se rencontrent dans la solution aqueuse interstitielle et les ions chlorures liés chimiquement ou physiquement. Plusieurs chercheurs ont confirmé ces hypothèses, et ont même tenté de quantifier les différentes formes de chlorures liés [40]. Selon Ramachandran *et al.* [41], une partie des chlorures peuvent se lier chimiquement avec des produits anhydres n'ayant pas réagi lors du mûrissement pour former de nouveaux composés à base de chlorures. Ces chlorures forment principalement des chloroaluminates à partir de l'aluminate tricalcite C_3A. D'autres réactions sont possibles : en particulier les chlorures sont susceptibles de s'adsorber physiquement sur la paroi des C-S-H. Cette réaction est mal connue et très peu de données sont disponibles pour l'instant.

Dans les années $70-80$, plusieurs chercheurs ont mis en évidence la tendance des chlorures à réagir avec les constituants du ciment pour donner un complexe à base de chlorures aussi connu sous le nom de sel de Friedel. Les interactions entre les chlorures et les constituants du ciment ont d'abord été attribuées à la présence du C_3A dans le ciment. Par la suite, d'autres études ont déterminé que la capacité de fixation de la pâte de ciment dépendait de la teneur total en aluminates, soit du C_3A et du C_4AF. Plus récemment, des travaux de recherche [39, 41, 42] ont signalé la possibilité de liaisons entre les chlorures et les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Ce phénomène provient d'une substitution ionique dans la structure des gels. Beaudoin *et al.* [39] affirment également que plus de 40% des chlorures ajoutés lors du gâchage du béton sont adsorbés sous formes complexes dans les gels de C-S-H. A l'opposé, Lambert *et al.* [43] ont démontré que la quantité de chlorures fixés sur les amas de gel de C-S-H ne représentait qu'une très faible proportion des chlorures liés.

Les prochains paragraphes exposent différentes théories qui décrivent les mécanismes d'interactions entre les ions chlorure et les hydrates de la pâte de ciment.

2.2.1.1 Formation de nouveaux produits à base de chlorure

La plupart des études traitant la formation de nouveaux composés à base de chlorures identifient le C_3A du ciment comme principal constituant fondamental de ces réactions. Le C_3A réagit donc avec les chlorures pour former des monochloroaluminates de calcium hydraté ($3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$ ou sel de Friedel) ou des trichloroaluminate de calcium hydraté.($3CaO.Al_2O_3.3CaCl_2.32H_2O$). La formation de ces deux types de sels est toutefois grandement influencée par le pH de la solution. Par exemple, lorsque le pH diminue à cause de la carbonatation, la solubilité de sels de Friedel augmente et, par conséquent, la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle augmente [44].

La formation de ce composé va toutefois dépendre de la finesse du C_3A, de la teneur en gypse ($CaSO_4$) dans le ciment, et de la concentration en chlorures. La quantité de gypse est effectivement déterminante dans le mécanisme de formation de chloroaluminates (sel de Friedel), car les aluminates réagissent préférentiellement avec le gypse. Alors, seulement une fraction du C_3A et C_4AF seront disponibles pour réagir avec les chlorures [40]. La formation de sel de Friedel s'effectue normalement dans un ciment riche en C_3A. On peut cependant voir la formation d'un composé analogue au sel de Friedel dans un ciment pauvre en C_3A mais riche en C_4AF [45].

Les connaissances sur les mécanismes d'interactions sont très limitées et mènent à différentes interprétations du phénomène de formation de liaisons entre les chlorures et les hydrates de la pâte de ciment. Par exemple, selon Theissing *et al.* [45], la formation de sels de Friedel est due à la réaction chimique entre le C_3A du ciment n'ayant pas réagi avec le gypse lors du mûrissement et les ions chlorures. D'après Suryavanshi *et al.* [46], les sels de Friedel se forment selon deux mécanismes distincts : par adsorption ou par échange ionique. Dans le dernier cas, on explique la formation du nouveau composé à base de chlorures par un mécanisme d'échange entre un ion Cl^- de la solution interstitielle et un ion OH^- intercalé dans les feuillets d'AFm (C_4AH_{13} et ses dérivés). L'ion OH^- étant libre de se déplacer facilement, l'ion chlorure se substitue alors à l'ion OH^- dans les espaces interfeuillets assurant ainsi l'électroneutralité du système. Dans le cas de l'adsorption, les chlorures de la solution interstitielle se fixent à la structure de la phase d'AFm ($[Ca_2Al(OH^-)_6.2H_2O]^+$) pour rééquilibrer les charges du système qui ont été modifiées par le remplacement d'un ion calcium, Ca^{2+} par un ion aluminium, Al^{3+}. Ce mécanisme provoque la formation d'un sel de Friedel, mais provoque aussi un déséquilibre chimique dans la solution interstitielle à cause du départ de l'ion chlorure. Dans ce cas, un ion Na^+ quitte la solution interstitielle vers le réseau de gel de C-S-H pour assurer l'électroneutralité du système.

2.2.1.2 Interaction entre les chlorures et les C-S-H

Certains chercheurs [39, 47] prétendent qu'en plus de se lier chimiquement avec la phase alumineuse du béton, une quantité significative de chlorures se fixe au gel de C-S-H. Par exemple, Baroghel-Bouny [47] a montré que même avec des matériaux contenant très peu de C_3A et C_4AF, la proportion de chlorures fixés était assez importante. D'après ces chercheurs, ces ions peuvent être adsorbés physiquement à la surface des produits de l'hydratation s'il existe des sites d'adsorption positifs sur les hydrates chargés négativement. Ils peuvent également être incorporés dans la structure des amas de C-S-H, dans la mesure où les C-S-H se trouvent sous forme de feuillets où les ions chlorure pourraient être piégés [39].

Afin de séparer les deux types de fixation mettant en jeu les chlorures, les auteurs [48, 39, 2] ont tenté une étude sur des hydrates synthétisés à partir de constituants purs du ciment. La figure 2.2 présente les isothermes de fixation des chlorures et des sulfates, obtenues par Divet et Randriambololona [48] sur des C-S-H de synthèse. Ces auteurs notent l'influence importante de la charge de l'ion sur son affinité avec la surface des C-S-H. En ce qui concerne les chlorures, ils obtiennent une capacité maximale de fixation de 0,15 minimoles par g de C-S-H, ce qui correspond à 0,005 g de chlorures par g de C-S-H et est en accord avec les résultats de Tang [3]. Il paraît important de souligner ici que la fixation des chlorures sur divers C-S-H de synthèse a fait l'objet de plusieurs études [48, 39, 2]. Malheureusement, les méthodes synthétiques des C-S-H nécessitent une mise en œuvre très lourde pour une masse de produits obtenus de quelques grammes. De plus, le tracé de l'isotherme aux concentrations supérieures à 1 $g.L^{-1}$ présente des difficultés insurmontables.

D'après plusieurs auteurs [39, 49], la présence de charges en surface des C-S-H est à l'origine de la création d'une double couche électrique dans laquelle il existe un certain nombre de sites d'échanges. L'épaisseur de la double couche est fonction du type et de la concentration des ions en solution. Pour les matériaux cimentaires, la double couche a une épaisseur de quelques nanomètres. La concentration d'un ion dans la double couche est fonction de sa concentration en solution et

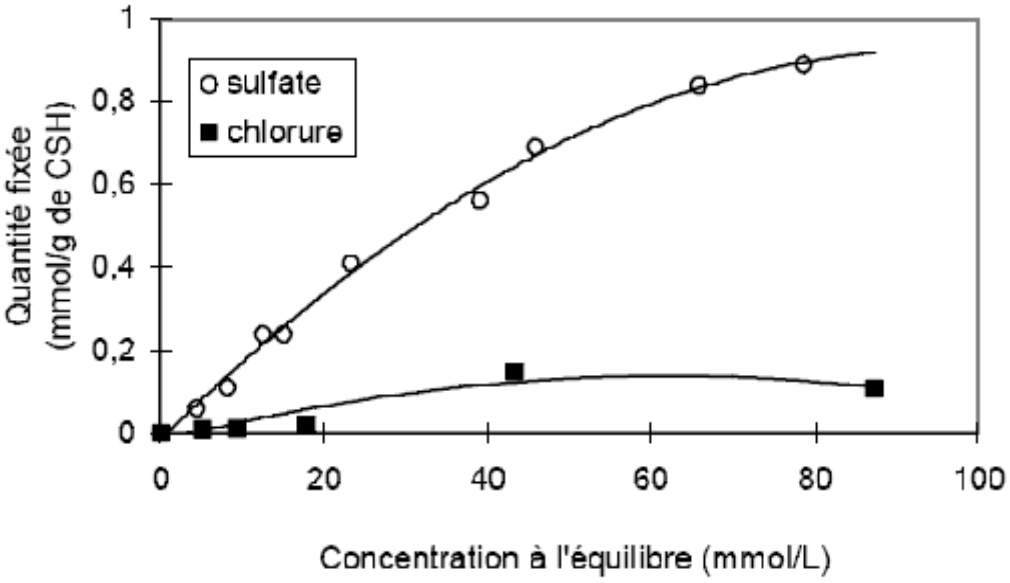


Figure 2.2: *Isotherme de fixation des chlorures et des sulfates sur des C-S-H de synthèse [2].*

de sa valence. Beaudouin *et al.* [39] ont réalisé une étude portant sur l'interaction du chlorure de calcium avec les C-S-H, qui les a conduit aux conclusions suivantes : les chlorures sont capables de se lier aux C-S-H et il existe deux types de fixations pour ces ions. Le premier type de fixation est instable dans l'alcool mais pas dans l'eau, le deuxième type est stable dans l'eau, les ions chlorures est donc étroitement liés au solide. La quantité de chlorures fortement liés ne dépend pas de la composition du matériau. En revanche, la quantité de chlorures insolubles dans l'alcool dépend à la fois du rapport H_2O/SiO_2, du rapport C/S et de la surface spécifique du matériau. En particulier, la quantité de chlorures fixés diminue lorsque le rapport C/S diminue [50]. Là encore, dans le cadre de notre étude, ce comportement des chlorures en fonction du rapport C/S peut être relié à l'état de surface des C-S-H, dont la charge est de plus en plus négative lorsque le C/S diminue, conduisant à une répulsion des anions.

Wowra et Setzer [49] ont, quant à eux, comparé l'adsorption des chlorures associés au sodium et au calcium. L'adsorption augmente sensiblement avec la concentration en chlorures à l'équilibre. Dans le cas du calcium, une capacité de rétention plus forte est à noter. Par ailleurs, dans le même cas, la présence concomitante de sulfates dans la solution tend à diminuer l'adsorption des chlorures, ce qui montre une compétition entre les deux anions pour un nombre de sites limités. Une étude pH-métrique a montré que la présence de NaCl n'influence pas le pH de la solution d'équilibre, qui reste constant quelle que soit la concentration en sel. En revanche, l'ajout de $CaCl_2$ tend à diminuer fortement le pH de la solution. L'interprétation proposée par les auteurs repose sur une réaction d'échange d'ions à la surface des C-S-H : $SiOH + Ca^{2+} \rightleftharpoons SiOCa^{+} + H^{+}$. Cette réaction conduit à une inversion de la charge de surface en présence de grande quantités d'ions calcium, et donc à une concentration plus élevée en contre-ions (chlorures) dans les couches de Stern ou de Gouy. Le sodium n'étant, quant à lui, pas susceptible d'inverser la charge à la surface des C-S-H, la quantité de chlorures adsorbés en présence de NaCl est plus faible.

Selon Ramachandran *et al.* [41], en considérant que le principal constituant des hydrates de la pâte de ciment est le silicate de calcium hydraté (C-S-H), la quantité de chlorures qui pénètre dans les espaces interfeuillets est d'environ 40%. Les ions se retrouvant dans ces endroits ne sont pas nécessairement liés fortement à la surface des hydrates, mais ils sont piégés d'une certaine façon. Ce mécanisme n'est malheureusement pas facilement quantifié.

Selon leurs récents travaux de recherche, Beaudoin *et al.* [39] estiment que la plupart des chlorures liés aux C-S-H se trouvent adsorbés sur les parois des hydrates. De plus, les résultats de leurs travaux ont démontré que les rapports Cao/SiO_2 et H_2O/SiO_2 avaient un effet sur la quantité de chlorures adsorbés. Cependant, ils ne notent aucune influence de ces rapports sur la quantité de chlorures liés chimiquement aux produits de l'hydratation sous forme de nouveaux composés.

Les travaux de Theissing *et al.* [51] effectués sur des phases pures ont effectivement démontré la capacité des phases de C_2S et de C_3S à lier des chlorures supportant ainsi l'hypothèse de Beaudoin *et al.* [39] voulant qu'une certaine quantité de chlorures soient fixés par adsorption aux parois de C-S-H.

Theissing *et al.* [51] et Blunk *et al.* [52] présument également que la proportion de chlorures liés chimiquement est beaucoup plus faible que celle des chlorures liés physiquement. Ils rapportent que, dans la plupart des cas, l'observation de chloroaluminates n'a été faite qu'en présence d'une concentration très élevée en $CaCl_2$.

D'après Suryavanshi *et al.* [46], les ions Al^{3+} et Fe^{3+} pourraient se substituer au Si^{4+} des C-S-H provoquant ainsi le départ de certains cations, par exemple le Na^+, Ca^{2+} et K^+, de la solution interstitielle vers le réseau de C-S-H pour rétablir l'électroneutralité du système. Ceci expliquerait le fait que plusieurs auteurs aient noté une diminution de la concentration en cations dans la solution interstitielle en présence de chlorures.

Enfin, selon Divet [48] l'adsorption des ions sur les C-S-H est un phénomène totalement réversible. Les isothermes d'adsorption et de désorption ne présentent pas de boucle d'hystérésis et les deux courbes se superposent parfaitement jusqu'à l'origine. Par conséquent, dans les bétons ayant subis un changement d'équilibre chimique, les ions peuvent être piégés sur les parois des C-S-H et être libérés dans la solution interstitielle du béton.

2.2.2 Facteurs influençant la capacité de fixation

Plusieurs études ont démontré que de nombreux facteurs pouvaient affecter les mécanismes de fixation des ions chlorures, comme par exemple, la nature du ciment [3, 40, 44, 51, 53, 54, 55, 56], l'âge du matériau [44, 57], la composition de la solution du milieu environnant [58, 59], etc. Les caractéristiques de la structure poreuse qui permettent au diffusant de pénétrer dans le matériau peuvent également influencer diverses interactions. Le type d'ions associés aux chlorures et la durée d'immersion sont aussi des facteurs susceptibles d'affecter les interactions. La prochaine section présente une brève revue bibliographique des travaux portant sur l'influence de certains facteurs sur les interactions entres les chlorures et la pâte de ciment hydratée.

Il est important de souligner que la plupart de ces travaux a été effectuée sur des mélanges dans lesquels une certaine quantité de sels de chlorures était introduite lors du gâchage afin de reproduire l'effet des accélérateurs de prise. Quelques chercheurs ont plutôt travaillé sur la capacité de fixation des chlorures des matériaux cimentaires immergés dans des solutions salines, afin de mieux reproduire le mécanisme de diffusion des chlorures observé sur, par exemple, des structures de béton immergées dans l'eau de mer. Les résultats observés sur ces deux types d'essais, tout en étant convergents, ne sont cependant pas tout à fait du même ordre de grandeur. Dans la plupart des publications traitant de ce sujet, on rapporte que la quantité de chlorures liés est plus grande lorsque le sel est ajouté lors du gâchage. Dehghanian et Locke [60] ont aussi rapporté que la concentration en chlorures totaux dans la matrice était dix fois moins importante dans un béton où les chlorures avaient diffusé, que dans un mélange où les chlorures avaient été ajoutés lors du malaxage.

2.2.2.1 Influence du rapport eau/liant

Certaines études menées avec des chlorures introduits lors du gâchage rapportent que la quantité de chlorures liés dans les mélanges de ciment Portland ordinaire augmente avec le rapport eau/liant

[44, 61]. Cette observation s'explique probablement par la porosité et la perméabilité d'un mélange qui augmentent avec le rapport eau/liant, procurant ainsi une plus grande accessibilité aux chlorures vers les particules de ciment non-hydraté C_3A. Cependant, selon Tang et Nilsson [3] et Delagrave *et al.* [62], le rapport eau/liant n'a aucun effet sur la capacité de fixation lorsque l'échantillon de béton est immergé dans une solution saline.

2.2.2.2 Influence du type de ciment

Les chercheurs ne s'entendent pas tous sur le rôle que peut jouer les constituants du ciment sur les mécanismes d'interactions. Certains affirment que l'addition du C_3A augmente la capacité de la matrice cimentaire à fixer des chlorures [56, 61], tandis que d'autres sont convaincus que la formation de nouveaux composés est fonction de la quantité totale d'aluminates dans le ciment (*i.e.* C_3A+C_4AF) [51].

Parmi les recherches concernant l'effet des aluminates du ciment sur la capacité de fixation, on note, entre autres, celles de Byfors [58] et Arya *et al.* [44], qui ont montré, à l'aide d'études comparatives sur des ciments Portland ordinaires et des ciments résistants aux sulfates, que la teneur en C_3A n'avait que très peu d'influence sur la capacité de fixation de la pâte de ciment hydraté. Rasheeduzzafar *et al.* [40] attribuent cette constatation à la réaction des C_3A avec la totalité des sulfates disponibles lors de l'hydratation. Ainsi, la majeure partie du C_3A a déjà réagi avec les sulfates et il ne reste presque plus de C_3A pour réagir avec les chlorures. D'un autre côté, toujours selon ces auteurs, les C_4AF réagissent à long terme pendant l'hydratation du ciment de manière comparative au C_3A, qui réagit très rapidement au début de l'hydratation. Dans ces conditions, les réactions entre le C_4AF et les chlorures se feront sur une plus grande période de temps.

Enfin, bien souvent les techniques d'analyse utilisées pour déterminer la composition des hydrates de la pâte de ciment ne permettent pas de faire la distinction entre les monochloroaluminates ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$) et les composés analogues, comme par exemple la chloroferrite ($C_3F.CaCl_2.10H_2O$) [45, 55]. Il est alors difficile de déterminer avec exactitude l'effet du C_3A et du C_4AF sur la capacité de fixation.

Francy [15] rapportait récemment un phénomène intéressant sur la capacité de fixation des C_3A. La quantité de chlorures liés aux hydrates formés par l'hydratation d'une pâte pure de C_3A décroît pour des concentrations en chlorures à l'équilibre supérieures à $0,425$ mol.L^{-1}.

D'autres recherches sur l'effet des ajouts cimentaires sur la capacité de rétention des chlorures ont permis de voir que d'autres constituants que les aluminates du ciment pouvaient affecter les interactions. Ils ont conclu que la nature de l'addition influence significativement la capacité de fixation des ions chlorures par différentes matrices cimentaires (cf. figure 2.3). Par exemple, la fumée de silice diminue significativement la capacité de fixation de la matrice cimentaire, car, selon Bérubé et Carles-Gibergues [63], elle diminue l'alcalinité de la solution interstitielle et entraîne une augmentation de la solubilité des chloroaluminates. D'autres part, on rapporte que les cendres volantes ont une très grande capacité de rétention des chlorures parce que les chlorures s'adsorbent à la surface des grains de cendre [55].

2.2.2.3 Influence de la composition de la solution interstitielle

La composition de la solution interstitielle des matériaux cimentaires est un facteur important dans le mécanisme d'interaction des ions chlorures avec la matrice cimentaire. Bayfors [58] et Xu [4] assurent qu'une concentration élevée en ions OH^- et en ions SO_4^{2-} dans la solution interstitielle peut réduire significativement la capacité de fixation des ions chlorures des pâtes de ciment hydraté (voir les figures 2.4 et 2.5) car les hydroxyles et les sulfates se lient plus facilement à la pâte de ciment hydratée que les chlorures (cf. figure 2.2). En effet, les ions sulfates réagissent plus facilement

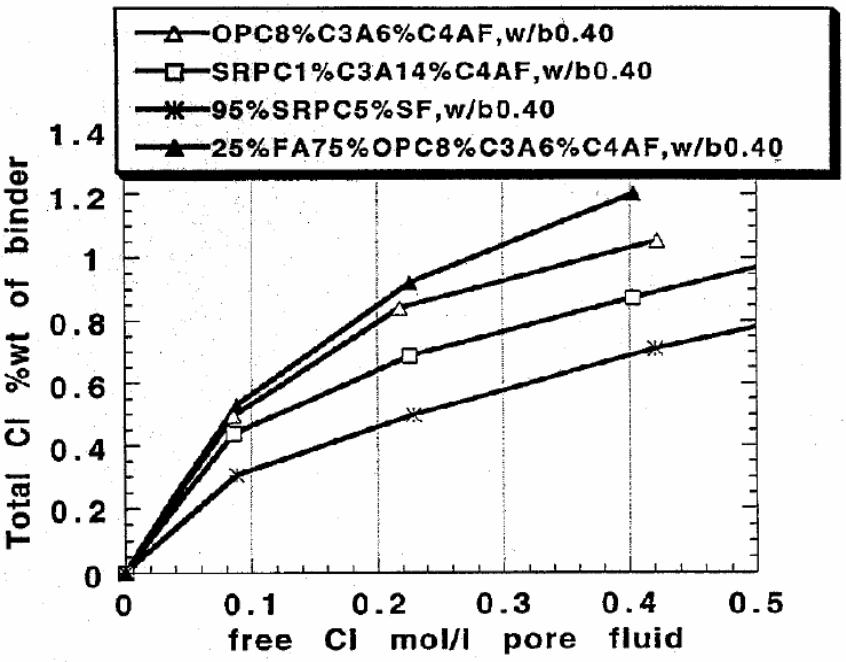


Figure 2.3: *Effet de la nature du ciment sur la capacité de fixation des ions chlorures d'après Tang and Nilsson [3]*

que les ions chlorures, avec le C_3A disponible en formant des sulfoaluminates, diminuant ainsi la capacité de fixation des chlorures. Ces résultats expliquent pourquoi les ciments à forte teneur en C_3A sont résistants aux milieux chlorés, mais peu à l'eau de mer, à cause de la présence des sulfates.

Certaines études [54] ont également démontré qu'une diminution de l'alcalinité de la solution interstitielle provoque une augmentation de la solubilité des sels de Friedel et ainsi une grande proportion de chlorures libres en solution. On retrouve plusieurs avis contradictoires sur ce sujet illustrant encore une fois la complexité du processus d'interaction.

De plus, différentes études montrent que les isothermes obtenus dépendent fortement de la nature de la solution mise en contact avec le matériau cimentaire [4, 44, 62, 64]. Ces études montrent que le pourcentage de chlorure liés est plus grand lorsque les chlorures proviennent du $CaCl_2$ que du NaCl (cf. figure 2.4). Autrement dit, les isothermes dépendent également du cation associé : les chlorures sont fixés en plus grande quantité avec du chlorure de calcium qu'avec du chlorure de sodium. Une des explications à ce phénomène est l'action du $CaCl_2$ qui diminue la solubilité de la portlandite et, par conséquent, le pH de la solution. Dans ces conditions, les ions OH^- offrent une moins grande compétition aux chlorures sur les sites d'adsorption à la surface des gels de C-S-H et dans la structure du C_4AH_{13} menant à la formation des sels de Friedel [46].

Comme on a pu le constater ici, les phénomènes d'interaction sont loin d'être totalement éclaircis et davantage de travaux de recherches sont nécessaires pour mieux comprendre ces mécanismes. Il est donc nécessaire d'étudier les phénomènes d'interaction entre les chlorures et les hydrates à partir des notions d'équilibre thermodynamique. Notre travail vise à étudier l'influence des paramètres et à évaluer la contribution de la matrice cimentaire à la capacité de fixation des ions chlorures en utilisant une telle approche.

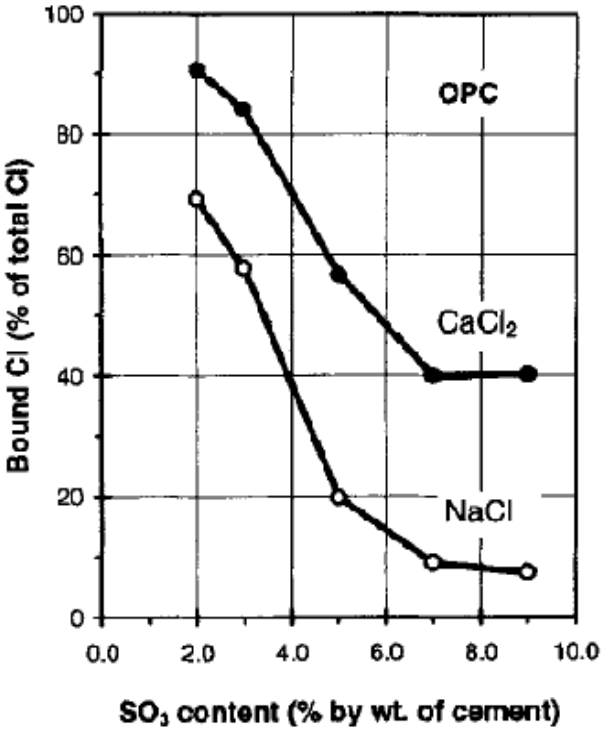


Figure 2.4: *Effet de la teneur en SO_4^{2-} de la solution interstitielle et de la nature du sel sur la fixation des ions chlorures [4].*

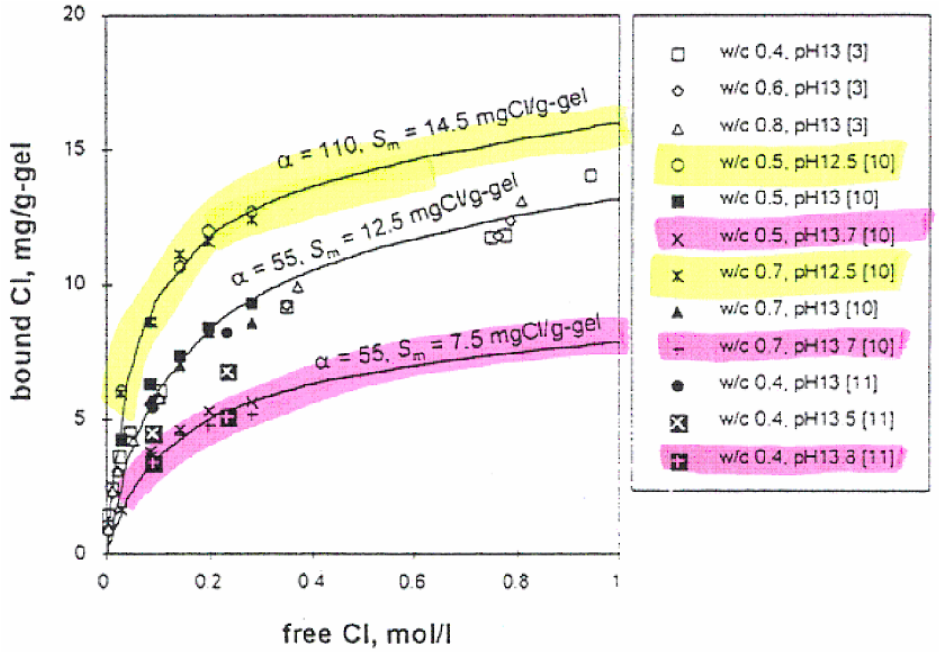


Figure 2.5: *Influence du pH sur l'isotherme d'interaction ion-matrice [3]*

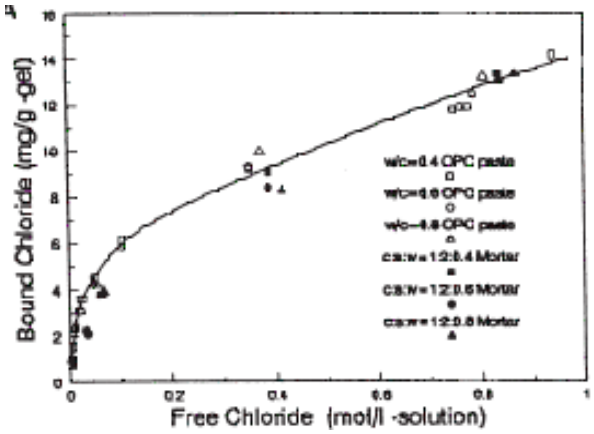


Figure 2.6: *Exemple d'isotherme d'interaction des chlorures [3]*

2.2.3 Modélisations des interactions ions-matrice

Les interactions sont habituellement décrites par un isotherme d'adsorption qui exprime la quantité d'ions chlorures fixés à l'équilibre sur le solide en fonction de la quantité d'ions chlorures en solution (voir la figure 2.6). Cette relation est établie dans des conditions précises, notamment de pH, de température et de force ionique. L'isotherme d'interaction traduit globalement les différents effets de substitutions ioniques dans la matrice, de réactions chimiques et d'échanges ioniques à la surface de C-S-H.

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

– L'isotherme linéaire : La concentration des ions chlorures fixés est considérée comme directement proportionnelle à la concentration dissoute à l'équilibre :

$$s_{\mathrm{Cl}} = K c_{\mathrm{Cl}} \tag{2.1}$$

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

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

– L'isotherme de Freundlich :

$$s_{\mathrm{Cl}} = \mu c_{\mathrm{Cl}}^{\gamma}$$

où μ et γ sont des coefficients empiriques.

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

– L'isotherme de Langmuir :

$$s_{\mathrm{Cl}} = \alpha \frac{c_{\mathrm{Cl}}}{1 + \beta c_{\mathrm{Cl}}}$$

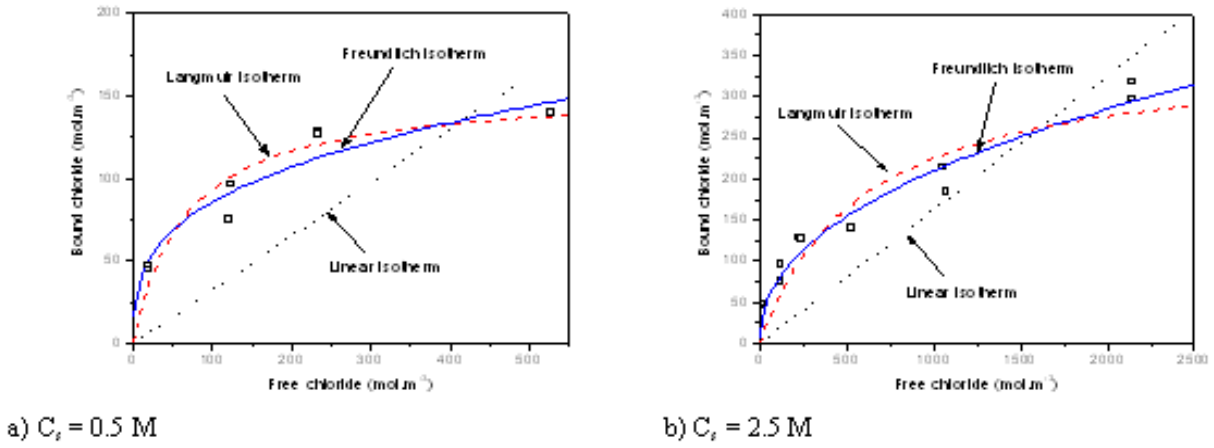


Figure 2.7: *Calibration de l'isotherme d'interaction par différentes formules empériques [5]*

où α et β sont des coefficients empiriques.

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

Ces relations ci-dessus sont utilisées en ajustant les paramètres empiriques de façon à obtenir la meilleure adéquation entre les isothermes expérimentales et l'expression mathématique retenue.

Bien que, plusieurs travaux expérimentaux aient montré que la relation entre la quantité de chlorures fixés et les chlorures libres dans la solution interstitielle est non linéaire [3, 15, 65], souvent, pour des raisons de simplifications [66], on suppose que cette relation est linéaire. Cependant, comme précisé par Nilsson *et al.* [67], une relation linéaire simplifie trop le mécanisme de fixation. En effet, une relation linéaire sous-estime la quantité de chlorures fixés aux faibles concentrations en chlorures, tandis qu'elle surestime la quantité de chlorures fixés aux concentrations en chlorures importantes comme illustrées dans la figure 2.7. Par ailleurs, Tang [3] indique que l'isotherme de Freundlich est plus adaptée à des concentrations en chlorures supérieures à 10 mol.m^{-3} et l'isotherme de Langmuir pour des concentrations inférieures à 50 mol.m^{-3}. Pour Bigas [18], l'isotherme de Freundlich semble plus adaptée à de basses concentrations en chlorures (< 560 mol.m^{-3}) et l'isotherme de Langmuir à de concentrations importantes (> 560 mol.m^{-3}). En réalité, avec un même matériau, le choix du type d'isotherme dépend du nombre de point expérimentaux que l'on considère pour ajuster la courbe (cf. figure 2.7).

De plus, les conditions physico-chimiques de détermination de l'isotherme d'interaction sont spécifiques et sa validité n'est plus assurée en dehors de ces conditions. Une seule courbe d'isotherme ne permet pas d'identifier le processus responsable de la fixation des ions chlorures : réactions chimiquement ou physiquement adsorbé. Néanmoins, la détermination d'une isotherme n'est pas pour autant inutile, elle pourra apporter des informations préliminaires voire complémentaires à mise en œuvre d'un modèle plus complexe.

Différentes études ont été menées pour établir et modéliser les isothermes d'adsorption des ions chlorures sur des matrices cimentaires. Cependant, la prédiction de l'isotherme d'interaction basée sur les formules empiriques n'est valable que pour une gamme limitée de matériaux ou de formulations. L'étude des interactions basée sur les modèles d'équilibre thermodynamique et associée à des essais expérimentaux semble être un bon outil de recherche dans le domaine de la quantification des interactions. C'est la voie que nous allons suivre dans la section 2.4 pour proposer une modélisation

de ces interactions. Mais avant cela, faisons le point sur les caractéristiques physico-chimiques du béton.

2.3 Caractéristiques physico-chimiques du béton

Bien que beaucoup de personnes se le représentent comme un solide banal et simple, le béton est en fait un matériau composite assez complexe du fait de ses constituants, comme le ciment, l'eau et les granulats, et de leurs dosages respectifs. Malgré cette complexité, sa durabilité et son économie en font un des matériaux de construction les plus largement utilisés au monde. On le constate d'ailleurs par la variété de ses applications dans les routes, trottoirs, les ponts, les bâtiments et les barrages, et même en sculpture. C'est aussi un matériau perméable dont la structure poreuse en général hétérogène peut évoluer dans le temps et se modifier de façon significative lorsque le matériau est placé dans un environnement agressif. L'analyse de la microstructure des ciments est nécessaire pour comprendre précisément ces matériaux et leurs comportements.

En effet, les bétons subissent des transformations physico-chimiques et structurales, comme les réactions d'hydratation des constituants du ciment qui conduisent aux processus de prise et de durcissement, et aussi des transformations tout au long de leur vie telles que le vieillissement (ou la maturation) du matériau. Pour mieux comprendre le comportement du béton soumis à divers types d'agressions selon l'environnement où il est utilisé, il paraît important de bien connaître les principales caractéristiques de la microstructure du béton qui pourront influencer sa durabilité, en particulier, sa résistance à la pénétration des ions chlorures, caractéristique traitée dans ce travail. Il est donc indispensable de bien comprendre tous les paramètres qui jouent un rôle dans le béton, pour pouvoir comprendre son comportement. Le but de cette partie est de donner des informations de base et une description qualitative du matériau objet de la thèse. Les paragraphes ci-dessous présentent, pour un ciment CEM I, dit Portland, différents aspects liés à sa microstructure ainsi que ses composants hydratés.

2.3.1 Hydratation du ciment : teneurs en hydrates

L'hydratation de la pâte, qui met en jeu de nombreuses réactions chimiques, est un phénomène complexe. Il peut être divisé en plusieurs étapes plus ou moins longues car l'hydratation de certains composés peut être rapide et celle d'autres composés peut durer des mois. De plus, les composés du clinker peuvent réagir de façon plus ou moins indépendante lors de ce phénomène et certains grains de ciment peuvent rester anhydres (c'est-à-dire sans présence d'eau). L'hydratation du ciment est caractérisée par une dissolution des solides anhydres suivie d'une précipitation de produits hydratés qui forment, avec le temps, une structure rigide mécaniquement stable.

Nous décrivons ici un modèle analytique d'hydratation pour des bétons à base de ciment Portland en fonction de la chimie du ciment et la formulation du béton [68]. Le modèle sert à calculer les teneurs massiques et volumiques en hydrates et anhydrates et ainsi à en déduire la porosité capillaire et la porosité totale. La modélisation est nécessaire pour décrire le comportement du béton sur des échelles de temps incompatibles avec l'expérimentation en laboratoire. Il faut donc décrire la séquence d'hydratation et d'agression chimique dans sa totalité. Idéalement, l'ensemble chimie et microstructure devrait être considéré.

2.3.1.1 Réactions d'hydratation des différentes phases du clinker

Le ciment Portland est un liant hydraulique, c'est-à-dire que sa prise et son durcissement ont lieu en combinaison avec l'eau. Les qualités liantes de la pâte de ciment sont donc dues à la réaction chimique entre le ciment et l'eau. Les mécanismes d'hydratation du ciment créent au sein du béton

un réseau poreux. De manière très schématique, l'hydratation d'un ciment Portland ordinaire CEM I est représentée approximativement par le système de réactions chimiques suivant [1] :

$$C\bar{S}H_{1/2}+1{,}5H \longrightarrow C\bar{S}H_2 \qquad (R_{C\bar{S}H_{1/2}})$$

Cette réaction est caractéristique de la recristallisation de l'hémihydrate $C\bar{S}H_{1/2}$ en gypse $C\bar{S}H_2$. Beltzung et Wittman [69] montrent que cette étape est quasiment instantanée par rapport à l'hydratation des autres phases du clinker. On suppose donc que l'hydratation de ces éléments ne débute que lorsque cette première étape est achevée.

Les silicates de calcium, C_3S et C_2S, s'hydratent pour former l'hydroxyde de calcium et les silicates de calcium hydratés, aussi appelés gel de tobermorite ou C-S-H.

$$C_3S+3H \longrightarrow 0{,}5C_3S_2H_3+1{,}5CH \qquad (R_{C_3S})$$

$$C_2S+2H \longrightarrow 0{,}5C_3S_2H_3+0{,}5CH \qquad (R_{C_2S})$$

La composition du gel de C-S-H peut être simplifiée sous la forme $C_3S_2H_3$ d'après Lea [70]. L'approximation d'un rapport C/S$= 1,5$ constant ne reflète évidemment pas toute la complexité du processus de formation des C-S-H dont le rapport C/S n'est pas homogène dans le matériau et varie en fonction du rapport E/C. Le rapport C/S moyen est effectivement d'autant plus élevé que le rapport E/C est faible [71].

Par ailleurs, les C_3A et C_4AF réagissent avec le gypse pour former de l'ettringite ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ou trisulfoaluminates ou AFt).

$$C_3A+3C\bar{S}H_2+26H \longrightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \qquad (R^{a}_{C_3A})$$

$$C_4AF+3C\bar{S}H_2+30H \longrightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32}+CH+FH_3 \qquad (R^{a}_{C_4AF})$$

Lorsque le gypse est entièrement consommé, l'éttringite se combine avec les C_3A et C_4AF encore disponibles pour former des monosulfoaluminates ($C_4A\bar{S}H_{12}$ ou AFm).

$$C_3A+0{,}5C_6A\bar{S}_3H_{32}+2H \longrightarrow 1{,}5C_4A\bar{S}H_{12} \qquad (R^{b}_{C_3A})$$

$$C_4AF+0{,}5C_6A\bar{S}_3H_{32}+6H \longrightarrow 1{,}5C_4A\bar{S}H_{12}+CH+FH_3 \qquad (R^{b}_{C_4AF})$$

Lorsque la réserve d'éttringite est épuisée, le C_3A et le C_4AF sont directement hydratés par l'eau pour donner des aluminates hydratés, un produit qui se présente sous forme de plaquettes hexagonales soudées pouvant rigidifier la pâte.

$$C_3A+6H \longrightarrow C_3AH_6 \qquad (R^{c}_{C_3A})$$

$$C_4AF+10H \longrightarrow C_3AH_6+CH+FH_3 \qquad (R^{c}_{C_4AF})$$

Chaque réaction chimique d'hydratation est caractérisée par un taux d'avancement $\dot{\xi}$ exprimé en moles par unité de temps et de volume de matériau frais après la gâchée (mol.L^{-1}.s^{-1}).

[1] Pour les cimentiers, on rappelle que C=CaO, S=SiO_2, A=Al_2O_3, F=F_2O_3, H=H_2O et $\bar{S}$=SO_3.

Tableau 2.1: *Paramètres de calcul des cinétiques d'hydratation*

Paramètres	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
λ_i [-]	2,65	3,10	3,81	2,41
$k_i \times 10^5$ [s^{-1}] à 20° C	1,17	0,16	1,00	2,46

2.3.1.2 Calcul des teneurs en hydrates

Papadakis *et al.* [72] et Thiery [73] ont supposé que la présence du gypse affecte peu la valeur des vitesses des réactions ($R^a_{C_3A}$), ($R^a_{C_4AF}$) et ($R^c_{C_3A}$) ou ($R^b_{C_3A}$), ($R^b_{C_4AF}$) et ($R^c_{C_4AF}$). Il est donc admis que :

$$\mathring{\xi}_{R^a_{C_3A}} = \mathring{\xi}_{R^b_{C_3A}} = \mathring{\xi}_{R^c_{C_3A}} = \mathring{\xi}_{C_3A} \text{ et } \mathring{\xi}_{R^a_{C_4AF}} = \mathring{\xi}_{R^b_{C_4AF}} = \mathring{\xi}_{R^c_{C_4AF}} = \mathring{\xi}_{C_4AF}$$

Les études décrivant la cinétique d'hydratation à long terme sont assez peu nombreuses dans la littérature. Brown *et al.* [74] soulignent d'ailleurs combien il est difficile de développer des modèles cinétiques, étant donné que peu de données sont disponibles pour de longues durées de cure. Ces modèles ne sont pas universels et n'excluent pas le recours à des expériences réelles pour les ajuster ou les valider.

Aussi, tout comme l'ont fait Rarrott et Killoh [75], nous avons choisi de décrire l'hydratation à long terme par une loi empirique. Les vitesses des différentes réactions peuvent être représentées par des lois en puissance. Pour la réaction d'hydration R_i du constituant i du clinker, nous écrivons :

$$\mathring{\xi}_i = -\frac{dN_i}{dt} = k_i \frac{[N_i]^{\lambda_i}}{[N_i^o]^{\lambda_i - 1}} \tag{2.2}$$

où k_i et λ_i sont des paramètres empiriques. N_i est le contenu molaire du constituant i donné par rapport au volume de matériau frais. N_i^o est le contenu molaire initial en i.

Les paramètres k_i et λ_i sont ajustés par Papadakis *et al.* [72] pour l'hydratation de matériaux à base de ciment Portland (à 20° C) (cf. tableau 2.1).

Le degré d'hydratation α_i du constituant i est défini par :

$$\alpha_i = 1 - \frac{N_i}{N_i^o} = 1 - [1 - k_i (1 - \lambda_i) t]^{\frac{1}{1-\lambda_i}} \tag{2.3}$$

L'évolution du degré d'hydratation du ciment en fonction du temps est calculée par l'équation suivante :

$$\alpha (t) = \sum \alpha_i \varphi_i \tag{2.4}$$

où φ_i est la fraction massique du constituant i (calculée suivant la méthode de Bogue).

Le contenu molaire initial des phases du clinker est donné par l'équation générale suivante :

$$N_i^o = \frac{\varphi_i \rho_C (1 - \phi_{air})}{M_i \left(1 + \frac{E}{C}\frac{\rho_C}{\rho_E} + \frac{G}{C}\frac{\rho_C}{\rho_G}\right)} \tag{2.5}$$

où M_i est la masse molaire du constituant i. E/C et G/C correspondent respectivement aux rapports massiques eau/ciment et granulats/ciment, déduits de la formulation du matériau. ρ_E,

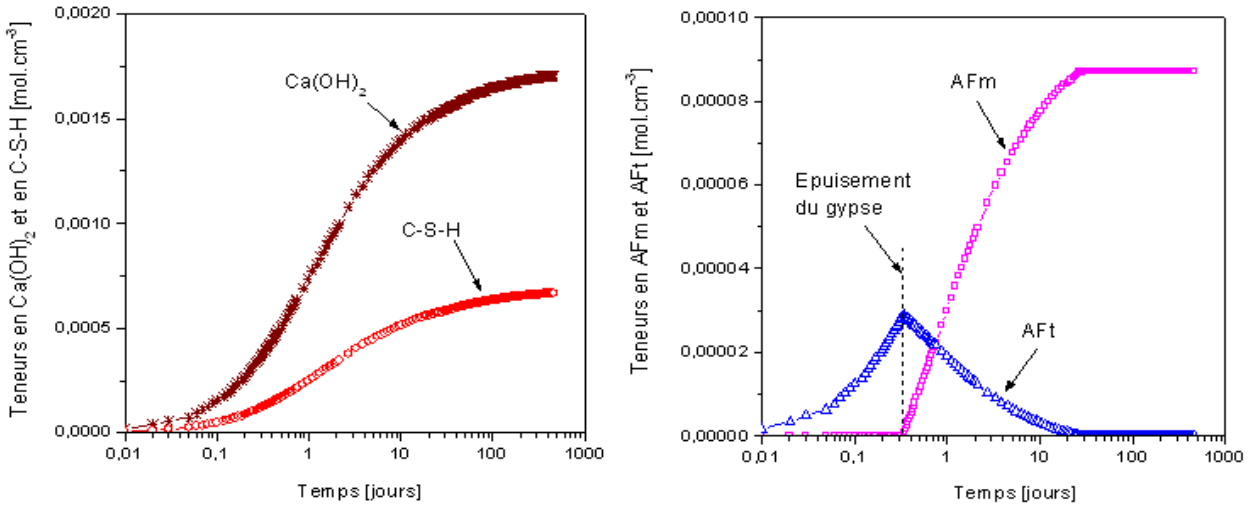


Figure 2.8: *Teneurs en $Ca(OH)_2$, C-S-H, AFt et AFm en fonction du temps pour le béton BO.*

ρ_C, ρ_G sont les masses volumiques de l'eau, du ciment et des granulats. Enfin, ϕ_{air} est la fraction volumique d'air mesurée lors de la gâchée avec un aéromètre.

Le contenu molaire initial en eau pour l'hydratation des phases du clinker a pour expression :

$$N^o_{H_2O} = \frac{E}{C}\frac{\rho_C\,(1-\phi_{air})}{M_{H_2O}\left(1+\frac{E}{C}\frac{\rho_C}{\rho_E}+\frac{G}{C}\frac{\rho_C}{\rho_G}\right)} - \frac{3}{2}N^o_{C\bar{S}H_{1/2}} \tag{2.6}$$

où M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau. La quantité réellement disponible pour l'hydratation du clinker est inférieure à celle initialement introduite lors de la gâchée. En effet, la recristallisation de $C\bar{S}H_{1/2}$ sous forme de gypse $C\bar{S}H_2$ consomme de l'eau. On doit donc appliquer une correction égale à $3/2N^o_{C\bar{S}H_{1/2}}$. De plus, le gel de C-S-H est poreux. Les pores de gel, sont en fait les espaces qui contiennent de l'eau adsorbée sur les surfaces entre les feuillets. Ils sont très petits (2 nm à 3 nm) et la porosité du gel de C-S-H représente environ 28% du volume total du gel. L'eau dans les pores du gel n'est pas "libre" car elle est fortement retenue sur les feuillets par des forces de surface et n'est pas réactif. La pâte de ciment s'hydrate donc uniquement aux dépens de l'eau de la porosité capillaire. Il faut tenir en compte la quantité d'eau absorbée par les C-S-H lorsqu'on calcule la quantité d'eau consommée physico-chimiquement dans le processus d'hydratation de ciment. Si la quantité d'eau introduite lors de la gâchée est trop faible alors il existe un temps pour lequel toute l'eau a été consommée par les réactions d'hydratation. On dit alors que le ciment est en excès.

A partir du modèle prédécrit, nous présentons un exemple de simulations numériques de l'hydratation de béton BO [6]. Le ciment utilisé est un CEM I 52,5 PM et l'hydratation a lieu autour de 20° C. Les compositions chimiques et minéralogiques potentielles du ciment sont données dans [6].

Le contenu molaire en CH, en C-S-H, en AFm, et en AFt du béton BO est représenté dans la figure 2.8 en fonction du temps. Les teneurs en éléments sulfatés (éttringite et monosulfoaluminates) sont faibles comparés au concentration en $Ca(OH)_2$ et C-S-H, ce qui permet généralement de les négliger par la suite dans la modélisation de la pénétration des ions chlorures dans le béton. Ce comportement est caractéristique du ciment utilisé CEM I PM à teneur en C_3A faible ($< 3\%$). Par contre, pour les ciments CEM I plus classiques, la teneur en C_3A peut dépasser 10%, dans ce cas, il convient de tenir en compte éventuellement le facteur limitant le piégeage du chlorure à la surface de C_3A dans la modélisation de la fixation des ions chlorures [17].

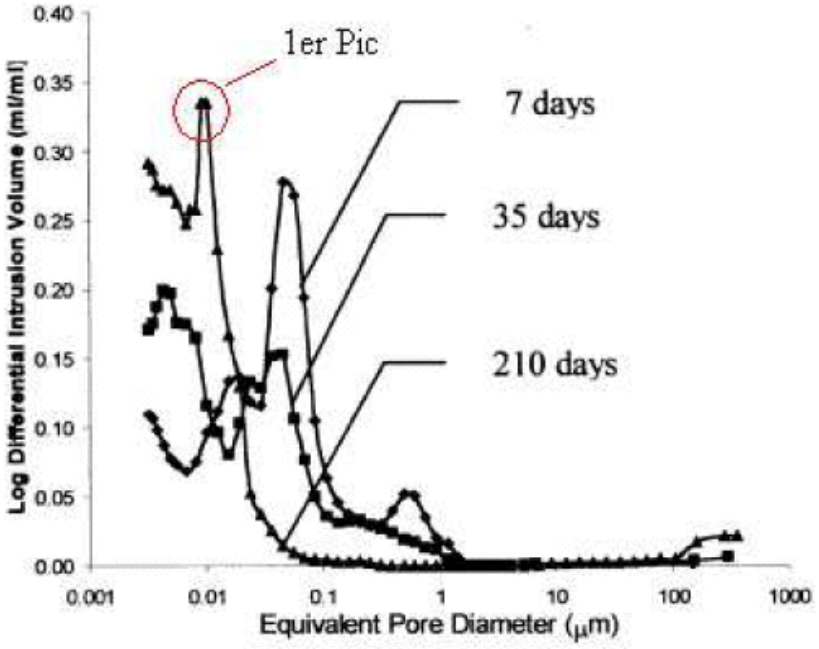


Figure 2.9: *Evolution de la courbe de distribution de la porosité en fonction du temps pour un pâte de ciment E/C= 0,45 tirée des travaux de Baroghel-Bouny [6].*

2.3.1.3 Porosité capillaire et totale

Le béton est un matériau composite caractérisé par une microstructure poreuse avec des pores de différentes tailles. La distribution des tailles de pores est continuellement modifiée pendant le processus d'hydratation. Elle est fonction du rapport E/C initial aussi bien que du degré d'hydratation. La structure poreuse et la distribution des pores au sein du béton jouent un rôle très important non seulement sur la résistance mécanique, mais aussi sur les phénomènes de transport et d'interaction avec le milieu extérieur. Cette interaction a lieu à travers les pores interconnectés. Le réseau poreux est aussi le récipient de l'eau liquide, de l'eau en forme de vapeur et de l'air sec. Pour ces raisons, la porosité (et sa distribution) devient un paramètre très important pour la caractérisation du béton. Suivant les matériaux cimentaires, la quantité et la distribution de la porosité peuvent varier dans le temps. Un diagramme de distribution de la porosité de pâte de même ciment mais à différentes échéances est présenté, par exemple, dans la figure 2.9. La figure 2.10 représente généralement l'échelle de taille des différents composants de la microstructure d'un béton.

En fait, l'hydratation du matériau s'accompagne d'une réduction de porosité par rapport à la porosité initiale du béton frais ϕ_o. Ce phénomène est dû au fait que le volume molaire des produits solides des réactions est supérieur à celui des réactifs solides. A ce stade, la porosité du béton frais ϕ_o a pour expression :

$$\phi_o = \phi_{air} + \frac{E}{C}\frac{\rho_C\,(1-\phi_{air})}{\rho_E\left(1+\frac{E}{C}\frac{\rho_C}{\rho_E}+\frac{G}{C}\frac{\rho_C}{\rho_G}\right)} \tag{2.7}$$

Grâce à ce modèle, il est possible de calculer l'évolution de la porosité capillaire ϕ et la densité massique ρ du matériau au cours de l'hydratation. Le résultat est présenté sur la figure 2.11 pour le béton BO. En réalité, on distingue deux types de pores : les pores capillaires définis par l'espace entre les particules et de diamètre moyen allant de 10^{-9} à 10^{-6} m et les pores de gel de diamètre

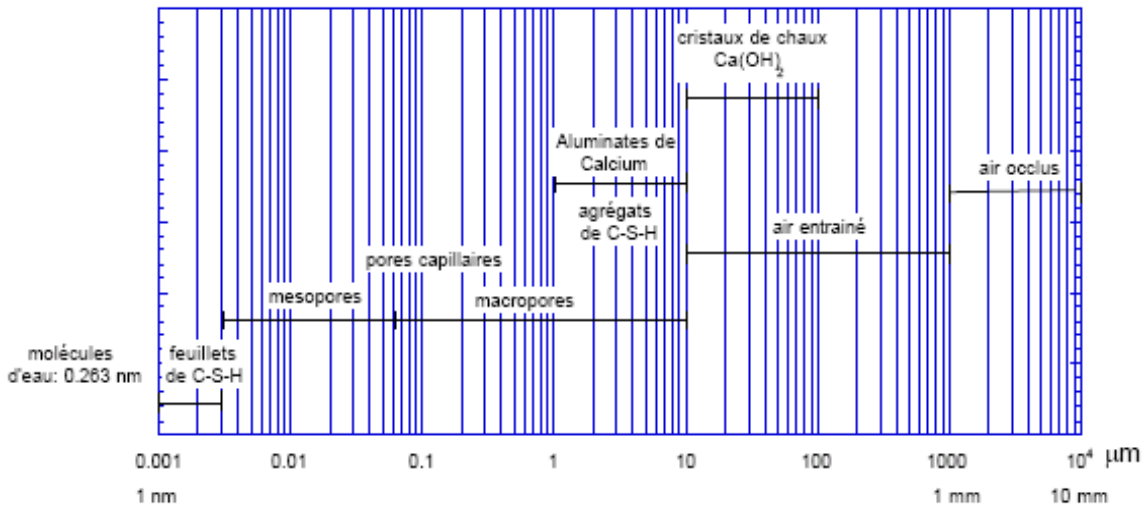


Figure 2.10: *Echelle des tailles des composants de la pâte de ciment durcie.*

10^{-10} m, propriété intrinsèque du gel de C-S-H (cf. figure 2.10). La porosité capillaire calculée correspond au volume initial rempli par l'eau auquel est soustrait le volume de solide crée au cours du processus d'hydratation. Pour calculer la porosité totale, il faut intégrer la porosité des gels[2] de C-S-H qui est en quantité proportionnelle à la masse de C-S-H formée.

2.3.2 Composition de la solution interstitielle

Le réseau poreux du béton résultant des processus d'hydratation est plus ou moins rempli par la phase liquide en fonction de la formulation du béton, de son âge et des conditions environnementales, le complément étant constitué par un mélange d'air et de vapeur d'eau. La phase liquide peut être définie comme une solution aqueuse dans laquelle se trouvent des ions dont la nature et la concentration vont dépendre des phases solides environnantes. La présence de ces ions peut avoir une influence sur l'humidité relative, sur le piégeage d'autres ions, etc.

La composition de la solution interstitielle est le résultat du passage en solution des composés anhydres du ciment lors de l'hydratation de celui-ci. Au cours de l'hydratation, la composition chimique de la solution interstitielle évolue. Cette évolution est à mettre en relation avec les espèces solides présentes, au contact direct avec la solution. De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer la composition de la phase liquide contenue dans les pores du béton. Une étude de l'évolution des espèces en solution d'une pâte de ciment de rapport $E/C = 0,5$ en fonction du temps a été proposée par P. Longuet [7]. Comme le montre la figure 2.12, on atteint très rapidement des valeurs élevés de concentrations en Ca^{2+}, SO_4^{2-}, K^+, Na^+ et OH^-. Puis les concentrations en Ca^{2+} et SO_4^{2-} chutent, et la solution devient essentiellement alcaline. L'augmentation de la concentration en sulfates après sept jours d'hydratation est à mettre en relation avec la mise en place d'un nouvel équilibre chimique liée à la formation de monosulfualuminate au détriment de l'ettringite. Les concentrations en Si et Al sont assez faibles en comparaison : $30 - 50$ μmol.L^{-1} pour Si et < 5 μmol.L^{-1} pour Al. D'après la plupart des études, la composition de la solution interstitielle pour une pâte de ciment hydratée n'évolue pratiquement plus après deux mois d'hydratation et se caractérise par une forte concentration en alcalins (de l'ordre de 100 à 300 mmol.L^{-1}), un pH très élevé ($13,5$ environ en présence d'alcalins) et une concentration en calcium assez faible (1 mmol.L^{-1}). Il est cependant très rare que l'on rencontre un environnement aussi basique dans le milieu naturel, et cette situation risque d'avoir d'importantes conséquences sur la durabilité de

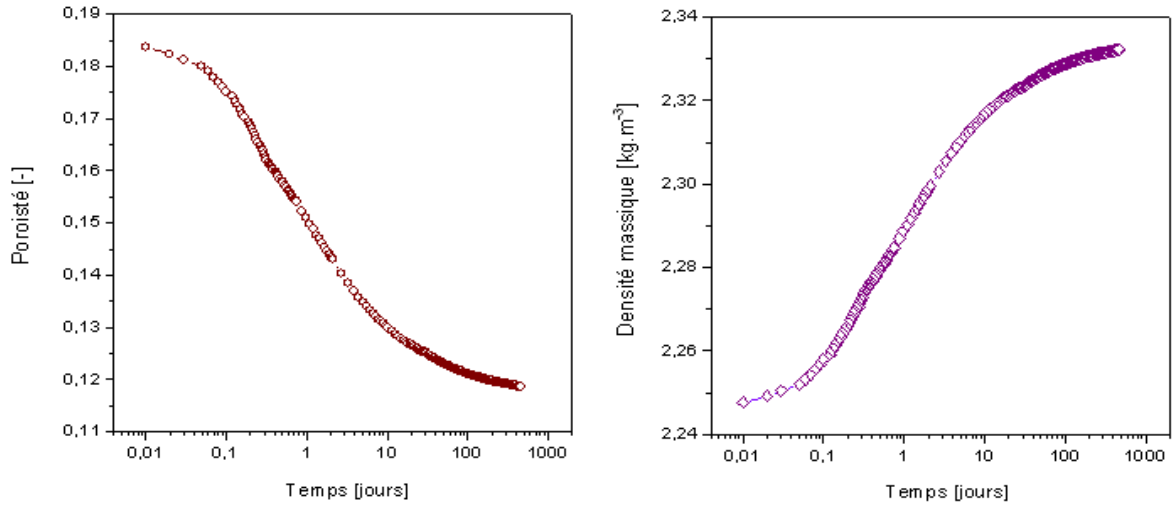


Figure 2.11: *Evolution de la porosité capillaire ϕ et le densité massique ρ en fonction du temps pour le béton BO.*

l'ouvrage.

Là encore, la composition de la solution interstitielle est influencée par plusieurs paramètres, comme le rapport E/C, la composition du ciment, et l'utilisation d'ajouts minéraux [76, 77].

Calcul de la concentration des alcalins dans la solution interstitielle :

Dans cette étude, la composition en solution interstitielle est déterminée par la méthode de Taylor [78]. Cette méthode a pris en compte la quantité des alcalins libérés du ciment ainsi que la quantité des alcalins absorbé par les C-S-H.

D'abord, les teneurs molaires totaux en Na^+ et en K^+ par m^3 de la solution interstitielle peuvent être calculées en fonction de leurs teneurs massiques dans le ciment. La concentration totale en $[Na^+]_T$ [mol.m^{-3}] est donnée par la formule suivante :

$$\left[\mathrm{Na}^+\right]_T = 2\frac{C}{\phi}\frac{\varphi_{Na_2O}}{M_{Na_2O}} \tag{2.8}$$

où φ_{Na_2O} représente la fraction massiques de Na_2O du ciment [g.g^{-1}], M_{Na_2O} est le masse molaire de Na_2O [g.mol^{-1}], ϕ est la porosité et C [kg.m^{-3}] est la masse de ciment par m^3 de béton déduits de la formulation du matériau.

En effet, les alcalins K^+ et Na^+ présents au départ dans le clinker sont : soit sous forme de sulfates (Na_2SO_4, K_2SO_4) ou soit en insertion dans les phases principales du clinker. La répartition entre ces deux formes dépend essentiellement du mode de fabrication du clinker et aussi du refroidissement. Le tableau 2.2 donne une répartition moyenne des alcalins dans les phases majeures du clinker [78]. Selon leur origine, sodium et potassium vont donc passer plus ou moins rapidement en solution. Dans la pratique, on peut considérer que les alcalins sous forme de sels de sulfates se dissolvent instantanément au début d'hydratation. Les alcalins insérés dans les phases clinker sont libérées au cours du processus d'hydratation. On suppose que la quantité de Na^+ libéré du clinker est linéairement proportionnelle au degré d'hydratation du clinker.

La concentration en Na libérée par un volume de la solution est la somme de Na libérée des sulfates et des clinkers :

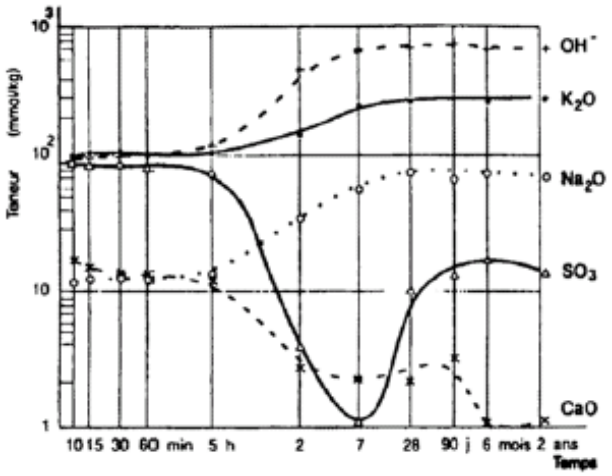


Figure 2.12: *Evolution des teneurs en ions dans la solution interstitielle au cours du temps pour une pâte de ciment CPA d'après P. Longuet et al. [7].*

Tableau 2.2: *Fraction des alcalins non sulfatés supposés présents dans les phases principales du clinker*

g_i	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Na_2O	$0,44$	$0,17$	$0,36$	$0,03$
K_2O	$0,29$	$0,41$	$0,27$	$0,03$

Tableau 2.3: *Computed and measured alkali concentrations*

Temps	α	ϕ	m_{CSH}	Na^+ concentration [mol.m^{-3}]				K^+ concentration [mol.m^{-3}]				Ref.
(Jours)		[%]	[g.cm^{-3}]	Tot.	Lib.	Cal.	Mes.	Total	Lib.	Cal.	Mes.	
0,25	0,22	48,85	0,091	181,11	89,29	83,25	50	466,44	302,72	282,76	270	
0,5	0,30	46,66	0,147	189,61	103,34	92,06	50	488,33	334,51	298,84	310	
1	0,40	44,6	0,220	198,37	121,13	101,58	50	510,89	373,18	314,23	330	OPC
2	0,51	42,52	0,300	208,07	141,80	111,18	60	535,88	417,72	329,24	340	[8]
3	0,57	41,4	0,346	213,70	153,97	116,14	70	550,38	443,88	336,93	350	
7	0,70	38,87	0,452	227,61	183,22	126,06	110	586,20	507,06	351,67	360	
14	0,78	37,21	0,520	237,76	203,76	131,84	130	612,35	551,73	360,25	380	
28	0,83	36,09	0,568	245,14	218,05	135,08	140	631,35	583,05	364,76	390	
14	0,79	41,19	0,599	122,74	105,98	67,62	51,61	431,15	390,95	251,77	246	C
90	0,91	38,81	0,719	130,26	122,64	71,20	51,61	458,23	439,67	258,02	273	[6]
12	0,79	32,4	0,695	156,03	134,73	73,36	64,14	548,88	497,01	273,81		CO
90	0,86	30,96	0,760	163,29	148,43	75,83	64,58	574,41	538,23	278,44		[6]

$$\left[Na^+\right]_{Libre} = f_{Na,sulfates}\left[Na^+\right]_T + (1 - f_{Na,sulfates})\left[Na^+\right]_T \left(\sum_i g_{Na,i}\alpha_i\varphi_i\right) \quad (2.9)$$

$$\left[K^+\right]_{Libre} = f_{K,sulfates}\left[K^+\right]_T + (1 - f_{K,sulfates})\left[K^+\right]_T \left(\sum_i g_{K,i}\alpha_i\varphi_i\right) \quad (2.10)$$

où $f_{Na,sulfates}$ et $f_{K,sulfates}$ sont les fractions de Na et K représentant sous forme de sulfates. Ses valeurs sont $f_{Na,sulfates} = 0,35$ et $f_{K,sulfates} = 0,55$ selon Pollitt *et al.* [79]. $g_{Na,i}$ et $g_{K,i}$ représentent les fractions de Na et K dans les phases principales du clinker (cf. tableau 2.2). α_i et φ_i est le degré d'hydratation et la fraction massique du constituant i.

Taylor [78] a trouvé que les alcalins sont absorbés par les produits hydratés du ciment tels que C-S-H et AFm et la quantité des alcalins absorbés est proportionnelle à leur concentration dans la solution et à la quantité des hydrates formés. Le rapport linéaire entre la quantité d'alcalins en solution et la quantité adsorbée par les produits d'hydratation a été confirmé par Hong et Glasser [80], qui ont étudié l'adsorption des alcalins (sodium et potassium) sur les C-S-H synthétisés. Ils ont déterminé le facteur de fixation, R_d, défini par le rapport entre la concentration en sodium ou en potassium absorbés sur les C-S-H et leur concentration dans la solution interstitielle. Les auteurs montrent que la valeur de R_d est indépendant de la concentration des alcalins dans la solution interstitielle, mais dépend fortement du rapport de Ca/Si de C-S-H. La concentration en alcalins réelles dans la solution interstitielle est alors calculée par la formule suivante :

$$\left[Na^+\right] = \frac{\phi\left[Na^+\right]_{Libre}}{\phi + m_{CSH}R_{d,Na}} \text{ et } \left[K^+\right] = \frac{\phi\left[K^+\right]_{Libre}}{\phi + m_{CSH}R_{d,K}} \quad (2.11)$$

où R_d [cm^3.g^{-1}CSH] est le facteur de fixation. Dans cette étude, la valeur de R_d est pris respectivement égale à $0,4$ et $0,38$ pour Na^+ et K^+ [80]. Pour des bétons contenant de la fumée de silice, une valeur R_d de $0,7$ a été choisie pour Na^+ et K^+ [81]. m_{CSH} (g.cm^{-3}-béton) est la teneur en C-S-H dans le béton, déduit du modèle d'hydratation du ciment décrit dans la section précédente.

Les concentrations en alcalins calculées sont comparées aux expériences rapportées dans Larbi *et al.* [8] et Baroghel-Bouny [6]. Les résultats d'expériences sont obtenus sur des pâtes de ciment. Plus d'information sur la composition chimique du ciment utilisé peut être trouvée dans les références [6, 8]. Les extractions de la phase liquide interstitielle ont été réalisées à différents échéances par

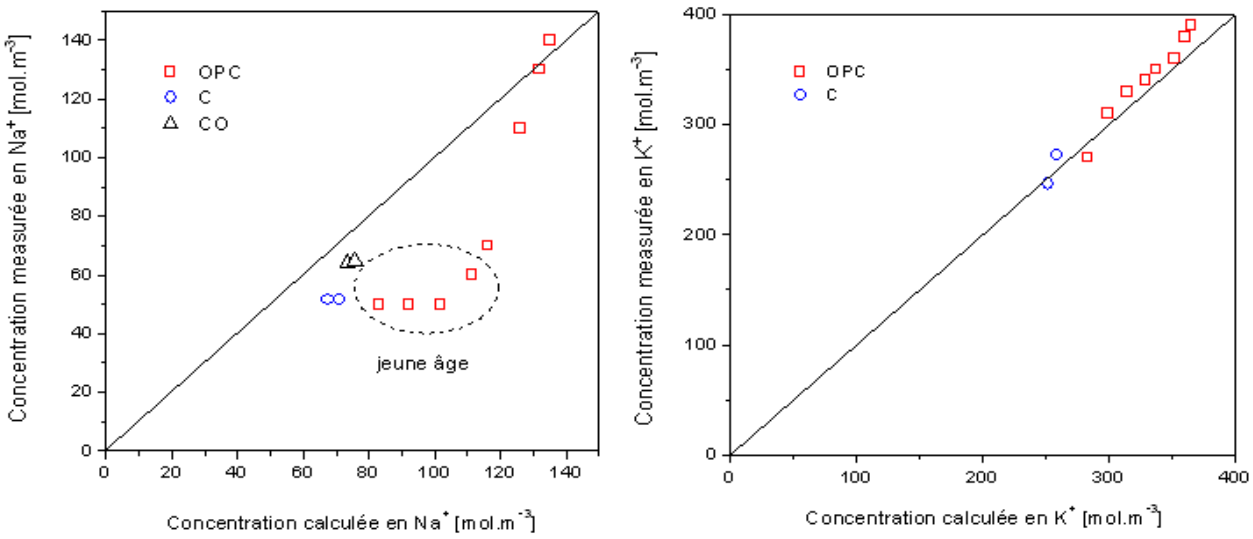


Figure 2.13: *Concentration en alcalins prédite numériquement et celle mesurée expérimentalement (OPC : [8] ; C et CO [6]).*

pression d'un piston étanche sur des éprouvettes cylindriques. Puis, les concentrations en Na^+ et K^+ dans la solution extraite ont été déterminées par la méthode spectrométrique (cf. tableau 2.3). Les concentrations en alcalins calculées par la méthode proposée sont présentées dans le tableau 2.3 (où α, ϕ, m_{CSH} sont calculés par le modèle d'hydratation du ciment). La figure 2.13 donne la concentration en alcalins prédite par le modèle et celle mesurée. On note une bonne concordance entre le calcul et les expériences. Cette cohérence est très bonne après 7 jours d'hydratation. Les écarts entre les valeurs mesurées et calculées peuvent être expliqués par l'absence de l'équilibre au très jeune âge.

2.3.3 Aspect structural de la pâte de ciment hydraté

La pâte de ciment représente 25 à 40% du volume total du béton. La plupart des propriétés du béton durci sont directement liées aux caractéristiques de la pâte de ciment. Alors, pour mieux comprendre les propriétés du béton, il est important de comprendre la structure de base de la pâte de ciment hydraté. De plus, la connaissance de la structure interne de la pâte de ciment durcie permet d'identifier les phénomènes physique et chimique à l'origine du comportement mécanique du béton. La microstructure de la pâte de ciment est déterminée par l'ensemble des processus physiques et chimiques.

Pendant l'hydratation, les principaux hydrates formés sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H), la porlandite (CH), l'éttringite (AFt) et le monosulfoaluminate (AFm). La composition chimique et la morphologique de certains hydrates restent, encore aujourd'hui, mal connues surtout en raison de l'absence de techniques expérimentales permettant de caractériser certains hydrates de très petite taille comme les C-S-H.

2.3.3.1 Silicates de calcium hydrates : C-S-H

Les silicates de calcium hydratés (désigné par C-S-H), issus de l'hydratation des phases alite et bélite, représentent en volume 50 à 60% des hydrates formés dans un ciment Portland.

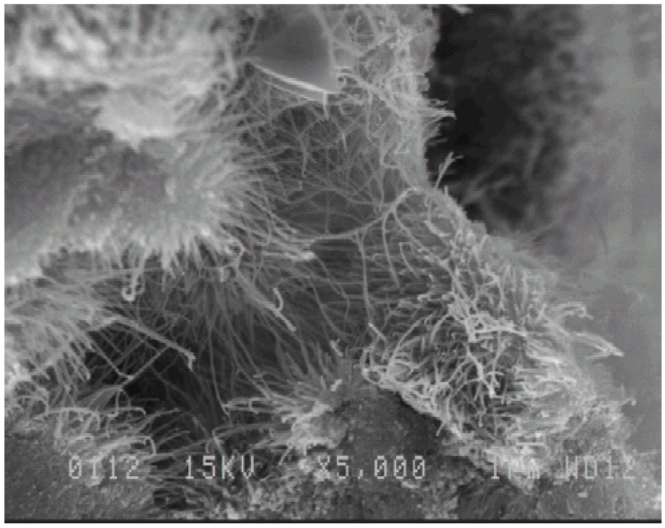


Figure 2.14: *Vue au microscopique électronique à balayage de structures des C-S-H dans une pâte de ciment hydraté, d'après Regourd et al. [9]*

Dans l'étude des C-S-H, il a été rapidement reconnu que ceux-ci ont une structure proche des argiles, c'est-à-dire une structure lamellaire constituée de feuillets (cf. figure 2.14). La structure des C-S-H est assez complexe. Son étude à l'échelle nanométrique peut expliquer le comportement physico-chimique des C-S-H et en particulier sa stœchiométrie variable.

Plusieurs modèles de microstructures ont été proposés. Deux modèles principaux sont celui de Powers et Brownyard [10] et celui de Feldman et Sereda [11]. Powers et Brownyard ont tout d'abord proposé de modéliser la pâte de ciment durcie par des particules constituées de deux à trois feuillets élémentaires enroulés sur eux-mêmes. La cohésion entre les particules est assurée par l'eau adsorbée et en certains points, par des ponts ioniques (figure 2.15) [82]. Les C-S-H sont ainsi un arrangement désordonné de particules liées ensemble par les forces de surface. Les pores sont supposés cylindriques selon le modèle de Powers. L'eau peut pénétrer dans les espaces entre les particules et peut se mouvoir réversiblement à l'intérieur et en dehors de ces espaces. D'autre part, l'eau située entre les feuillets peut être expulsée irréversiblement par un séchage important. La principale critique de ce modèle est l'impossibilité d'expliquer la réversibilité du séchage ou du fluage et l'influence de la teneur en eau sur la résistance ou sur le module élastique de la pâte de ciment. En effet, l'eau des espaces interfoliaires est supposée liée fortement aux feuillets de C-S-H et ne peut être enlevée qu'à une humidité relative faible. Cette perte d'eau est alors irréversible.

Feldman et Sereda [11] remettent en cause le modèle de Powers et Brownyard quant aux pores de gel. Ils considèrent un assemblage aléatoire de feuillets de C-S-H (figure 2.16). L'espace entre les feuillets est alors variable et dépend des pressions exercées sur le système. Les feuillets peuvent avoir un mouvement relatif réversible. Contrairement à Powers, ils considèrent que l'eau peut aller et venir réversiblement dans les espaces interfeuillets. Les liens entre les feuillets peuvent être considérés comme des contacts solide-solide, des liens intermédiaires entre les forces de van der Waals et les liaisons covalentes. Un séchage va créer des liens solide-solide qu'un mouillage va faire disparaître en partie. Ce modèle présenté par Feldman et Sereda est apparu comme étant le modèle le plus élaboré. Il permet de rendre compte de différents comportements macroscopiques du matériau comme, par exemple, les variations de longueur d'une pâte de ciment hydratée au cours de plusieurs cycles de mouillage-séchage.

Des études récentes de Faucon *et al.* [12] par résonance magnétique nucléaire permettent d'avoir une idée plus fine de la structure des C-S-H (figure 2.17). Le gel C-S-H est formé d'un empilement

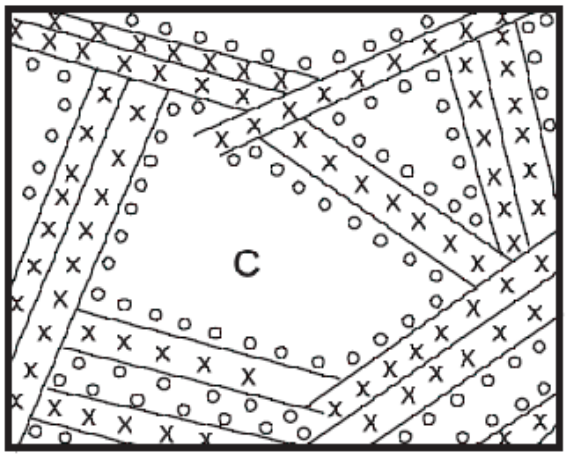


Figure 2.15: *Modèles de del de C-S-H : Modèle de Powers et Brunauer [10]*

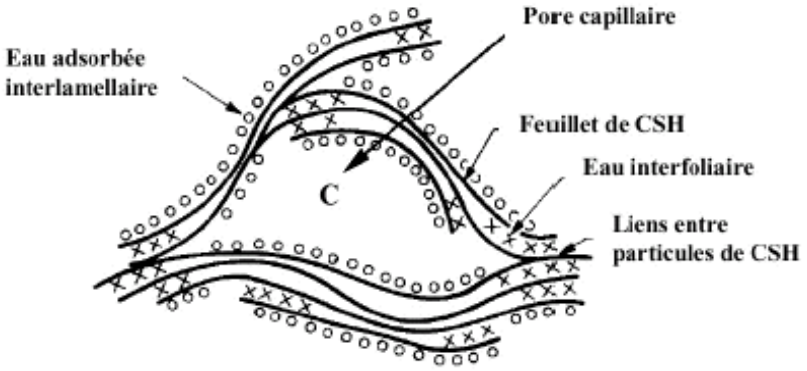


Figure 2.16: *Structure de la pâte de ciment durcie selon Feldman et Sereda [11]*

de deux chaînes infinies de tétraèdres de silicium encadrant un plan octaédrique d'ions calcium. La distance interfeuillets est variable selon la teneur en eau. De par leur grande surface spécifique (d'environ 700 $m^2.g^{-1}$), conséquence de la structure en feuillet, les C-S-H sont susceptibles de fixer d'autres espèces que la silice. Par exemple, des ions aluminium peuvent se substituer au silicium dans les tétraèdres pontants, ce qui a été observé par RMN [12] pour des matériaux lixiviés. Dans les espaces interlamellaires, l'aluminium peut aussi se substituer au calcium lorsque le rapport C/S est supérieur à 1. De même, lors de l'attaque des ions chlorures, ces derniers peuvent se fixer sur les C-S-H.

2.3.3.2 Portlandite

La portlandite occupe de 20 à 25% du volume solide de la pâte de ciment complètement hydratée. Elle a une morphologie hexagonale prismatique (la morphologie est très variable en fonction des paramètres de composition du béton). Elle se forme par précipitation dans l'espace poreux de la pâte de ciment. Au cours de l'hydratation, les cristaux de portlandite croissent, rejoignent les gains de ciment recouverts de gel de C-S-H et forment ainsi des ponts d'hydrates (figure 2.18). Dans la

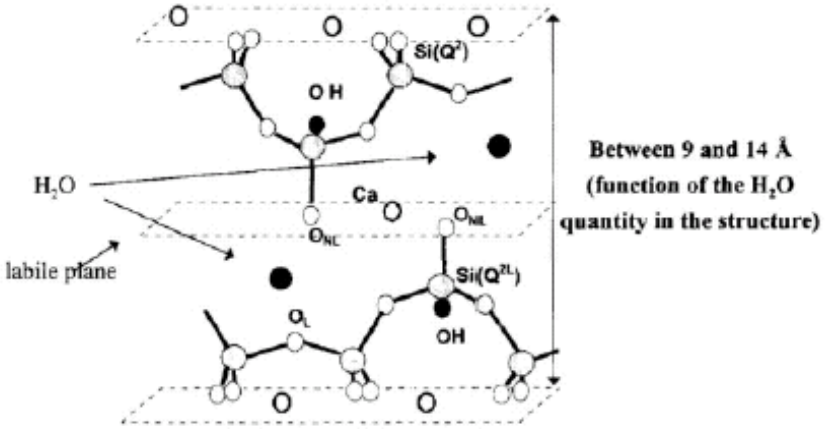


Figure 2.17: *Structure des feuillets de CSH selon Faucon et al. [12]*

pâte de ciment hydratée, elle devient instable (lixiviation) lorsque le pH devient inférieur à environ 12, 5. Elle participe peu au développement de la résistance du béton.

2.3.3.3 Autres hydrates

Les principales phases produites par les aluminates sont les AFt (ettringite) et AFm (monosulfoaluminate), qui, ont une structure essentiellement cristalline. L'ettringite est caractérisée par des aiguilles prismatiques dont les dimensions sont d'environ 10 μm par 1 μm, tandis que le monosulfoaluminate se présente sous forme de fine plaquettes hexagonales mesurant environ 1 μm par 0, 1 μm. Les densités sont respectivement de 1, 75 et de 1, 95 g.cm^{-3}.

2.3.4 Equilibre physico-chimique au sein de la structure poreuse du béton

Avant de s'intéresser aux mécanismes d'interaction, il apparaît utile de décrire le phénomène d'équilibre qui existe entre les phases solides et la solution interstitielle du système cimentaire, afin de mieux comprendre l'effet de la pénétration des agents agressifs dans cette solution.

Du point de vue thermodynamique, les hydrates du ciment se forment par précipitation dans les pores capillaires de la pâte de ciment qui contiennent une solution très basique de pH supérieur à 13. Ainsi, la matrice cimentaire d'un béton est composée de différentes phases hydratées et d'un réseau poreux généralement saturé d'une solution interstitielle composée principalement d'ions alcalins et d'ions hydroxyles qui donnent un caractère basique à la solution des pores.

2.3.4.1 Equilibres chimiques

La formation de nouveaux composés à base de chlorures dépend, entre autres, des produits de solubilité de chacune des phases hydratées que l'on retrouve dans la matrice cimentaire. Par exemple, si le béton est exposé à un environnement différent de son milieu naturel qui est la solution interstitielle, les équilibres chimiques entre les hydrates et la solution interstitielle vont être déplacés et le système va tendre vers un autre équilibre. Cette étape se traduit généralement par la décomposition superficielle d'une partie des hydrates [83]. L'utilisation du concept de produit de solubilité permet

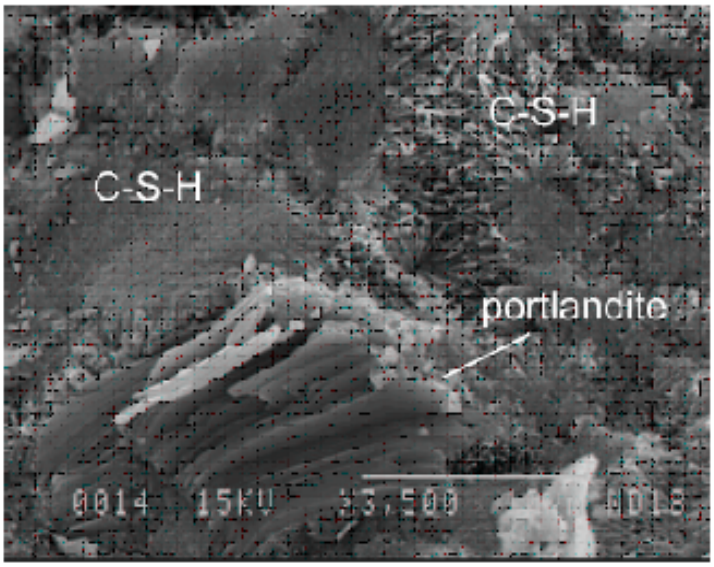


Figure 2.18: *Cristal de portlandite entres des C-S-H d'après [9]*

alors d'expliquer le mécanisme de régulation des concentrations ioniques par la dissolution de certaines phases hydratées dans la solution des capillaires, dissolution qui tend à stabiliser l'interface hydrate/solution interstitielle.

De nombreuses d'études récentes ont démontré que la pénétration des chlorures pouvait provoquer des déséquilibres au sein de la structure interne du béton, entraînant éventuellement des modifications dans l'arrangement et dans la composition de hydrates.

Récemment, des travaux de recherche traitant l'équilibre thermodynamique des phases solides dans les systèmes $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}CaCl_2\text{-}H_2O$, $CaO\text{-}CaCl_2\text{-}H_2O$, $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}CaSO_4\text{-}CaCl_2\text{-}H_2O$ ont permis d'identifier la stabilité de plusieurs phases hydratées à base de chlorures [84]. Ces recherches se sont basées, entre autres, sur le calcul des forces ioniques à partir du modèle de Pitzer et sur la mesure des produits de solubilité de certaines phases dans un milieu aqueux. Enfin, les équilibres thermodynamiques ont été calculés à l'aide d'un programme numérique.

Les résultats de ces études ont, entre autres, permis de connaître la stabilité des hydrates de différents systèmes en fonction de la concentration en chlorures de la solution aqueuse. Par exemple, la figure 2.19 représente le diagramme de phase du système $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}CaCl_2\text{-}H_2O$ à 25° C, où l'on peut y voir la stabilité des 7 phases solides que l'on rencontre dans un tel système. Une étude sur l'influence de l'alcalinité de la solution aqueuse a récemment démontré que, pour une concentration en alcalins inférieure à 1 mol.kg^{-1}, la stabilité des hydrates n'était pas modifiée, quel que soit le système étudié.

Dans les années 70, Chatterji et Jensen [84] et Chatterji [85] ont observé que les monochloroaluminates de calcium ($3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$) formés à partir d'un ajout de 5 à 30% de la teneur en ciment, de $CaCl_2$, pouvaient avoir un effet destructeur sur le béton. Monosi *et al.* [86] ont aussi noté la présence d'oxychlorures de calcium ($3CaO.CaCl_2.15H_2O$) pouvant être dommageables pour le béton. Toutefois, aucune étude n'a encore permis de confirmer l'effet de la présence de ces nouveaux composés.

Ces observations ont pu être raffinées par les travaux de Damidot *et al.* [84], qui ont permis de constater que certaines phases à base de chlorures, comme par exemple le $3CaO.CaCl_2.15H_2O$, n'étaient plus stables lorsque la concentration en chlorures libres de la solution aqueuse était inférieure à $3,22$ mol.kg^{-1} ou supérieure à $6,07$ mol.kg^{-1}.

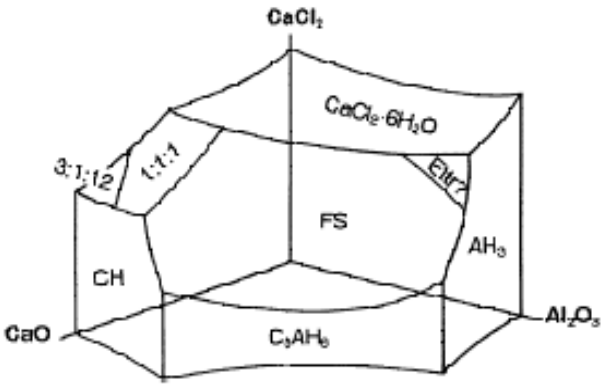


Figure 2.19: *Représentation tridimensionnelle du système CaO-Al_2O_3-$CaCl_2$-H_2O à 25° C d'après Brown et Bothe [13]*

Dernièrement, Damidot et Glasser [84] ont étudié le système CaO-Al_2O_3-$CaSO_4$-$CaCl_2$-Na_2O-H_2O et découvert qu'il existait une phase solide entre le monocholoroaluminate de calcium et le monosulfoaluminate. En effet, environ 50% du gypse présent dans les monosulfoaluminates pourrait se substituer aux chlorures. Ces études constituent d'excellents outils pour l'interprétation des mécanismes d'interaction entre les chlorures et les hydrates de la pâte de ciment.

Par ailleurs, localement dans le milieu poreux, la concentration en chlorures de la solution interstitielle peut atteindre la limite de solubilité de cristaux tels que NaCl ou $CaCl_2$. Il y a donc possibilité de précipitation de sels dans le réseau poreux du béton. On peut effectivement les considérer comme immobiles et liés au squelette solide.

2.3.4.2 Equilibre électrochimique

La matrice cimentaire saturée peut être considérée comme un système électrolyte/produit de l'hydratation du ciment, où toute particule solide est entourée d'une solution fortement concentrée en ions de charge contraire à la sienne. La concentration en ions de cette couche de solution à la surface de particule dépend de la charge de surface de la particule et de la solution interstitielle. L'accumulation de charge à la surface des hydrates vient du processus de dissolution de certaines phases solides au contact d'une solution ionique. Le potentiel de surface est alors déterminé par la force d'adsorption des ions par la surface.

Alors, en partant de la surface de la particule chargée on rencontre un première couche appelée couche stationnaire ou couche de Stern, constituée d'ions de signes opposés à la charge de la particule. A cette couche, est juxtaposée la couche diffusion ou la couche de Gouy qui est constituée d'ions et de molécules d'eau. L'ensemble de deux couches est illustré à la figure 2.20 [14, 87]. Elle constitue la double couche électrique. Pour expliquer les phénomènes d'interactions entres les C-S-H et les chlorures, il faut bien comprendre les caractéristiques de la double couche électrique entourant les particules de C-S-H.

La surface des hydrates de la pâte de ciment étant chargée négativement [88], les cations s'y accumulent, et en principe, ces ions ne peuvent être déplacés que sous l'effet d'une force qui vienne contrebalancer l'électroneutralité du système, comme par exemple la pénétration des chlorures dans la solution interstitielle. Alors, s'il se produit un déséquilibre au niveau des charges ioniques, les cations vont se déplacer afin de rétablir l'équilibre du système.

De récentes études [2] montrent qu'en présence de chlorures, la solubilité des C-S-H est modifiée. Le chlorure de sodium accroît la solubilité des C-S-H. Pour une même concentration en calcium dans

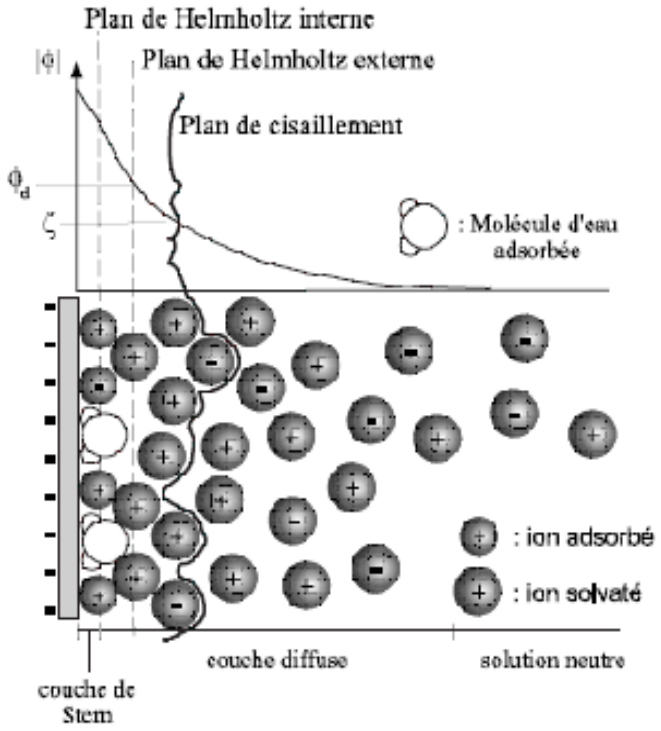


Figure 2.20: *Représentation de la double couche électrique d'une particule chargée négativement (adapté de Zhang et Gjorv [14])*

la solution, le rapport C/S diminue quand la concentration en NaCl augmente. L'augmentation de la solubilité des C-S-H en présence de NaCl implique donc une concentration en calcium de plus en plus élevée au fur et à mesure que la teneur en NaCl augmente. Cette évolution est importante à prendre en compte pour l'étude de l'interaction des C-S-H avec les sels d'alcalins, en particulier au niveau de l'état de surface du solide. En effet, plus la concentration en calcium est élevée dans la solution d'équilibre, plus la charge de surface des C-S-H est compensée par les ions calcium et est, par conséquent, susceptible de devenir positive.

La théorie de l'électrochimie des colloïdes illustre la complexité du système cimentaire et explique la difficulté à comprendre les effets de la pénétration d'agents agressifs à l'intérieur de celui-ci. Malgré la complexité des mécanismes d'interaction entre les chlorures et les hydrates, nous tenterons de décrire les réactions qui peuvent survenir lorsque les chlorures diffusent à l'intérieur de la matrice cimentaire.

2.4 Description des mécanismes d'interaction physicochimique ions-matrice

Les chlorures peuvent interagir avec les hydrates de la pâte de ciment. Ces interactions entre les ions chlorures et le solide modifient leur vitesse de pénétration dans le béton. Il est donc essentiel, pour la prévision de la durée de vie des ouvrages, d'être à même de quantifier ces interactions et de les introduire dans un modèle numérique. Les prochains paragraphes présentent une façon de prendre en compte les interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire dans les équations de transport.

Comme nous l'avons présenté dans la section précédente, les mécanismes de fixation des ions chlorures sur la matrice cimentaire ne sont pas parfaitement connus et font encore l'objet de nombreuses recherches. Une connaissance complète de l'interaction des chlorures avec les phases hydratées du ciment est requise depuis de nombreuses années. Pour plusieurs auteurs, la pénétration des ions chlorures dans le béton engendre une compétition entre deux réactions impliquant la consommation des ions chlorures : d'une part la réaction entre les ions chlorures et les aluminates du ciment et, d'autre part, la fixation par adsorption physique des chlorures sur les parois des C-S-H.

En général, les interactions physico-chimiques compliquées entre les ions chlorures et la matrice cimentaire sont décrites par une courbe d'interaction obtenue expérimentalement. Cette méthode a été utilisée dans les modèles d'un ion aussi bien que dans les modèles multi-espèces. Par exemple, Masi *et al.* [89] ont modélisé l'interaction chlorure-matrice par une isotherme de Langmuir tandis que Saetta *et al.* [66] ont modélisé la même réaction par une isotherme linéaire. L'intérêt principal de cette méthode est sa simplicité. Même s'il permet, dans la plupart des cas, de modéliser les interactions des chlorures ou des sulfates, il ne permet cependant pas de tenir compte d'autres réactions chimiques se produisant simultanément comme la dissolution du porlandite ou la précipitation du sel de Friedel. En conséquence, l'utilisation d'une courbe simple limite la possibilité de considérer quelques réactions chimiques qui peuvent avoir un effet important sur le transport ionique dans le matériau. En outre, ces modélisations mélangent dans une courbe unique les réactions chimiques (où des produits sont formés ou dissous) avec les interactions à la surface des solides (où des ions sont adsorbés sur la surface). Nous avons donc proposé un modèle plus explicatif, qui permet de séparer les interactions physique et chimique entre les ions chlorures et la matrice cimentaire. Quoique ces interactions aient été présentées séparément, ils se produisent simultanément dans la plupart des situations réelles. La capacité de fixation totale des chlorures est donc la somme de ces mécanismes, qui sont expliqués d'une façon explicite dans le modèle. On doit souligner que la plupart des modèles trouvés dans la littérature considèrent l'adsorption physique, mais écartent les réactions de précipitation/dissolution. C'est facilement compréhensible puisque ces dernières sont beaucoup plus compliquées à modéliser, en raison de l'aspect discontinu de l'équation d'équilibre chimique [90, 91].

2.4.1 Réactions chimiques

Dans cette partie, nous nous focalisons sur les réactions chimiques avec les composés hydratés du béton. Comme nous l'avons vu précédemment, la solution interstitielle du béton est définie comme une solution ionique dont la composition est liée à la nature des composés solides et plus particulièrement aux produits de solubilité de ces composés. Par conséquent, la présence d'ions chlorures (et des cations qui les accompagnent) peut rompre cet équilibre chimique et entraîner la dissolution de certains composés existants et la précipitation de nouveaux composés. Il manque des informations sur la nature exacte du phénomène. L'hypothèse la plus plausible est une combinaison des ions chlorures avec les aluminates de calcium de la pâte de ciment durcie [56, 92] (cf. figure 2.21).

Nous allons nous concentrer sur la modélisation de la formation du sel de Friedel car c'est la phase solide principale formée dans les matériaux cimentaires exposés aux solutions de chlorure [13, 46, 93, 94]. La formation du sel de Kuzel ($3CaO.Al_2O_3.0{,}5CaCl_2.0{,}5CaSO_4.10H_2O$), qu'on a identifié à faible concentration en chlorures [2] n'a pas été considéré. Par ailleurs, différentes phases d'oxychlorure tel que $Ca(OH)_2.CaCl_2.H_2O$ qu'on a observé dans les systèmes de ciment à concentrations très élevés en chlorures [13] ne sont pas dans la gamme de concentration en chlorures considérée dans cet étude. Par conséquent, ils n'ont pas été pris en compte dans le modèle.

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

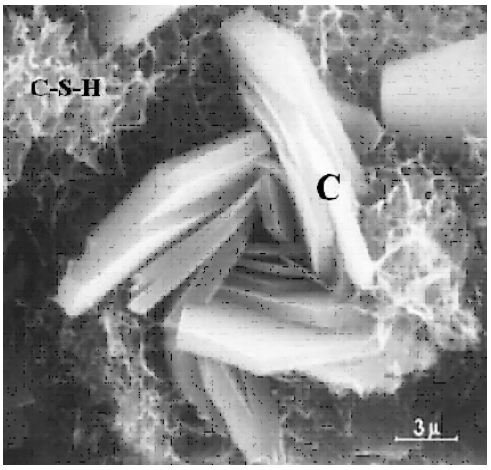


Figure 2.21: *Vue au microscopique électronique à balayage de structures du sel de Friedel (C), d'après Regourd et al. [9]*

de masse qui définissent des relations non-linéaires entre les ions qui composent les phases solides. Le passage d'un état quelconque du système à un état d'équilibre se traduit par des dissolutions ou des précipitations de phases solides lorsque la solution aqueuse est respectivement sous-saturée ou sur-saturée vis-à-vis de cette phase solide. Dans un système composé de plusieurs phases solides, la dissolution d'une espèce et la précipitation d'une autre peuvent apparaître simultanément. Le calcul développé dans le prochain chapitre nous permet de déterminer l'état d'équilibre d'un système réactif à partir de son état initial.

En effet, la formation du sel de Friedel, provient simplement d'un équilibre de précipitation, en compétition avec d'autres hydrates de la pâte de ciment. Ce phénomène est *à priori* tout aussi réversible que la sorption proprement dite, puisqu'une diminution de la concentration en ions chlorures entraînera un décalage de l'équilibre dans le sens de la disparition du précipité.

On considère généralement que le chloro-aluminate préférentiellement formé est le monochloro-aluminate : $3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10.H_2O$.

$$4Ca^{2+}+2Al(OH)_4^-+2Cl^-+4OH^-+6H_2O \longleftrightarrow 3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10.H_2O \tag{2.12}$$

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

$$\{Ca^{2+}\}^4\{Al(OH)_4^-\}^2\{OH^-\}^4\{Cl^-\}^2 = K_{SF} \tag{2.13}$$

où, les parenthèses $\{...\}$ représentent l'activité chimique a_i. L'activité d'un ion est définie par le produit $a_i = \gamma_i c_i$ où c_i est la concentration de l'espèce i en solution et γ_i est son coefficient d'activité. Dans le cadre des solutions fortement diluées, γ_i tend vers 1. Au contraire, pour les solutions concentrées comme la solution interstitielle du béton, la valeur de l'activité de l'espèce i peut être estimée à l'aide des modèles tels que les formules de Davies, Debye-Huckel ou les équations de Pitzer.

Le membre droit de l'équation (2.13) est défini comme la constante d'équilibre de la réaction, baptisé produit de solubilité. La constante d'équilibre, définie dans des conditions thermodynamiques de pression et de température, permet de déterminer l'état d'équilibre d'une espèce au contact de la

Tableau 2.4: *Evaluation de constant d'équilibre du sel de Friedel à partir des concentrations des ions dans la solition*

Ref.	Concentrations [mmol.L^{-1}]						-log K
	OH^-	Na^+	SO_4^{2-}	$Al(OH)_4^-$	Ca^{2+}	Cl^-	
Abate and Sheetz [95]	38,99	0,00	0,00	0,15	20,00	0,86	28,88
Damidot and Glasser [84]	6,58	0,00	0,00	3,29	6,58	3,29	28,99
Damidot and Glasser [84]	42,20	0,00	0,007	0,007	25,90	9,58	29,14
Damidot and Glasser [84]	8,90	0,00	0,008	0,28	10,50	11,80	29,04
Damidot et al. [96]	147,82	250,00	0,00	0,07	1,40	104,90	29,51
Moyenne							29,10

phase aqueuse au sein de laquelle se trouvent les ions qui composent cette espèce solide. Si le produit d'activité des ions est supérieur à la constante d'équilibre, la solution aqueuse est dite sur-saturée, ou inversement sous-saturée. Le tableau 2.4 rassemble quelques valeurs de K_{SF} trouvées dans la littérature. Dans cette étude, on prend la valeur moyenne $K_{SF} = 10^{-29,1}$

Lorsqu'un système n'est plus en équilibre thermodynamique, à la suite, par exemple, d'un échange de matière ou une modification des conditions thermodynamiques, il tend à retrouver un nouvel état d'équilibre. Ce retour à l'état d'équilibre conduit à l'apparition des réactions qui peuvent être, dans notre cadre d'étude, la dissolution ou la précipitation. En effet, la formation de nouveaux produits consomme les ions Ca^{2+}, $Al(OH)_4^-$ et OH^- de la solution interstitielle. La précipitation du sel de Friedel provoque donc un décalage de l'équilibre de la portlandite et de C_3A.

$$Ca(OH)_2 \longleftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \tag{2.14}$$

$$C_3A + 4H_2O \longleftrightarrow 3Ca^{2+} + 4OH^- + 2Al(OH)_4^- \tag{2.15}$$

Pour un système multiphasique, où plusieurs réactions apparaissent, le système global est en équilibre si tous ses sous-systèmes sont en équilibre, c'est à dire que pour toutes les réactions considérées, les produits d'activité sont égaux à leurs constantes d'équilibre respectives :

$$\{Ca^{2+}\}\{OH^-\}^2 = K_P \tag{2.16}$$

$$\{Ca^{2+}\}^3\{Al(OH)_4^-\}^2\{OH^-\}^4 = K_C \tag{2.17}$$

Le tableau 2.5 indique les valeurs des constantes d'équilibre des différentes phases solides dans le mécanisme de fixation chimique des ions chlorures dans le béton.

Lorsque la constante d'équilibre est connue, le calcul à partir de l'équation de bilan d'un équilibre entre une seule phase solide et ses ions associés ne pose pas de problèmes particuliers. Cependant, étant données les non-linéarités du problème, liées d'une part à l'équation d'équilibre et d'autre part à l'expression des coefficients d'activité qui interviennent dans cette équation d'équilibre, le calcul *à la main* d'un équilibre en présence de plusieurs phases solides distinctes devient un exercice délicat qui peut recourir à des itérations successives. Dès les années 70 et encore plus maintenant, se sont développés des codes qui permettent d'automatiser des calculs plus ou moins complexes et surtout répétitifs. Ces codes de calcul sont largement utilisés dans les modèles de transport réactif,

Tableau 2.5: *Constant d'équilibre des phases solides considées dans la simulation*

Phases solides	-log K
Portlandite	$5,2$
C_3A	20
Sel de Friedel	$29,1$

notamment dans le domaine de la géochimie. Les plus connus sont PHREEQE, PHRQPITZ (qui est une version de PHREEQE utilisant les équations de Pitzer pour le calcul des activités), PHREEQC, mais aussi CHESS5, développé par l'école des Mines de Paris. A ce titre, nous avons développé une nouvelle technique pour modéliser les réactions chimiques, ce qui permet de les intégrer directement dans la modélisation du transport des ions. Plus de détails de cette technique seront présentés dans le prochain chapitre.

Enfin, en ce qui concerne la vitesse de la réaction des chlorures et C_3A, il est difficile de trouver des références. Une étude a toutefois été réalisée au LCPC sur différents ciments CPA-CEM I présentant des teneurs variables en C_3A et C_4AF et qui ont été gâchés avec une solution aqueuse de chlorure de sodium à 3% [97]. On trouve une relation de proportionnalité entre C_3A et chlorures piégés. En fait, la quantité de chlorures fixés augmente avec la teneur en C_3A du ciment mais à partir d'une certaine teneur, cette quantité n'évolue plus quelque soit le ciment ou l'échéance considérés. Les observations expérimentales montrent que le facteur limitant le piégeage est la surface accessible de C_3A. Pour les ciments utilisés dans notre étude, la teneur en C_3A n'est pas importante, donc nous n'avons pas pris en compte la diminution de la vitesse de réaction en fonction de l'accessibilité des sites réactionnels.

Dans notre modèle, nous considérons en effet que le transport est le moteur des réactions, considérées par hypothèse comme infiniment rapides devant la diffusion. *A priori*, quelle que soit l'origine physico-chimique des interactions, une réversibilité des processus de fixation est envisageable. Francy [15] a pu observer une quasi réversibilité des phénomènes de fixation alors que, pour d'autres [3], ce point semble plus contestable. La cinétique de fixation semble, quant à elle, être très rapide devant les processus de diffusion [15]. Cette hypothèse est confirmée par des observations expérimentales de Francy [15]. En fait, il a montré que la cinétique de fixation des ions chlorures dans le mortier est très grande ; plus de 80% de chlorures sont fixés pendant les 5 premières heures. La fixation semble pratiquement achevée avant la fin du premier jour d'exposition (cf. figure 2.22). De ce fait, l'évolution de la microstructure passe par une succession d'équilibres rétablis par les réactions à chaque point du système après le transport par diffusion.

2.4.2 Adsorption physique des ions chlorures sur les C-S-H

Les gels de C-S-H sont le siège d'une adsorption physico-chimique des ions chlorures ainsi que d'un piégeage au sein des feuillets (cf. figure 2.23). Bien que complexe et mal connu, ce phénomène a été vérifié par de nombreux chercheurs [3, 39, 49]. L'adsorption possédant une faible énergie d'activation et une faible chaleur de réaction, elle est très facilement réversible. Les chlorures intercalés dans les feuillets sont probablement beaucoup plus fermement liés.

Les phénomènes mis en jeu sont relativement complexes. L'hypothèse que nous posons est un mécanisme d'adsorption des chlorures sur les C-S-H par des phénomènes d'échanges. Pour essayer d'expliquer les mécanismes d'adsorption, nous avons appliqué le modèle de la triple couche de Stern et Grahme à l'interface C-S-H/solution interstitielle [48]. La structure électrostatique de la triple couche au voisinage des C-S-H en milieu basique est complexe. L'interprétation des courbes de potentiel électrocinétique s'explique bien si l'on admet que les ions Na^+ forment au niveau des sites

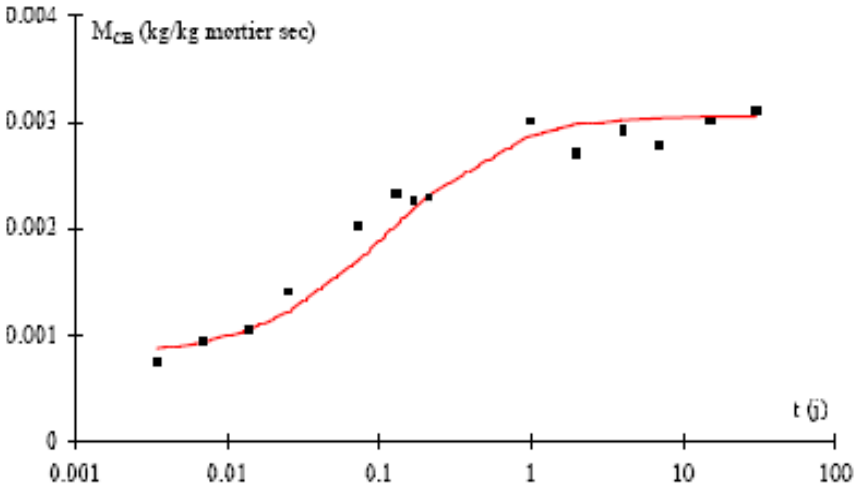


Figure 2.22: *Evolution de la quantité de Cl^- fixée au cours du temps [15]*

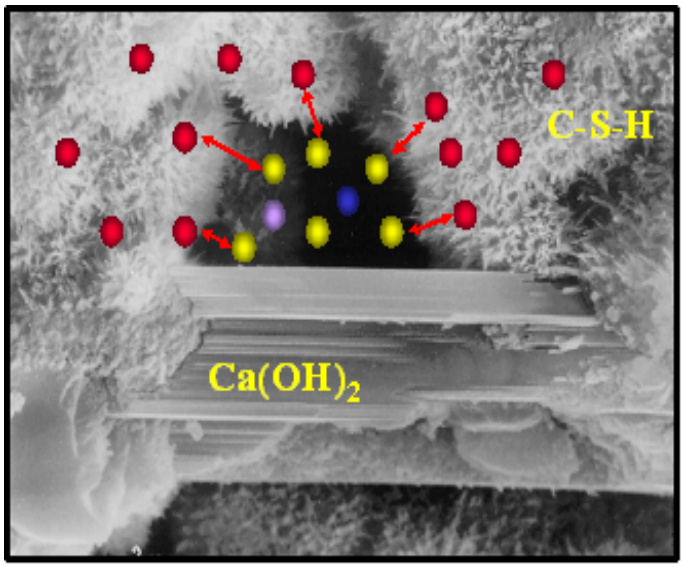


Figure 2.23: *Illustration de l'adsorption des ions chlorures sur les gels de C-S-H [9]*

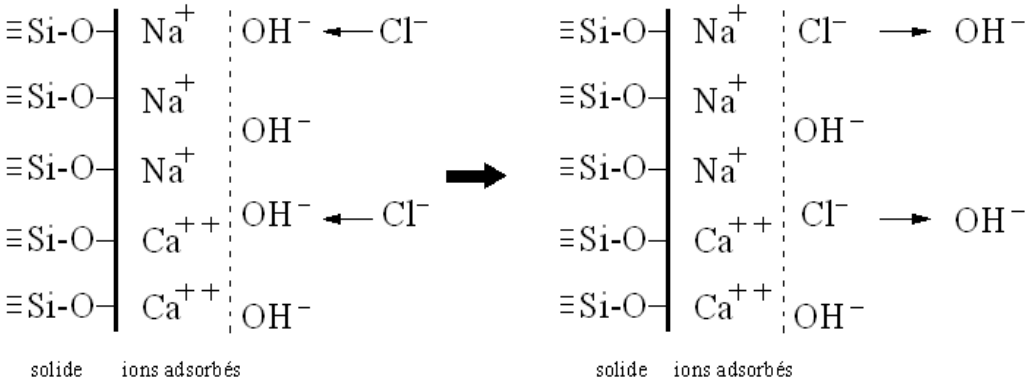


Figure 2.24: *Modèle simplifié des échangements ioniques à la surface de C-S-H*

SiO^- de surface une couche condensée (couche interne de Stern) à forte densité de charge qui est due à la nature très fragmentaire des C-S-H. La compensation électrique est assurée à la fois par les SiO^- et, en moindre proportion, par une couche rigide externe (couche externe de Stern) formée majoritairement d'ions négatifs OH^- et d'ions Cl^- en présence des chlorures. Cette couche externe est moins rigide, ce qui permet les échanges ioniques avec la solution (cf. figure 2.24). L'adsorption des ions chlorures sur les C-S-H peut donc être expliquée par un mécanisme d'échange entre un ion chlorure Cl^- de la solution interstitielle et un ion OH^- des feuillets de C-S-H. L'ion OH- étant faiblement lié, l'ion chlorure se substitue alors à l'ion OH^- dans les espaces interfeuillets en assurant ainsi l'électroneutralité du système. On peut donc écrire de manière simplifiée le mécanisme d'échanges anioniques comme suit :

$$[\text{(C-S-H)...Na...OH}]_s + \text{Cl}^- \longleftrightarrow [\text{(C-S-H)...Na...Cl}]_s + \text{OH}^- \tag{2.18}$$

où l'indice (s) représente la phase solide. Les interactions ioniques à la surface des C-S-H constituent un système complexe entre une surface chargée, lieu de complexités de surface, et une solution d'équilibre qui influence ces phénomènes physico-chimiques de surface. Pour un ion chlorure adsorbés à la surface, un équilibre s'installe entre les quantités d'ions adsorbés et en solution ; à une certaine concentration en solution correspond une quantité bien définie d'ions adsorbés. D'après la théorie d'échange d'ions [98], la constante d'équilibre s'écrit comme suit :

$$K_{\text{Cl/OH}} = \frac{c_{\text{OH}}[\text{C-S-H-Cl}]}{c_{\text{Cl}}[\text{C-S-H-OH}]} \tag{2.19}$$

avec c_{OH} et c_{Cl} les concentrations en OH^- et Cl^-, respectivement [mol.m^{-3}], [C-S-H-Cl] et [C-S-H-OH] étant des densités molaires de site [mol.m^{-2}].

La quantité d'ions de OH^- qui peut être échangeable avec les ions de Cl^- dépend du nombre total de sites disponibles, ou autrement dit, de la quantité de C-S-H dans le pâte de ciment hydratée. La capacité totale d'échange ionique N_s qui donne le nombre total de sites échangeables disponibles sur la phase solide est définie par :

$$N_s = [\text{C-S-H-Cl}] + [\text{C-S-H-OH}] \tag{2.20}$$

En faisant la combinaison des deux équations (2.19) et (2.20), nous obtenons :

$$s_{\text{Cl}} = N_{\text{CSH}} S_{\text{CSH}} [\text{C-S-H-Cl}] = N_{\text{CSH}} \frac{S_{\text{CSH}} N_s K_{\text{Cl/OH}} c_{\text{Cl}}}{c_{\text{OH}} + K_{\text{Cl/OH}} c_{\text{Cl}}} \tag{2.21}$$

où s_{Cl} représente la quantité de chlorures fixés sur les C-S-H [mol.m^{-3} de matériau], S_{CSH} est la surface spécifique du C-S-H [m^2.mol^{-1}] et N_{CSH} est la teneur de C-S-H dans le matériau [mol.m^{-3} de matériau].

L'équation (2.21) est l'expression de l'isotherme de sorption et donne la quantité du composé fixé en fonction de sa concentration dans la solution à l'équilibre.

Nous acceptons les hypothèses suivantes :

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

L'équation (2.21) peut être réécrite :

$$s_{\mathrm{Cl}} = N_{\mathrm{CSH}} \frac{\alpha c_{\mathrm{Cl}}}{c_{\mathrm{OH}} + \beta c_{\mathrm{Cl}}} \tag{2.22}$$

où α et β sont des paramètres adimensionnels qui ne dépendent que des propriétés intrinsèques des C-S-H et qui sont constants d'une formulation du béton à l'autre. Les valeurs de α et β seront estimée en calibrant le modèle avec une isotherme d'interaction obtenue par un essai d'immersion, puis validées par comparaison avec d'autres mesures effectuées sur différents matériaux.

Soulignons que l'approche précédente est basée sur l'hypothèse que la capacité d'échange des C-S-H demeure constante. Ceci pourrait ne pas être vérifié dans certains cas. En fait, la réduction du pH de la solution interstitielle amène au changement de la composition et de la structure du gel de C-S-H [50]. Les études dans la littérature ont suggéré que les interactions entre les ions et le C-S-H dépendent du rapport C/S de C-S-H et également de la composition de la solution interstitielle [80]. Des approches plus sophistiquées ont été développées pour mieux décrire les mécanismes d'échange surfacique [2]. Cependant, le principal problème de ces modèles est que les mécanismes d'interaction sont décrits à une échelle très locale. Il est donc difficile d'homogénéiser ces équations pour les modéliser avec les équations de transport.

2.5 Simulation des isothermes d'interaction

Depuis quelques années, on s'intéresse de plus en plus aux phénomènes d'interaction entre les ions chlorures et la matrice cimentaire car la nature et l'intensité de ces interactions ont un effet direct sur le transport des chlorures dans le béton. Malgré tous les efforts consacrés à ce champ d'étude, les phénomènes d'interaction ne sont pas encore tous très bien compris. C'est pourquoi on propose ici une simulation de l'isotherme d'interaction qui vise à identifier les facteurs pouvant affecter les interactions. Ces calculs consistent à mettre en évidence l'effet de certains aspects physico-chimiques des interactions ions-matrice et à évaluer l'effet de la composition du ciment et de l'âge du matériau sur la quantité des chlorures liés à la matrice cimentaire.

Grâce aux descriptions précédentes, une modélisation des isothermes d'interaction est alors envisageable, qui permet d'estimer également la valeur des paramètres de l'absorption des ions chlorures à la surface des C-S-H. La démarche adoptée sera tout d'abord explicitée, puis quelques résultats seront ensuite présentés.

D'abord, une synthèse des isothermes d'interaction obtenue sur le ciment CEM I est réalisée. La figure 2.25 représente les isothermes de fixation de chlorure obtenus pour différents matériaux et à différentes échéances. Les courbes de tendance démontrent la non-linéarité de la relation qui décrit

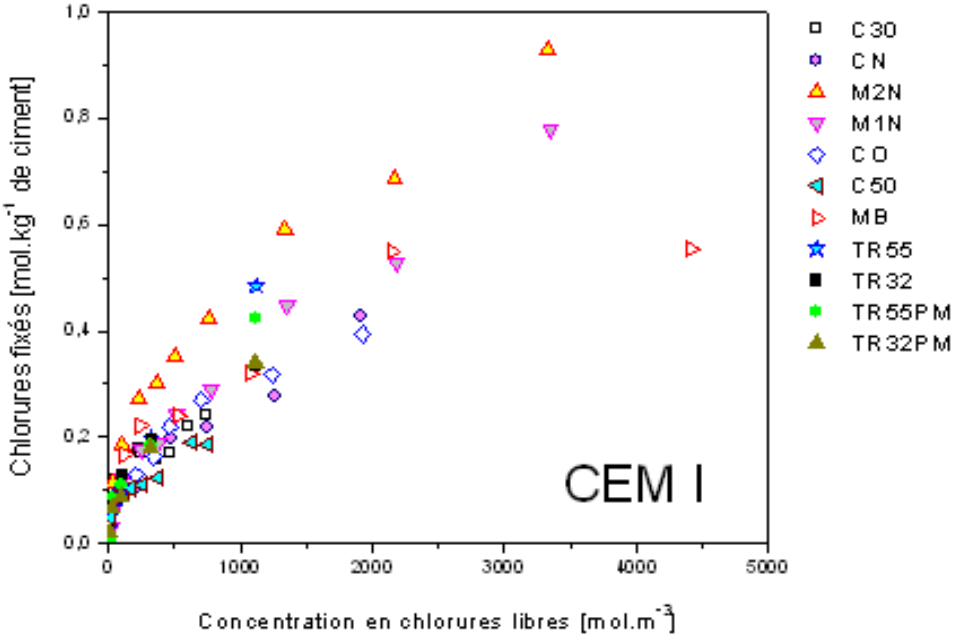


Figure 2.25: *Synthèse des isothermes d'interaction obtenues sur différents matériaux à base de ciment CEM I (pâtes de ciment : C30, C50 [16] et CN, CO [17] ; mortiers M1N, M2N [15], MB [18] ; bétons TR55, TR32, TR55PM, TR32PM [19]).*

la capacité de fixation des ions chlorures de la matrice cimentaire. On remarque que ces courbes ne dépendent pas seulement de la teneur en ciment dans le matériau mais encore du rapport E/C et de l'âge du matériau. Autrement dit, la capacité de la fixation des chlorures dépend de la teneur des hydrates dans le matériau. Nous pouvons expliquer ce phénomène par la traduction de la coexistence des deux types de fixation (C_3A et C-S-H). Il est cependant très difficile de dissocier expérimentalement les différentes formes de chlorures liés.

Il faut noter que la mesure de ces isothermes est effectuée par la méthode d'immersion en solution saline [3]. Cette méthode est basée sur la diminution de la concentration en chlorures d'une solution dans laquelle est immergée une éprouvette de matériau broyé afin d'accélérer le processus de diffusion des chlorures dans les pores du matériau. Le protocole de ce type d'essai nous permet de considérer que ces courbes d'interaction ne représentent que l'équilibre physico-chimique ions-matrice dans le matériau. Les propriétés de transferts dans le matériau n'ont aucune influence sur les résultats car les mesures sont réalisées à l'équilibre.

En se basant sur la description des interactions ions-matrice présentées dans la section 2.4 et la modélisation présentée dans le prochaine chapitre, des simulations de cet essai sont réalisées. Les teneurs initiales des hydrates et les concentrations des ions dans la solution interstitielle sont calculées par la méthode présentée dans les sections 2.3.1 et 2.3.2. Pour prendre en compte la contribution du C_4AF à la formation du sel de Friedel, dans ce calcul, on a utilisé la quantité de C_3A équivalente qui est définie par C_3A_{eq} =C_3A+0.5C_4AF. Le facteur $0,5$ est dû au fait que le C_4AF est moins réactif que le C_3A [70]. La figure 2.26 illustre le shéma de modélisation d'un essai d'immersion. La solution extérieure et l'éprouvette de béton sont modélisés en considérant que la taille de l'élément de la solution est beaucoup plus grande que la taille de l'éprouvette. La composition initiale de la solution extérieure est une des conditions d'essai qui sont présentés plus en détails dans les refs [15, 16, 17, 18, 19]. On considère une solution aqueuse initialement à l'équilibre avec les phases solides du matériau. On met ensuite brutalement en contact les phases

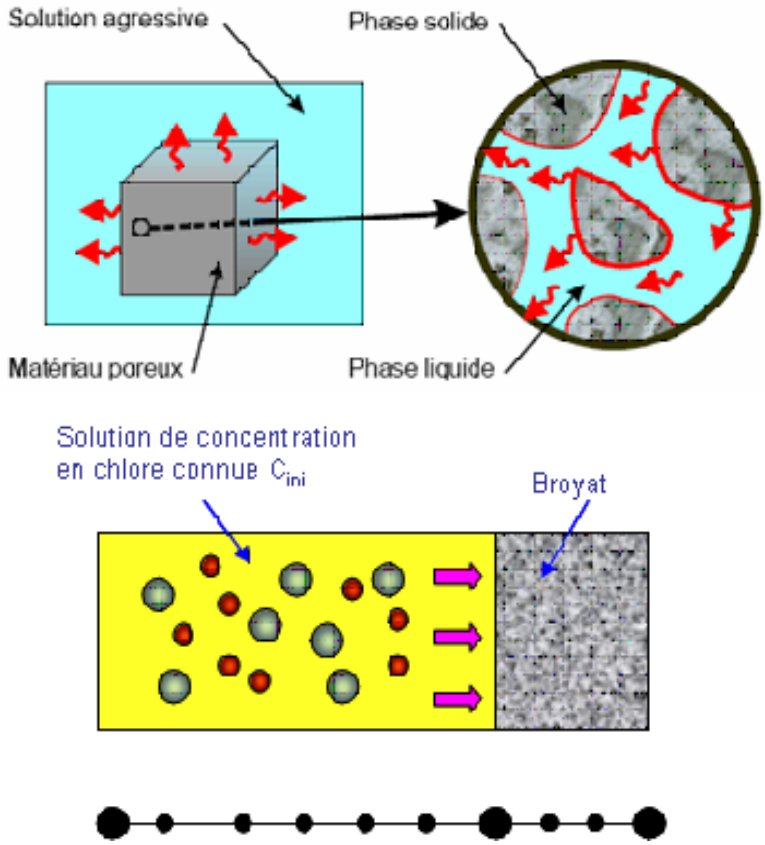


Figure 2.26: *Schématisation d'un essai d'immersion.*

solides avec la solution extérieure. Les équilibres physico-chimiques sont alors déstabilisés. On les laisse s'équilibrer par diffusion des espèces ioniques. Avec chaque état inital du système, le calcul est lancé et arrêté lorsqu'il n'y a plus d'évolution de la concentration en chlorures. On souligne que pour réaliser ces simulations, il faut considérer 7 espèces ioniques et 3 composants solides dans la modélisation, les ions Cl^-, OH^-, Na^+, K^+, $Al(OH)_4^-$, Ca^{2+} et H^+ dans la phase aqueuse et $Ca(OH)_2$, C_3A et le sel de Friedel dans la phase solide.

Les simulations de l'évolution de la quantité des chlorures fixés en fonction de la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle pour une pâte de ciment CO (E/C= $0,35$) sont présentées sur la figure 2.27. Les teneurs en C-S-H et C_3A sont déterminés à l'aide du modèle d'hydratation présenté en 2.3.1 et du rapport E/C. On observe une discontinuité de la quantité de chlorures fixés à faible concentration en chlorures de la solution. Ceci s'explique par la précipitation du sel de Friedel à faible concentration en chlorures. La hauteur de cette discontinuité représente la quantité de chlorures fixés chimiquement. Autrement dit, elle dépend de la quantité de C_3A disponible dans le matériau. La présence du sel de Friedel et des C_3A contrôlent la concentration des chlorures dans la solution par sa solubilité. A l'extinction des C_3A, la quantité du sel de Friedel est maximale. A partir de cette étape, il n'y a que les C-S-H qui fixent des ions chlorures. Il est donc judicieux de réaliser l'identification des paramètres de l'isotherme d'absorption α et β sur la courbe de l'isotherme d'interaction.

On va procéder à l'identification des paramètres de l'isotherme d'adsorption. Pour ce faire, on compare la courbe de l'isotherme prédite par le modèle à celle mesurée expérimentalement. Le résultat de la calibration est présenté sur la figure 2.27 : on trouve $\alpha = 0,0451$ et $\beta = 2,66$. En admettant l'hypothèse que ces valeurs sont toujours constantes pour le CEM I, on peut utiliser ces valeurs pour

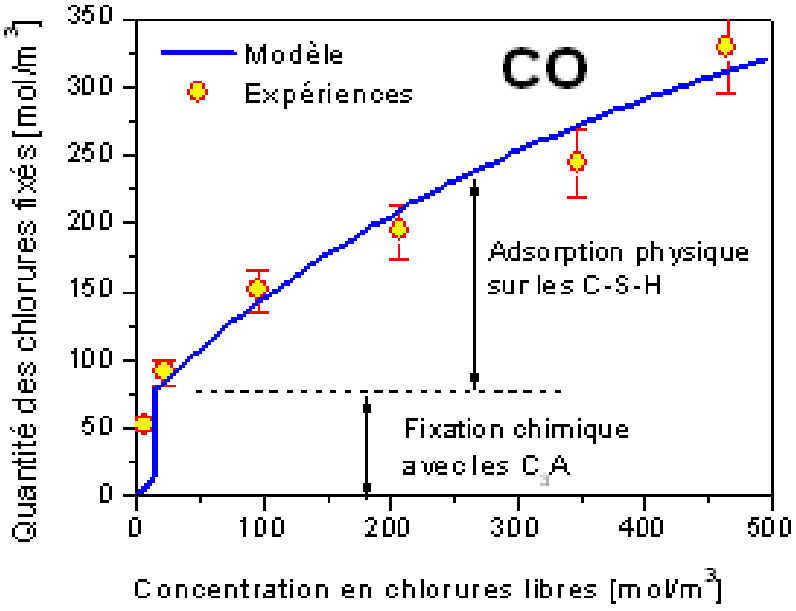


Figure 2.27: *Calibration des paramètres de l'isotherme d'adsorption ($N_{CSH} = 2430\ mol.m^{-3}$ et $N_{C_3A} = 36,3\ mol.m^{-3}$).*

faire des simulations des courbes de l'isotherme d'interaction obtenues sur différents matériaux. Les comparaisons entre les résultats du modèle et ceux des expériences sont présentés dans les figures 2.28, 2.29 et 2.30. Les isothermes d'interaction rejoignent assez bien les courbes expérimentales. La cohérence entre la théorie et les expériences nous permet de valider les hypothèses du modèle.

A l'issu de ces résultats, l'effet de la teneur en C_3A du ciment sur la capacité de fixation des chlorures est clarifié. En effet, la quantité des chlorures fixés chimiquement est quasiment instantanée et apparaît à faible concentration en ions chlorure. Elle est égale au double la teneur en C_3A. L'effet de C_3A est plus significatif dans les matériaux au jeune âge en raison de son importante quantité, par exemple, la pâte de ciment C30 (cf. figure 2.29).

En considérant la forme générale de la courbe d'isotherme d'interaction obtenue par l'essai d'immersion, on trouve qu'à une faible de concentration en chlorures, le sel de Friedel précipite en consommant des ions chlorure en solution. Lorsque la quantité du sel Friedel atteint la valeur maximal, elle reste constante. Dès lors, les ions chlorures ne sont plus consommés pour former le sel de Friedel mais ils s'adsorbent sur les feuillets C-S-H. Dans le but de simplifier l'isotherme d'interaction pour des applications d'ingénierie, on peut tout à fait proposer une isotherme simplifiée, dans laquelle la discontinuité initiale représentant la quantité de sel de Friedel dépend de la quantité de C_3A et C_4AF tandis que le reste de la courbe ne dépend que de la quantité de C-S-H (cf. figure 2.31).

La formule mathématique de l'isotherme d'interaction simplifiée s'écrit alors :

$$s_{\mathrm{Cl}} = N_{\mathrm{CSH}} \frac{\alpha c_{\mathrm{Cl}}}{c_{\mathrm{OH}} + \beta c_{\mathrm{Cl}}} + 2\left(N_{\mathrm{C_3A}} + 0,5 N_{\mathrm{C_4AF}}\right) \tag{2.23}$$

Le premier terme du membre droite de l'équation (2.23) est la quantité d'ions chlorures adsorbés physiquement sur les C-S-H. Cette quantité dépend de la concentration en ions chlorures, et du pH de la solution interstitielle ainsi que de la teneur en C-S-H dans le matériau. Le deuxième terme est la quantité d'ions chlorures fixés chimiquement sous forme de sel de Friedel.

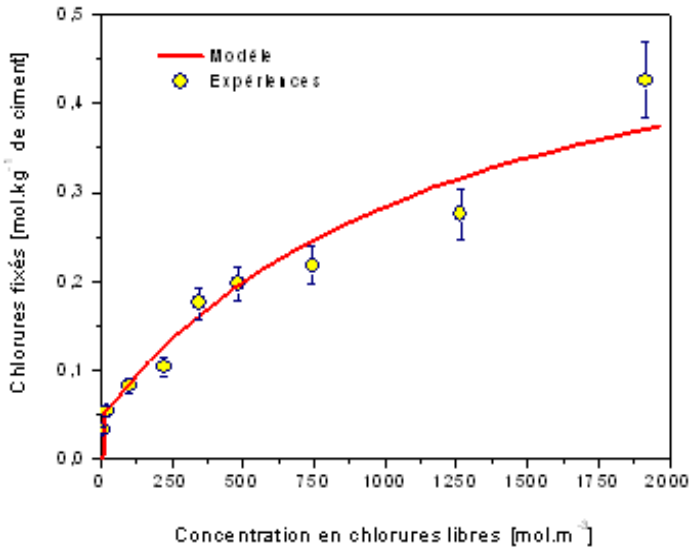


Figure 2.28: *Isotherme d'interaction calculée et mesuré par immersion test. Pâte de ciment CN (E/C = 0,45) âgé de 3 mois ($N_{CSH} = 2190\ mol.m^{-3}$ et $N_{C_3A} = 31,1\ mol.m^{-3}$) [17].*

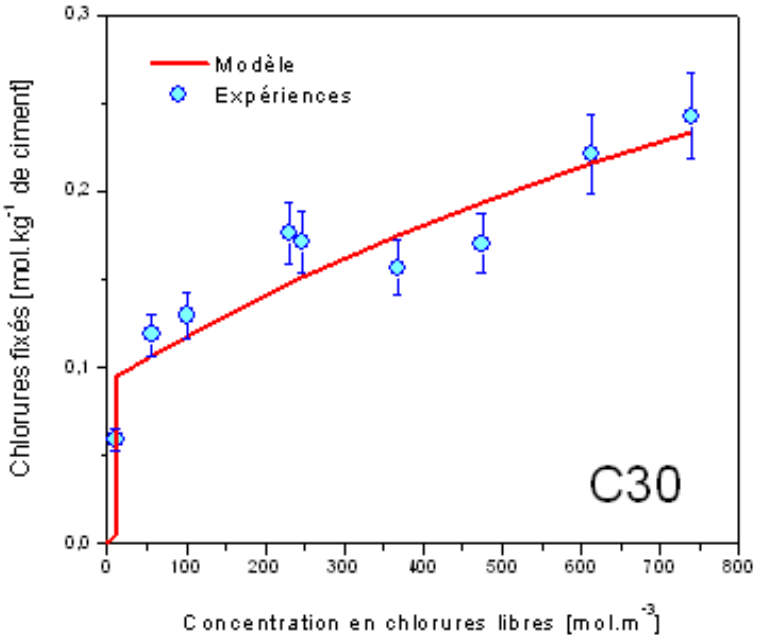


Figure 2.29: *Isotherme d'interaction calculée et mesuré par immersion test. Pâte de ciment C30 (E/C = 0,3) âgé de 28 jours ($N_{CSH} = 1820\ mol.m^{-3}$ et $N_{C_3A} = 60\ mol.m^{-3}$) [16].*

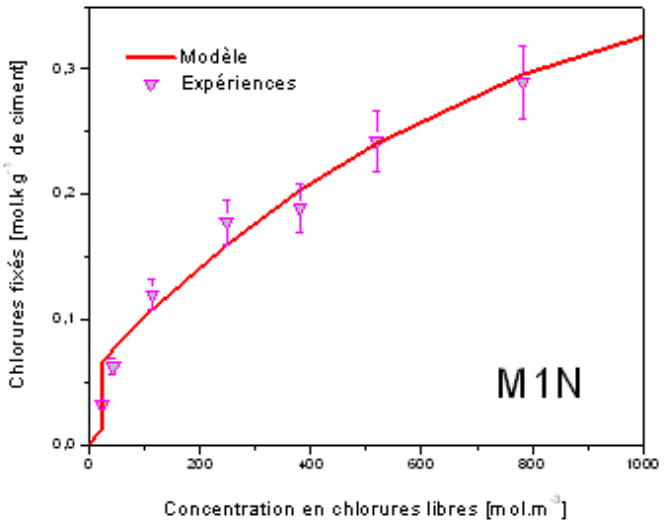


Figure 2.30: *Comparasion entre l'sotherme d'interaction calculée et celle mesuré par immersion test. Mortier M1N (E/C =0,5) âgé de 90 jours ($N_{CSH} = 890\ mol.m^{-3}$ et $N_{C_3A} = 13,2\ mol.m^{-3}$) [15]*

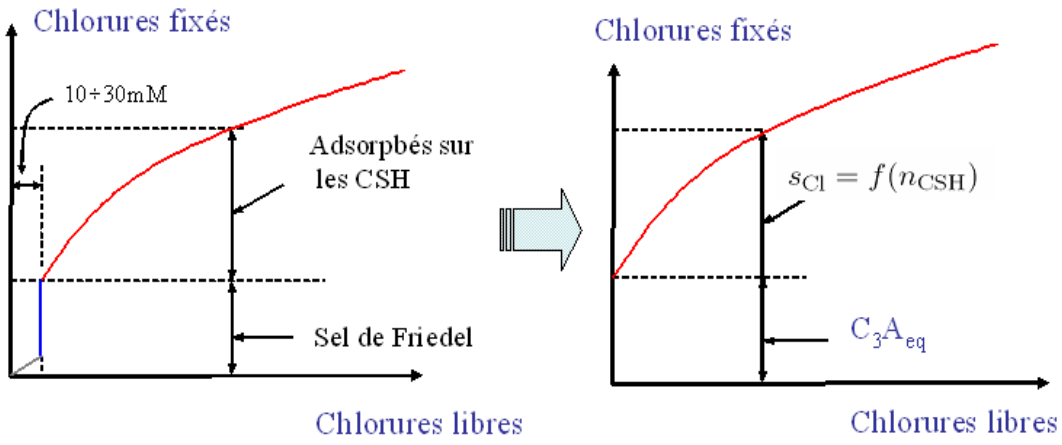


Figure 2.31: *Simplifcation de l'isotherme d'interaction ions-matrice*

Le principal avantage de cette simplification est qu'il permet de réduire le nombre des espèces ioniques considéré dans le modèle. A ce titre, pour prendre en compte les interactions électrostatiques ion-ion, il suffit de considérer 4 espèces ioniques principales dans la solution interstitielle, les ions Cl^-, OH^-, Na^+ et K^+. Cette simplification permet de négliger les difficultés rencontrées lors du traitement des réactions dissolution/précipitation qui ont un coût de calcul important. L'interprétation du choix du modèle sera présentée dans le prochain chapitre.

2.6 Conclusion

Ce chapitre s'est intéressé à un état des lieux concernant la compréhension des interactions entre les ions chlorures et la matrice cimentaire. Les recherches dans le domaine des interactions ont clairement démontré l'aptitude du matériau à lier des chlorures. Des chercheurs ont d'abord mis en évidence la formation de liaisons chimiques à partir des constituants du ciment qui peuvent être expliquées par les réactions de dissolution et de précipitation qui se produisent dans la matrice cimentaire dans le but de rééquilibrer le système hydrates/solution interstitielle lors de la pénétration d'agents agressifs. Par la suite, d'autres chercheurs ont signalé l'existence de liaisons physiques entre les chlorures et les C-S-H, où la théorie de l'électrochimie des colloïdes explique comment certaines formes de liaisons physiques peuvent se développer à la surface des hydrates. Eu égard aux résultats expérimentaux tirés de la littérature scientifique, les interactions ions-matrice semblent jouer un rôle crucial dans le processus de pénétration des ions chlorures dans le béton. Il convient donc de préciser le mécanisme de réactions des chlorures avec le C_3A et le C-S-H.

Les résultats présentés dans ce chapitre 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 ou intercalés entre les feuillets de C-S-H, dans ces cas on dit que les chlorures sont physiquement liés. On a également mis en évidence les facteurs qui peuvent influencer les interactions entre les chlorures et la pâte de ciment. Cependant, il existe beaucoup de contradictions d'une étude à l'autre. Ces constatations traduisent le manque de connaissances dans ce domaine. Par rapport aux études existantes, l'originalité de notre travail est de distinguer les différentes formes de chlorures liés. Le modèle propose de surcroît une description suffisamment fine du mécanisme de fixation des chlorures pour permettre la simulation du processus de pénétration des ions chlorures dans le béton. Ces études ont permis d'aborder l'aspect de modélisation en prenant en compte les notions d'interactions physico-chimiques entre les ions chlorures et le béton. Cet apport important permettra par la suite de valider la pertinence de chaque paramètre et, à plus longue échéance, de posséder des outils de prévision de la durabilité des bétons armés. Ces deux points constituent des axes de recherche à développer dans le futur.

L'originalité du modèle s'appuie également, d'une part, sur des observations expérimentales qui ont orienté le choix vers des mécanismes à décrire et, d'autre part, vers des essais d'immersion dont l'objectif est de calibrer et de valider la modélisation. Les deux paramètres inconnus du modèle sont les coefficients de l'isotherme d'adsorption qui apparaissent dans la courbe d'isotherme. Estimés comme seulement dépendant de la nature du ciment utilisé, ces paramètres d'ajustement devront être calibrés à partir des résultats de l'essai d'immersion sur une pâte de ciment, pour être ensuite utilisés afin de simuler l'isotherme d'interaction de différents matériaux.

D'une manière générale, il apparaît que les facteurs prépondérants relatifs au matériau sont les teneurs en C_3A et en C-S-H. Les teneurs en C_3A et C-S-H dépendent prioritaire du type de ciment et du degré de l'hydratation du ciment. Elles servent de données d'entrée des modèles de pénétration des chlorures. Un modèle d'hydratation du ciment a été développé afin de réaliser une estimation théorique pour alimenter les modèles prédictifs de pénétration des ions chlorures dans le béton. Le modèle d'hydratation présenté fournit une estimation de la teneur en hydrates des matériaux

cimentaire à base de ciment CEM I sur une large gamme de E/C. Ce modèle constitue donc un moyen de calcul de la teneur initiale des phases solides ainsi que des concentrations initiales en ions qui sont des données d'entrée indispensables des modèles numériques. La richesse et la variété des résultats obtenus constituent un apport fondamental pour étudier le phénomène de la pénétration des ions chlorures dans le béton.

Pour terminer, soulignons que toutes les interactions entre le diffusant et le ciment réduisent la cinétique de diffusion. Dans ces conditions, des ajustements devront être apportés aux équations de base qui décrivent le transport ionique. Le développement de cette étude doit nécessairement passer par une étude de modélisation de pénétration des ions chlorures dans le béton tenant en compte des interactions physico-chimiques possibles entre les ions chlorures et les hydrates. Soulignons qu'à l'issu de ces études, il existe deux approches pour modéliser ce phénomène. La première approche consiste à modéliser les interactions physico-chimiques en considérant séparément la dissolution/précipitation des phases solides et l'adsorption physique sur les C-S-H. Cette approche nécessite un traitement numérique complexe mais son avantage est qu'elle permet de mieux comprendre les phénomènes qui ont lieu dans le matériau et surtout de coupler d'autre mécanisme de dégradation du béton tels que la carbonatation et l'attaque sulfatique. Une deuxième approche plus simple est aussi proposée. Elle utilise une isotherme d'interaction simplifiée pour décrire toutes les interactions entre les ions chlorures et la matrice cimentaire. L'avantage de cette approche est de réduire le nombre d'espèces chimiques considérées dans la modélisation et, par conséquent, le coût de calcul.

Chapitre 3

Modélisation de la pénétration des ions chlorures couplée aux réactions ions-matrice

Sommaire

3.1 Introduction 51
3.2 Revue bibliographique des modèles de transport ionique dans les matériaux cimentaires 52
3.2.1 Modèles basés sur les lois de Fick 52
3.2.2 Approche multi-espèces 53
3.2.3 Approche de type géochimie 54
3.2.4 Approche retenue 55
3.3 Description des transferts de matière 56
3.3.1 Transport ionique 57
3.3.2 Equation de Poisson ou électroneutralité 58
3.4 Bilans de matière pour l'ensemble des constituants 59
3.5 Traitement des équilibres physico-chimiques 60
3.6 Evolution de la porosité et du coefficient de diffusion 64
3.7 Méthode de résolution numérique 65
3.8 Simulations et analyses des essais de diffusion naturel en régime stationnaire 67
3.8.1 Simulations de l'essai de diffusion en régime stationnaire 68
3.8.2 Mise en évidence de quelques phénomènes de transport ionique dans les matériaux cimentaires saturés 69
3.8.2.1 Potentiel de membrane 69
3.8.2.2 Influence des conditions d'essai sur l'interprétation du coefficient de diffusion effectif 72
3.8.2.3 Effet de l'activité ionique 79
3.9 Etude de la migration sous champ électrique des ions chlorures dans le béton - Application à la détermination du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures 81
3.10 Etude des sorptions et désorptions des ions chlorures 91
3.11 Comparaison des simulations numériques avec les résultats expérimentaux de diffusion en régime non stationnaire 93
3.11.1 Propriétés des matériaux d'étude 94
3.11.2 Simulation du processus de la pénétration des ions chlorures dans le béton . 94
3.11.3 Etude de sensibilité 99

3.11.4 Confontation des simulations numériques avec les résultats expérimentaux obtenus sur différents matériaux 102
3.12 Simulations avec un modèle simplifié 106
3.13 Conclusion 107

3.1 Introduction

Les transferts ioniques ont fait l'objet de nombreuses recherches dans différents secteurs d'activité, notamment en biologie, mais le cas des géomatériaux est complexe car les phases solides sont souvent réactives et les espèces ioniques qui entrent en jeu sont multiples (qu'elles proviennent de l'environnement extérieur ou de la solution interstitielle du matériau).

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la dégradation des structures en béton armé exposées à des milieux agressifs est en grande partie liée à la pénétration des ions chlorures. Celle-ci est la cause physico-chimique essentielle qui réduit la durée de service des ouvrages en béton armé par la corrosion des armatures. Elle dépend principalement des conditions environnementales de l'ouvrage qui peuvent varier dans le temps et par là sont difficilement maîtrisables. Comme les dommages résultant de ce phénomène sont très importants financièrement, il paraît essentiel d'améliorer la résistance du béton à la pénétration de cet agent agressif. Ceci requiert fondamentalement une bonne connaissance des mécanismes à l'origine des dégradations. A ce titre, la détermination du profil des concentrations en chlorures à l'intérieur de la matrice cimentaire est d'une importance majeure car elle permet d'évaluer le temps requis par les chlorures pour atteindre les armatures en quantité suffisante pour dépassiver l'acier. Pour ce faire, une bonne connaissance des mécanismes de transport ionique dans le matériau à base de ciment et leur description par des lois physiques dans un modèle numérique est nécessaire. Un tel modèle pourrait être utilisé pour établir des programmes de réparation des structures qui sont basés sur leur durée de vie restant estimée. Il pourrait également aider l'ingénieur à choisir la formulation adéquate vis à la durabilité pour une structure dans leur environnement. En dépit de ce besoin, peu de développements significatifs liés au transport ionique dans le matériau cimentaire ont été publiés les dernières années.

Le chapitre 2 a permis d'établir les bases théoriques d'une modélisation relativement complète de l'interaction entre les ions chlorures avec la matrice cimentaire. Le modèle développé fait appel à des paramètres physico-chimiques qui sont intrinsèques, c'est-à-dire indépendants de la formulation du matériau. Ce chapitre a pour objectif de mettre en place une modélisation qui soit capable de reproduire l'évolution de la microstructure d'une pâte de ciment Portland lors des échanges ioniques avec un environnement extérieur chimiquement agressif tel que les solutions salines. Une base conceptuelle du modèle numérique a été établie. Après une brève revue bibliographique, la première étape porte sur les équations de transports ioniques macroscopiques. Les principes de base ainsi que les principales relations qui gouvernent la diffusion et le transport ionique accéléré par un champ électrique, communément appelé la migration, sont présentés. Ensuite, on détaille les bilans de matière sur lesquels reposent la mise en œuvre numérique par volumes finis. La deuxième étape consiste à étudier plus particulièrement le couplage entre les interactions physico-chimiques des ions chlorures avec les matériaux cimentaires et le transport diffusif de ces ions dans la solution interstitielle. Enfin, on présente une étape incontournable de tout travail de modélisation qui consiste en la confrontation des données de sortie du modèle avec des résultats expérimentaux. Cette étape a été réalisée en trois parties comme suit :

– Réaliser des simulations numériques des essais de diffusion en régime stationnaire. Ces simulations permettent de comprendre certains points obscurs du phénomène de transport ionique dans le béton.

– Utiliser le modèle pour interpréter des résultats des essais de migration sous champ électrique afin de déterminer le coefficient de diffusion effectif de l'ion chlorure dans le béton.
– Comparer les résultats issus des simulations numériques avec des différentes mesures expérimentales trouvées dans la littérature.

3.2 Revue bibliographique des modèles de transport ionique dans les matériaux cimentaires

Le transfert des ions dans le milieu poreux tels que les matériaux cimentaires peut être décrit mathématiquement par les équations aux dérivées partielles en espace et en temps. Il est souvent considéré comme le mécanisme réactionnel qui contrôle la cinétique de ces réactions chimiques. A titre d'exemple, le lecteur peut se référer aux travaux d'Adenot [20], Gérard [99], Mainguy [100].

Il existe plusieurs modèles numériques issus de différentes approches pour modéliser les évolutions d'un matériau cimentaire soumise à une agression chimique externe. Nous présentons dans cette partie trois approches principales. L'approche classique qui tient compte seulement de l'évolution des ions chlorures consiste à décrire la diffusion à l'aide des lois de Fick en faisant l'hypothèse que les ions sont des particules non chargées et que la diffusion s'effectue dans un milieu très dilué [65, 92]. Elle est cependant mise en question dans le cas de pénétration des ions chlorures dans le béton, car dans ce cas là ces ions sont des particules chargées. De plus, la solution interstitielle du béton n'est pas une solution idéale. Une approche multi-espèces a été donc développée dans la littérature [89, 101, 102, 103, 104] pour prendre en compte des espèces ioniques principales présentes dans la solution interstitielle et leur influence sur la diffusion des ions chlorures. Cette approche ne décrit pas en détail le mécanisme des interactions ions-matrice. Ce dernier a été pris en compte grâce à une courbe d'isotherme d'interaction globale. Les approches complètes de type géochimique ont été récemment développées, elles considèrent la diffusion de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution interstitielle. L'interaction ions-matrice est décrite par les réactions physico-chimiques. Certaines d'entre elles ont été développées spécifiquement pour un environnement donné [20, 21] et d'autres peuvent aborder différents environnements agressifs [105, 106, 107, 104, 108].

3.2.1 Modèles basés sur les lois de Fick

Les modèles classiques consistent à décrire le phénomène de transfert des ions chlorures dans le béton à l'aide des lois de Fick. Ils diffèrent seulement dans les hypothèses concernant la variation des coefficients de diffusion apparents et de la concentration en ions chlorures en surface. Les limites de tels modèles résident dans leur domaine étroit de validité.

Collepardi *et al.* [109] étaient les premiers qui ont décrit la diffusion des ions chlorures dans la solution interstitielle par la deuxième loi de Fick, à condition que la concentration en ions chlorures en surface et le coefficient de diffusion apparent soient constants. En adoptant ces hypothèses, la solution analytique du problème peut être obtenue sous la forme suivante :

$$c\,(x,t) = c_{ini} + (c_s - c_{ini})\,\mathrm{erf\,c}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_a t}}\right) \tag{3.1}$$

où $c\,(x,t)$ est la concentration en ions chlorures à la profondeur x de la surface exposée ; c_{ini} est la concentration en ions chlorures initiale dans la solution interstitielle ; D_a est le coefficient de diffusion apparent et c_s est la concentration en ions chlorures à la surface exposée. En effet, D_a et c_s sont déterminés en calant au mieux le profil expérimentale de concentration en ions chlorures. Ce modèle considère que la diffusion est constante alors qu'en réalité le coefficient de diffusion apparent diminue progressivement au cours du temps. Ces hypothèses pourraient être valides pour

des structures très vieilles, elles sont cependant loin de réalité pour des structures nouvellement établies.

Nilsson [92] considère que le coefficient de diffusion apparent et la concentration en ions chlorures en surface exposée varient au cours du temps. Son modèle exige au moins de deux profils expérimentaux afin de déterminer ces paramètres. Osterdal *et al.* [110] ont développé un modèle probabiliste en se basant sur une base de données expérimentales. Ces auteurs utilisent la régression "kernel" pour établir une expression paramétrique du coefficient de diffusion, en supposant que ce dernier ne dépend que de la variable d'espace. Puisque ce modèle se base sur des résultats empiriques, il ne peut pas montrer clairement le fait que le transfert des ions chlorure est dû à la diffusion ou à la combinaison de processus différents. Par ailleurs, il est à noter que les interactions entre les ions chlorures et la matrice cimentaire ne sont pas prises en compte dans ces modèles. Plus récemment, Petre-Lazar [111] a proposé une solution de la deuxième loi de Fick pour des milieux semi-finis, dans laquelle il a ajouté un paramètre pour tenir en compte de l'influence de l'interaction entre les ions chlorures et les hydroxydes. Dans l'intention d'établir un modèle qui peut être une synthèse des travaux précédents, Tang [65] a développé un modèle nommé ClinConc. En se basant sur la technique de différence finie, ce modèle utilise l'équation de la première loi de Fick pour simuler la pénétration des chlorures dans le béton. La description des interactions ions-matrice est améliorée en employant l'isotherme non-linéaire de Freundlich. La fixation des ions chlorures dépend en même temps du temps, de la température et du degré de pH dans la solution. Cependant, la présence d'autres ions dans la solution ne peut pas non plus être prise en compte dans ce modèle. Il ne permet pas donc de simuler les essais de diffusion réalisés avec des solutions fortement concentrées ainsi que l'essai de migration.

Néanmoins, grâce à sa simplification, cette approche est encore utilisée par plusieurs auteurs tels que Gospodinov *et al.* [112], Martin-Pérez *et al.* [113], Saetta *et al.* [66], Francy [15] dans le but de coupler le problème de transfert ionique avec d'autres phénomènes qui réagissent dans le béton tels que transfert hydrique ou thermique, réactions chimiques, endommagement, etc.

3.2.2 Approche multi-espèces

Une approche multi-espèces a été proposée pour décrire le transfert des ions dans le béton dans le but de pouvoir prendre en compte des interactions électrostatique entre les ions. En effet, pour décrire la diffusion d'une espèce ionique sous l'effet d'un gradient de concentration ou de ce gradient accompagné d'un champ électrique externe, l'ensemble des espèces ioniques présentes dans un volume élémentaire représentatif doit être considéré. L'équation Nernst-Planck est utilisée pour établir cette approche.

En fait, les ions sont des particules chargées électriquement. En plus de la résistance due à la viscosité de leur environnement, les ions subissent des forces électrostatiques provenant des interactions ions-ions et ions-solvants. Les ions en solution n'ont pas cependant tous la même mobilité, ce qui implique que pour préserver l'électroneutralité, les ions à forte mobilité sont ralentis par ceux à faible mobilité et inversement. Le champ électrique local assurant l'électroneutralité est à la base de la diffusion ionique et porte le nom de potentiel de diffusion électrique. L'exemple d'une solution constituée de NaCl dissous dans laquelle existe un gradient de concentration permet de mieux appréhender le phénomène. En absence de champ électrique local, les ions Na^+ et Cl^- pourraient se déplacer indépendamment. Le coefficient de diffusion des ions chlorures étant plus élevé que celui des ions de sodium [87], les ions chlorures devraient se déplacer plus vite en solution et par conséquent, interdire le respect de l'électroneutralité. En réalité, l'existence du champ électrique local permet d'assurer un mouvement concerté des ions lors des phénomènes diffusifs imposé par le respect de la condition d'électroneutralité.

La prise en compte des interactions électrostatiques entre ions rend le traitement du système d'équations plus complexe. Etant donné qu'il existe plusieurs espèces en solution, la plupart des cas néces-

site l'emploi de méthodes numériques. A ce stade, notons de plus en plus de travaux de recherche sur l'élaboration de programmes informatiques [101, 102] qui ont pour objectif de décrire de façon précise le transport ionique à l'intérieur d'un matériau cimentaire.

Masi *et al.* [89] et Truc *et al.* [19] ont utilisé l'approche multi-espèces pour prédire la pénétration des ions chlorures dans le béton. Quatre espèces ioniques principales présentes dans la solution interstitielle sont considérées. Selon Truc *et al.* [19], la fixation des ions chlorures peut être présentée par une courbe d'isotherme de type de Freundlich. Le coefficient de diffusion effectif est déterminé expérimentalement et considéré comme une fonction du temps. Par contre, Masi *et al.* [89] utilisent une isotherme de type de Langmuir pour modéliser les interactions ions-matrice et le coefficient de diffusion effectif est identifié par la théorie de la percolation. L'effet de l'activité chimique de la solution est négligé dans ces modèles. L'avantage de ce type de modèle est de pouvoir simuler les essais de diffusion naturels et également des essais accélérés avec un potentiel électrique imposé. Li et Page [103] et Samson *et al.* [101] cherchent à compléter ces modélisations en tenant compte de l'activité chimique dans les équations de transport.

Toutefois, concernant la modélisation de l'interaction ions-matrice, ces modèles n'ont aucun avantage par rapport à des modèles classiques. Les mécanismes d'interaction ions-matrice ne sont pas clarifiés. Ceux-ci sont décrits par une courbe d'équilibre entre les ions en phase liquide et ceux en phase solide. Il est donc difficile de tenir en compte d'autres interactions chimiques telles que sulfatation, carbonatation ou lixiviation alors que ces phénomènes modifient aussi l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide. Cette remarque sera prise en compte dans l'approche géochimique présentée ci-dessous.

3.2.3 Approche de type géochimie

Lorsque le système chimique étudié devient de plus en plus complexe, notamment dans le cas des matériaux cimentaires, les modèles classiques et multi-espèces ne permettent ni de prendre en compte la présence d'autres phases minérales existant, ni de prédire la précipitation d'une nouvelle phase minérale non initialement présente dans la matrice cimentaire (par exemple le sel de Friedel). De plus, ils ne peuvent pas considérer la rétroaction de la chimie (dissolution-précipitation) sur le transport tel que la modification de la porosité ou les propriétés de transport du milieu. Or, celles-ci doivent être prises en compte dans la prédiction de la durabilité du béton.

En général, la résolution mathématique du problème de dégradation chimique consiste à :

- décrire la diffusion des ions présents dans la solution interstitielle ;
- décrire l'équilibre des phases solide-liquide ;
- décrire les équations cinétiques de dissolution - précipitation ;
- résoudre le système d'équations généré.

L'ensemble de ces opérations fait l'objet d'études depuis plusieurs années. Les applications se sont développées pour le génie minier et le stockage en milieu géologique des déchets radioactifs. Yeh et Tripatri [114] ont publié une évaluation critique complète des modèles de transport en milieux réactifs. Ils identifient trois approches pour formuler le problème :

- l'approche par équations différentielles et algébriques : les variables sont les concentrations de tous les ions et de tous les composants solides. Les équilibres sont explicitement décrits par des fonctions des concentrations ioniques ;
- l'approche par substitution directe : les équations d'équilibre sont directement intégrées aux équations de transport. Il en résulte la solution d'un système d'équations non-linéaires ;
- l'approche par itération séquentielle : les équations de transport sont d'abord résolues, les résultats sont ensuite utilisés pour résoudre les équations d'équilibre solide-liquide. Cette dernière approche est généralement la plus économique en temps de calcul.

$\eta = 0$	$\eta = 3.3$	$\eta = 7.1$	$\eta = 8.7$	$\eta = 16.1$
SiO2	C–S–H	C–S–H	C–S–H	C–S–H
		Ettringite	Ettringite	Ettringite
			Monosulfo–aluminates	Monosulfo–aluminates
				Portlandite
				Matériau sain

Figure 3.1: *Modèle 1D des différents fronts de dissolutions lors de lixiviation d'une pâte de ciment (E/C = 0,4) avec* $\eta = \frac{10^5 x}{2\sqrt{t}}$ *[20].*

Adenot [20] a développé et validé un modèle de processus physico-chimiques de la dégradation d'une pâte de ciment au contact avec l'eau déminéralisée en se basant sur l'approche de type substitution directe. La dégradation du matériau est décrite comme une succession de zones limitées par des fronts de dissolution ou de précipitation (cf. figure 3.1). Ce modèle constitue un outil d'expertise très intéressant, cependant il se limite au cas unidimensionnel. Il ne permet pas de résoudre les cas où il se produit des précipitations de phases exotiques qui n'entrent pas dans la composition du noyau inattaqué. La résolution numérique du problème devient complexe et peu envisageable si l'on fait le couplage de la mécanique ou avec un autre phénomène qui nécessitent un passage du 2D au 3D.

La plupart des modélisations employant l'approche par itération séquentielle consiste en un couplage d'un modèle de transport multi-espèces avec un modèle reproduisant les interactions ions-matrice. Récemment, Planel [21] a effectué une modélisation de la dégradation de la pâte de ciment en milieu sulfaté à l'aide du code de géochimie-transport (HYTEC). Cette modélisation permet de déterminer des fronts de dissolution - précipitation de différentes espèces chimiques (voir figure 3.2). Guillon [107], quand à lui, a couplé son modèle de transport avec le code chimique PHREEQC pour modéliser le phénomène de lixiviation des pâtes de ciment.

Cette approche a été employée par Marchand *et al.* [105, 106] pour développer un modèle de transport réactif appelé STADIUM. Ce modèle étudie, dans le cas des pâtes de ciment, les effets du transport d'ions en milieu non saturé ainsi que les réactions de dissolution et de précipitation qui peuvent intervenir suite à ce transport. Le modèle étant unidirectionnel, il prend en compte les interactions électrostatiques des ions en solution et les mouvements hydriques grâce à un terme advectif. L'effet des réactions chimiques sur la variation de la porosité et des propriétés du phénomène de transfert a été pris en compte.

Les modèles basés sur l'approche de type géochimique ont été développés pour traiter des problèmes déterminés tels que lixiviation ou attaque sulfatée. Cependant, une application spécifique pour la modélisation de la pénétration des ions chlorures dans le béton demeure, à l'heure actuelle, très modeste.

3.2.4 Approche retenue

Dans la solution interstitielle, des phénomènes de transport d'ions et des réactions de dissolution, de précipitation ou d'adsorption interviennent simultanément. Lors d'agressions chimiques externes, la phénoménologie de dégradation du matériau peut être décrite à partir de deux interactions :

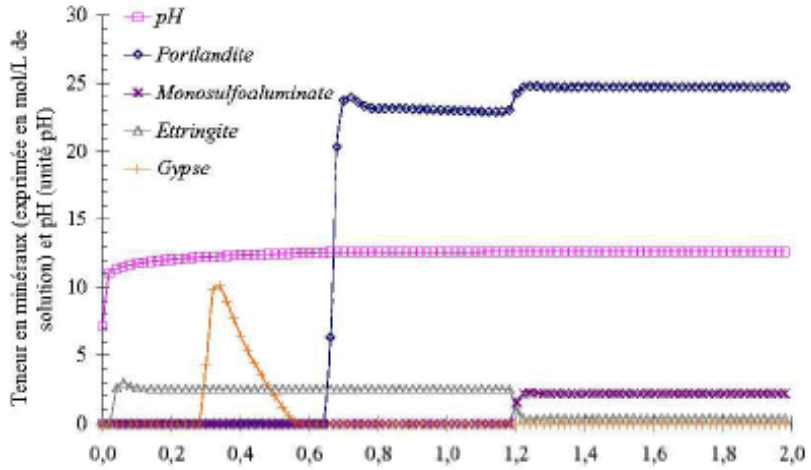


Figure 3.2: *Profil des phases solides minérales et du pH en fonction de la profondeur après 5 semaines d'attaque par l'eau sulfatée [21]*

– entre l'environnement externe agressif et la solution interstitielle d'une part, par échange diffusif d'ions, puisque ces solutions ont des compositions chimiques différentes,
– entre la solution interstitielle et le squelette solide de la pâte de ciment d'autre part, par réactions de dissolution et de précipitation, pour établir un équilibre chimique local.

Afin de modéliser le processus de pénétration des ions chlorures dans le béton en tenant en compte de toutes ces interactions physico-chimiques ions-matrice, il nous semble nécessaire de développer une modélisation basée sur une écriture la plus générale possible des phénomènes de transport et de réaction, ce qui permettrait d'aborder directement tout type d'environnement externe chimiquement défini. De manière similaire aux modèles géochimiques, nous choisissons de développer une modélisation basée sur le transport diffusif multi-espèces couplé avec les réactions dissolution/précipitation des phases solides ainsi que l'adsorption physique des ions sur les C-S-H (cf. chapitre 2).

3.3 Description des transferts de matière

Lorsque le milieu est saturé, le mouvement de l'eau par advection est extrêmement faible au regard de la perméabilité des bétons. Cet effet sur le transport des espèces en solution peut être aisément considéré comme négligeable devant les phénomènes diffusifs. En milieu non saturé, il convient de prendre en compte les phénomènes advectifs car le mouvement de l'eau au sein de la porosité n'est plus négligeable. Ce sujet fait l'objet du quatrième chapitre.

Dans ce chapitre, puisque nous raisonnons en milieu saturé, nous nous limitons à une loi de diffusion pour décrire le transport des espèces présentes en solution. De par la prise en compte des formes complexes des ions principaux dans la solution, le nombre d'espèces diffusantes peut devenir extrêmement important. Pour limiter le nombre d'espèces diffusantes, nous choisissons de ne considérer que les ions principaux mais non pas leur formes complexes (*i.e.* $Ca(OH)^+$). Ce choix a plusieurs conséquences :

– du point de vue numérique, la limitation du nombre d'espèces diffusantes permet de réduire la charge de calcul,

– du point de vue des phénomènes de transport, il n'est pas nécessaire de prendre en compte les interactions électrostatiques, ce qui simplifie d'autant plus la mise en équation des phénomènes de transport et donc leur résolution numérique.

Cette modélisation néglige également le transport ionique dans la double couche qui caractérise d'une manière macroscopique les interactions à l'échelle microscopique. Certains auteurs [88] contestent cette hypothèse en se basant sur le fait que dans le voisinage de la double couche, la phase solide peut perturber la diffusion des espèces ioniques présentes en solution. Cette assertion est probablement vraie, mais nous pensons que, pour un béton ordinaire, le transport ionique se produit principalement dans les pores de grand diamètre, où l'effet de la double couche (sur une épaisseur de 0,01 μm environ) est négligeable.

En vue de la modélisation du processus de pénétration des ions chlorures, il semble utile de rappeler des informations nécessaires à la compréhension du mécanisme de diffusion-réaction de l'ion chlorure dans le béton. D'abord, il faut souligner que les chlorures peuvent se fixent par différents mécanismes. D'un point de vue physique, l'adsorption des ions chlorures sur les feuillets de C-S-H consiste en un échange entre des ions Cl^- dans la solution interstitielle et des ions OH^- des C-S-H, selon une loi d'adsorption. D'un point de vue chimique, la dissolution de portlandite $Ca(OH)_2$ et du C_3A en présence des ions Cl^- peut former par précipitation un nouveau produit chimique : les sels de Friedel. Dans cette modélisation des phénomènes de dissolution/précipitation, nous tenons compte de 7 espèces ioniques OH^-, H^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, $Al(OH)_4^-$, Cl^- et de 4 composantes solides (portlandite, C-S-H, C_3A et sel de Friedel).

3.3.1 Transport ionique

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la prise en compte des espèces ioniques présentes en solution est indispensable pour décrire correctement les phénomènes mis en jeu lors des essais expérimentaux. Les études dans la littérature [19, 115] ont permis de mettre en évidence l'existence de potentiels thermodynamiques qui régissaient les phénomènes de diffusion. Dans le cas de la diffusion ionique, ce potentiel est appelé potentiel électrochimique. Il permet d'aboutir à l'équation de Nernst-Planck qui s'écrit à l'échelle maroscopique sous la forme suivante [19, 115] :

$$\mathbf{J}_i = -D_i \left[\operatorname{grad} c_i + c_i \operatorname{grad} (\ln \gamma_i) + \frac{c_i z_i F}{RT} \operatorname{grad} \psi \right] \tag{3.2}$$

où $\mathbf{J}_i$, D_i, c_i, γ_i et z_i sont respectivement le flux molaire [mol.m^{-2}.s^{-1}], le coefficient de diffusion effectif [m^2.s^{-1}], la concentration [mol.m^{-3}], le coefficient d'activité et la valence de l'espèce ionique i. F est la constante de Faraday ($96485,309\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$), R est la constante des gaz parfaits ($8,3143$ J.mol^{-1}.K^{-1}), T est la température [K], ψ est le potentiel électrique [V]. Ce potentiel électrique ψ tient compte à la fois du potentiel électrique externe qui peut être dû par exemple à un essai de migration accélérée, et du potentiel interne qui traduit l'influence des interactions dues aux charges des ions.

Dans cette approche multi-espèce, le coefficient de diffusion effectif de chaque espèce prise en compte doit être connu. Plusieurs études dans la littérature ont montré que la matrice cimentaire hydratée affecte la diffusion des cations plus considérablement que celle des anions [116, 117]. D'ailleurs, la tortuosité semble être différente pour le cation et l'anion. Ces effets peuvent être expliqués par la fixation des ions chlorures sur la surface chargée de la paroi des pores. Néanmoins, faute de données expérimentales, dans le cadre de ce travail, nous allons rajouter une hypothèse supplémentaire. Nous supposons que la porosité connectée, la striction des pores et la tortuosité ont une même définition et une valeur identique quelque soit l'ion considéré. C'est-à-dire que le coefficient de diffusion effectif ne dépend que de la structure du milieu poreux et de son coefficient de diffusion en solution libre. La valeur du coefficient de diffusion effectif est donc indépendante de la composition de la solution

Tableau 3.1: *Coefficients de diffusion ionique dans l'eau à 298 K*

Cations	D_i^o [10^{-9} m^2.s^{-1}]	Anions	D_i^o [10^{-9} m^2.s^{-1}]
Na^+	1,33	OH^-	5,3
K^+	1,96	Cl^-	2,03
H^+	9,31	$Al(OH)_4^-$	0,542
Ca^{2+}	0,792	I^-	2,05

interstitielle, de la concentration des espèces ioniques, et du choix des essais expérimentaux pour identifier ce coefficient. L'influence globale de la géométrie du milieu est représentée par la tortuosité τ, affectée au coefficient de diffusion ionique dans une solution infiniment diluée. La validité de cette hypothèse a été démontrée, du point de vue théorique, par Samson *et al.* [115]. Le coefficient de diffusion effectif de chaque ion dans le béton est ainsi défini :

$$D_i = \tau \phi D_i^o \tag{3.3}$$

où D_i est le coefficient de diffusion effectif de l'ion i dans le béton [m^2.s^{-1}] et ϕ la porosité. Le coefficient de diffusion à dilution infinie de l'espèce ionique i, D_i^o, est directement proportionnel à sa mobilité en solution (à température constante) et est approché par l'équation de Nernst-Einstein :

$$D_i^o = \frac{k_b T \beta_i}{e\,|z_i|} \tag{3.4}$$

où β_i est la mobilité de l'espèce chimique i [m^2.s^{-1}.V^{-1}] dans l'électrolyte libre, T est la température [K], e est la charge de l'électron (1.6×10^{-19} C), k_b la constante de Boltzmann (1.381×10^{-23} J.K^{-1}). Les valeurs de D_i^o pour différentes espèces chimiques sont représentées dans le tableau 3.1.

3.3.2 Equation de Poisson ou électroneutralité

Afin de déterminer le potentiel électrique dans le système d'équations de Nernst-Planck (cf. équations 3.2), il est primordial de compléter le système par une équation de Poisson ou d'électroneutralité voire de courant nul. Truc *et al.* [19] et Li *et al.* [103] ont résolu le système d'équation de Nernst-Planck en adoptant l'hypothèse de courant nul alors que Marchand *et al.* [106] ont employé l'équation de Poisson. Pour étudier la pertinence des hypothèses utilisées, nous proposons dans l'annexe B une petite démonstration de l'équivalence de ces hypothèses.

Du point de vue numérique, l'implantation numérique de l'équation de Poisson est compliquée car il apparaît dans cette équation un constant diélectrique du milieu. Ayant une valeur très faible, cette constante relie le potentiel électrique et la densité de charge dans l'espace. Elle est particulièrement délicate à déterminer pour un milieu poreux comme le béton. L'utilisation de la condition d'électroneutralité est en revanche plus simple à utiliser car elle réduit le nombre d'inconnues. Par conséquent, dans cette étude, l'évolution du potentiel électrique est exprimée par une condition d'électroneutralité :

$$F\left(\sum z_i c_i\right) = 0 \tag{3.5}$$

Cette hypothèse a été validée théoriquement par Revil [118] et Moyne et Murad [119]. Par ailleurs, Nguyen *et al.* [5, 22] ont montré, par des simulations numériques, qu'à l'échelle centimétrique, l'utilisation de la condition d'électroneutralité ou de l'équation de Poisson fournira les mêmes

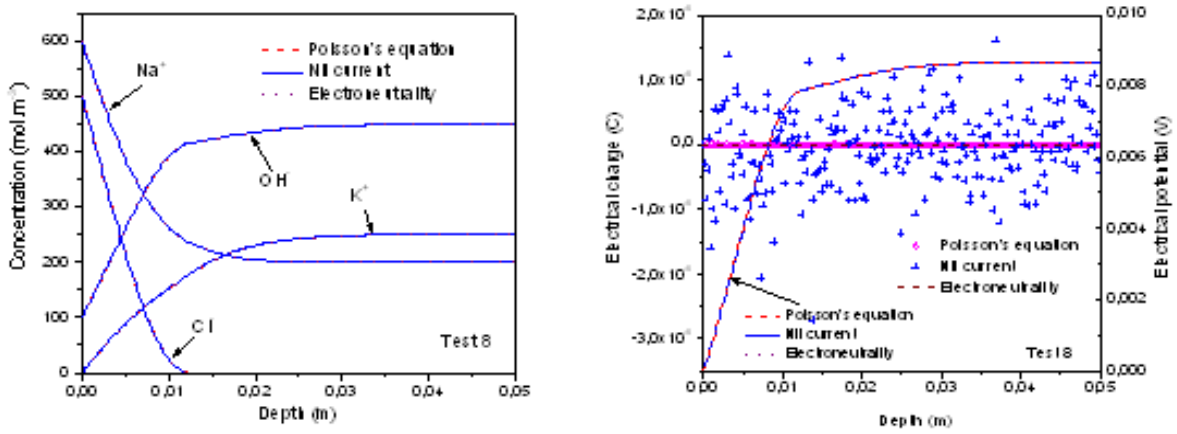


Figure 3.3: *Influence des méthodes de détermination du potentiel électrique sur la prédiction des profils de concentration en ions [22]*

résultats (cf. figure 3.3). Les résultats du calcul de charge électrique (cf. figure 3.3) indiquent que les calculs avec la condition de courant nul ou l'équation de Poisson permettent de vérifier la condition de l'électroneutralité (aux défauts numériques près) et, ce faisant, que l'hypothèse, qui consiste à supposer l'électroneutralité au lieu de prendre en compte l'équation de Poisson, est valable.

3.4 Bilans de matière pour l'ensemble des constituants

Les équations de conservation de la masse de chacun des éléments atomiques Na, K, Ca, Al, Cl, H, O présents en phases liquide et solide lorsqu'ils sont impliqués dans les réactions évoquées précédemment constituent la base fondamentale de la modélisation. Ces équations prennent la forme générale :

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_\alpha \tag{3.6}$$

où l'indice α représente les 7 atomes mentionnés plus haut. n_α désigne le contenu molaire de l'atome α en phase liquide ou solide par unité de volume de matériau poreux et $\mathbf{J}_\alpha$ est le flux molaire de α.

On adopte les notations suivantes pour les contenus molaires n_α et les flux $\mathbf{J}_\alpha$:

$$\begin{cases} n_{\mathrm{Cl}} = \phi c_{\mathrm{Cl}^-} + 2s_{\mathrm{SF}} + s_{\mathrm{Cl}^-} \\ \mathbf{J}_{\mathrm{Cl}} = \mathbf{J}_{\mathrm{Cl}^-} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_{\mathrm{Na}} = \phi c_{\mathrm{Na}^+} \\ \mathbf{J}_{\mathrm{Na}} = \mathbf{J}_{\mathrm{Na}^+} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_{\mathrm{K}} = \phi c_{\mathrm{K}^+} \\ \mathbf{J}_{\mathrm{K}} = \mathbf{J}_{\mathrm{K}^+} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_{\mathrm{Ca}} = \phi c_{\mathrm{Ca}^{2+}} + s_{\mathrm{Ca(OH)_2}} + 3s_{\mathrm{C_3A}} + 4s_{\mathrm{SF}} \\ \mathbf{J}_{\mathrm{Ca}} = \mathbf{J}_{\mathrm{Ca}^{2+}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_{\mathrm{Al}} = \phi c_{\mathrm{Al(OH)_4^-}} + 2s_{\mathrm{C_3A}} + 2s_{\mathrm{SF}} \\ \mathbf{J}_{\mathrm{Al}} = \mathbf{J}_{\mathrm{Al(OH)_4^-}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_{\mathrm{O}} = \phi \left(c_{\mathrm{OH^-}} + 4c_{\mathrm{Al(OH)_4^-}} + c_{\mathrm{H_2O}} \right) + 2s_{\mathrm{Ca(OH)_2}} + 12s_{\mathrm{C_3A}} + 16s_{\mathrm{SF}} + s_{\mathrm{OH^-}} \\ \mathbf{J}_{\mathrm{O}} = \mathbf{J}_{\mathrm{OH^-}} + 4\mathbf{J}_{\mathrm{Al(OH)_4^-}} + \mathbf{J}_{\mathrm{H_2O}} \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_{\mathrm{H}} = \phi \left(c_{\mathrm{H^+}} + c_{\mathrm{OH^-}} + 4c_{\mathrm{Al(OH)_4^-}} + 2c_{\mathrm{H_2O}} \right) + 2s_{\mathrm{Ca(OH)_2}} + 12s_{\mathrm{C_3A}} + 20s_{\mathrm{SF}} + s_{\mathrm{OH^-}} \\ \mathbf{J}_{\mathrm{H}} = \mathbf{J}_{\mathrm{H^+}} + \mathbf{J}_{\mathrm{OH^-}} + 4\mathbf{J}_{\mathrm{Al(OH)_4^-}} + 2\mathbf{J}_{\mathrm{H_2O}} \end{cases}$$

où c_i [mol.m^{-3} de solution] est la concentration de l'espèce ionique i dans la solution interstitielle. $s_{\mathrm{Ca(OH)_2}}$, $s_{\mathrm{C_3A}}$, s_{SF} [mol.m^{-3} de matériau] sont respectivement les teneurs en portlandite, en C_3A et en sel de Friedel. $\mathbf{J}_i$ est le flux molaire de l'ion i qui est donné par l'équation (3.2). Enfin, $s_{\mathrm{Cl^-}}$ et $s_{\mathrm{OH^-}}$ [mol.m^{-3} de matériau] sont respectivement les teneurs en ions chlorures et en hydroxyles en phase solide. Selon le mécanisme de l'échange ionique à la surface des C-S-H, on obtient la relation suivante :

$$\frac{\partial s_{\mathrm{OH^-}}}{\partial t} = -\frac{\partial s_{\mathrm{Cl^-}}}{\partial t} \tag{3.7}$$

En faisant une combinaison de deux équations de conservation des atomes O et H, on peut négliger une inconnu dans le système d'équations qui est la concentration de l'eau :

$$\begin{cases} n_{\mathrm{Q}} = 2n_{\mathrm{O}} - n_{\mathrm{H}} = \phi \left(c_{\mathrm{OH^-}} - c_{\mathrm{H^+}} + 4c_{\mathrm{Al(OH)_4^-}} \right) + 2s_{\mathrm{Ca(OH)_2}} + 12s_{\mathrm{C_3A}} + 12s_{\mathrm{SF}} + s_{\mathrm{OH^-}} \\ \mathbf{J}_{\mathrm{Q}} = 2\mathbf{J}_{\mathrm{O}} - \mathbf{J}_{\mathrm{H}} = \mathbf{J}_{\mathrm{OH^-}} - \mathbf{J}_{\mathrm{H^+}} + 4\mathbf{J}_{\mathrm{Al(OH)_4^-}} \end{cases}$$

Finalement, on retient 6 équations de conservation de la masse des éléments atomiques Cl, Na, K, Ca, Al et Q. Pour compléter le système d'équations, il faut ajouter des relations qui contrôlent l'équilibre physico-chimique des ions en phases liquide et solide. Ceci fait l'objet de la section suivante.

3.5 Traitement des équilibres physico-chimiques

La composition de la solution interstitielle est en permanence modifiée par la diffusion des espèces. Ceci déplace les équilibres chimiques. Par exemple, si la concentration du calcium en solution externe est inférieure à celle de la solution interstitielle (qui est initialement en équilibre chimique avec les phases solides), le départ par diffusion de cette espèce conduit à une diminution de la concentration du calcium dans la solution interstitielle, ce qui déséquilibre le système solution interstitielle - phases solides. L'objectif de cette partie est de mettre en place une méthode d'intégration des équilibres chimiques dans la modélisation.

Rappelons d'abord que la quantité d'ions chlorures adsorbés physiquement sur les C-S-H peut être exprimée en fonction de la concentration de ces ions dans la solution (cf. section 2.4.2) :

$$s_{\mathrm{Cl^-}} = N_{\mathrm{CSH}} \frac{\alpha c_{\mathrm{Cl^-}}}{c_{\mathrm{OH^-}} + \beta c_{\mathrm{Cl^-}}}$$

Cette expression peut être introduite directement dans l'équation (3.6), en sachant que :

$$\frac{\partial s_{\mathrm{Cl^-}}}{\partial t} = \frac{\partial s_{\mathrm{Cl^-}}}{\partial c_{\mathrm{Cl^-}}} \frac{\partial s_{\mathrm{Cl^-}}}{\partial t} + \frac{\partial s_{\mathrm{Cl^-}}}{\partial c_{\mathrm{OH^-}}} \frac{\partial s_{\mathrm{OH^-}}}{\partial t} \tag{3.8}$$

Nous nous attachons donc dans cette partie à mettre en place une modélisation des réactions chimiques (dissolution ou précipitation) qui réagissent dans le milieu poreux lors des variations de concentrations ioniques dues à la diffusion dans la solution interstitielle du béton. De nombreux auteurs tels que Adenot [20], Marchand *et al.* [106], Guillon [107] se sont intéressés à la diffusion couplée par des réactions chimiques dans un milieu poreux. Le processus de dissolution/précipitation est en général engendré par une condition aux limites agressive. La différence entre la concentration en soluté de la solution interstitielle et celle de la solution environnante entraîne la diffusion en phase liquide du soluté et donc un abaissement de sa concentration dans le milieu poreux. L'équilibre entre les phases liquide et solide est alors rompu, provoquant la dissolution ou précipitation du minéral.

Les phases solides considérées dans cette modélisation sont la portlandite, le C_3A et le sel de Friedel. Les constantes d'équilibre sont présentées dans le tableau 2.5. Les réactions chimiques sont considérées comme instantanées. L'approximation de l'équilibre local peut être formulée lorsque la vitesse de dissolution et de précipitation des espèces solides est infiniment plus élevée que la vitesse de transport des espèces en solution. D'après Buil *et al.* [120] et Barbarulo *et al.* [121], cette hypothèse est applicable aux matériaux cimentaires. Cette approximation conduit à considérer que le système thermodynamique pâte de ciment/solution interstitielle suit constamment une succession d'états d'équilibres infinitésimaux. En particulier, lors d'une perturbation imposée par un flux diffusif d'espèces en solution, un nouvel équilibre thermodynamique se met immédiatement en place à la suite de réactions de dissolution, précipitation ou adsorption. En conséquence, cette hypothèse conduit à ne pas avoir à prendre en compte les effets cinétiques de réactions chimiques. L'équilibre chimique est alors déterminé à l'aide d'équations de loi d'action de masse, algébriques, au lieu d'être déterminé à partir des équations différentielles qui régissent les processus cinétiques. Le gain du point de vue résolution numérique est par conséquent très intéressant. L'hypothèse de l'équilibre local étant posée, la cinétique de pénétration ou lixiviation des espèces ioniques ne dépendra que des équilibres chimiques et de la vitesse de diffusion.

Notons que l'équilibre chimique des phases solides présentes dans le matériau est satisfait à moins que la phase solide ait totalement disparue. L'équilibre chimique de toutes les phases solides doit être vérifié à chaque nœud du maillage en considérant la concentration de toutes les espèces ioniques à cet endroit. Considérons par exemple le cas de la porlandite (cf. équation 2.14). L'équilibre impose :

$$\{Ca^{2+}\}\{OH^{-}\}^2 = K_P \tag{3.9}$$

tant qu'il y a du $Ca(OH)_2$ en phase solide.

Pour le processus de dissolution ou précipitation, la teneur en phase solide n'intervient pas dans l'équation (3.9). En outre, lors qu'il n'y a plus de phase solide, le produit de l'activité peut être inférieur à la constante d'équilibre K_P. Ainsi il est plus précis de l'exprimer comme l'inégalité :

$$\{Ca^{2+}\}\{OH^{-}\}^2 \begin{cases} = K_P \text{ si la portlandite est présente} \\ < K_p \text{ si la portlandite est totalement dissolus} \end{cases} \tag{3.10}$$

Cette inégalité provoque une discontinuité sur le profile de la teneur en portlandite dans le matériau [122]. Supposons que les ions présents dans la solution interstitielle (Ca^{2+}, OH^{-}) et initialement équilibrés avec la phase solide $Ca(OH)_2$ dans le matériau puissent être diffusés hors du matériau. Au premier abord, les concentrations de Ca^{2+} et de OH^{-} peuvent être décrites par l'équation (3.9) car la phase solide existe encore. A la surface du matériau, le produit de l'activité deviendra de plus en plus inférieur à sa valeur initiale. Le solide se dissoudra ainsi, remettant les ions Ca^{2+} et OH^{-} en solution pour atteindre l'équilibre chimique, jusqu'à ce qu'il y ait plus de solide à cet endroit. Ensuite, le même processus se produira à côté de l'endroit précédent. Le problème est dit dégénéré et présente une frontière libre qui progresse à vitesse finie dans le matériau. Cette frontière libre est

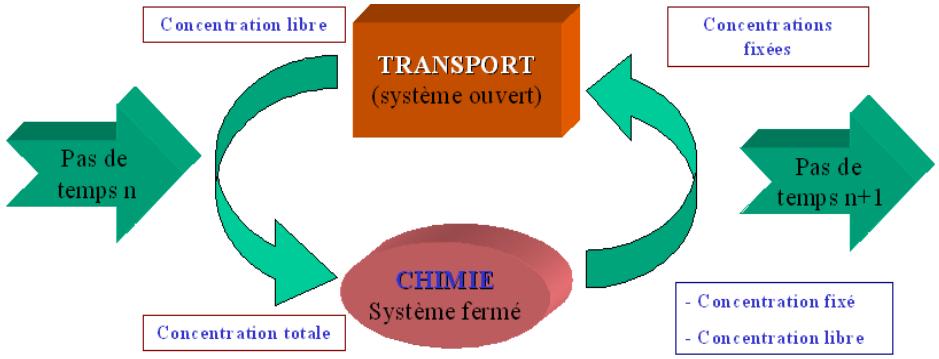


Figure 3.4: *Traitement des équations de transport réactif par la méthode de séparation d'opérateur.*

un front de dissolution qui sépare une zone où la portlandite est totalement dissoute et le produit d'activité des ions est inférieur ou égal à la constante d'équilibre, d'une zone où le produit d'activité des ions est égal à la constante d'équilibre et la phase solide n'est pas altérée.

Les équations de conservation de la masse seront affectées par le comportement discontinu de ce type de réaction chimique. Par exemple, dans la zone où la teneur en solide est zéro, les inconnus sont seulement les concentrations des ions dans la phase aqueuse. Lorsque la phase solide est encore présente, il faut ajouter un terme dans l'équation de transport pour tenir compte de l'échange entre les phases aqueuses et solides. Plusieurs techniques ont été développées pour résoudre ce problème.

La première technique qui est décrite complètement dans [20] consiste à découper la zone de diffusion en k zones caractérisées par les propriétés minéralogiques constantes. Les équations de transport sont résolues dans chaque zone en considérant la condition de conservation au niveau des fronts. Le système des équations se compose des équations de transport dans chaque zone et des équations de Rankine-Hugoniot à la frontière de deux zones attenantes l'une à l'autre. Bien que cette méthode soit mathématiquement judicieuse, au point de vue numérique, elle provoque des complications importantes. Les équations de transport se différencient selon la zone dans laquelle elles sont appliquées, ceci exige un algorithme très complexe. Par conséquent, une simplification du modèle de transport est nécessaire afin de schématiser la méthode (par exemple dans son travail, Adenot [20] a utilisé la loi de Fick pour décrire le transport des ions où un seul coefficient de diffusion a été utilisé pour tous les ions).

La deuxième technique consiste à séparer les opérateurs : transport et réaction chimique [106, 123]. Dans la première étape du calcul, les profils de concentration des diverses espèces sont calculés avec un modèle de transport. Le calcul est réalisé sans tenir compte des réactions chimiques (*i.e.* le terme $\partial s_i/\partial t$ n'est pas considéré). Ensuite, les concentrations ioniques à chaque nœud du maillage sont vérifiées pour savoir si la condition d'équilibre chimique est satisfaite pour chaque phase solide. Si ce n'est pas le cas, le retour à l'équilibre s'obtient à l'aide d'un calcul réalisé séparément par un opérateur chimique. Ce dernier permet la détermination des quantités solides à précipiter ou à dissoudre. Après cette opération, les profils de concentration modifiés joueront le rôle de conditions initiales de la prochaine itération. Une représentation schématique de cette méthode est illustrée dans la figure 3.4.

Cet algorithme est très intéressant car il permet d'utiliser des codes spécifiques qui ont été développés spécifiquement pour calculer les équilibres chimiques. En effet, les opérateurs de transport et de chimie se différencient et les méthodes mathématiques sont adaptées à la résolution de chacun d'eux. L'opérateur de transport est une équation aux dérivées partielles qui est, dans le cas du transport en milieu poreux, formée d'une partie parabolique et d'une partie hyperbolique. L'opérateur de chimie est un système d'équations algébriques non linéaires. En séparant la résolution de

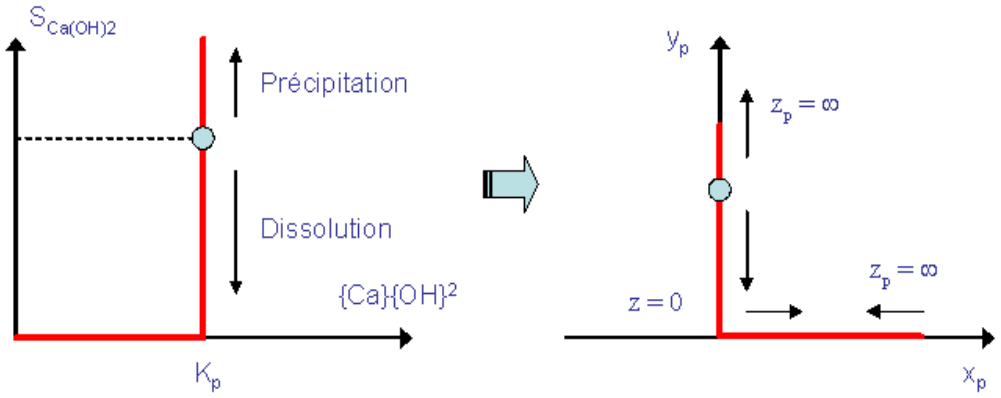


Figure 3.5: *Loi de dissolution/précipitation instantanée.*

ces opérateurs, il est possible de mettre en œuvre, pour chaque type d'équation, la méthode mathématique la mieux adaptée à sa résolution. De plus, la séparation des opérateurs donne la possibilité de mettre en place de façon simple et efficace la parallélisation des calculs. Le problème de cette méthode réside dans le fait que le pas de temps utilisé dans le calcul doit être suffisamment court pour permettre l'observation du déplacement des fronts de dissolution ou de précipitation. Si ce pas de temps est trop grand, les réactions se produiront sur une large zone, et les fronts de dissolution ou précipitation ne seront pas suffisamment "raides". L'approche par séparation d'opérateur est donc présentée comme une technique coûteuse en temps de calcul. Comme le soulignent Van der Lee et De Windt [124], la séparation des opérateurs peut introduire des erreurs systématiques lors de la résolution des équations de transport réactif.

A ce titre, nous avons développé une nouvelle technique dont les mathématiques sont décrites ci-dessous.

D'abord, notons $s_{\mathrm{Ca(OH)_2}}$ la quantité de $\mathrm{Ca(OH)_2}$ en phase solide, la dissolution instantanée du $\mathrm{Ca(OH)_2}$ peut être traduite par le système d'inégalités suivant [122] :

$$\begin{cases} s_{\mathrm{Ca(OH)_2}} \geq 0 \\ K_p \geq \{\mathrm{Ca^{2+}}\}\{\mathrm{OH^-}\}^2 \\ \left[K_p - \{\mathrm{Ca^{2+}}\}\{\mathrm{OH^-}\}^2\right] s_{\mathrm{Ca(OH)_2}} = 0 \end{cases} \tag{3.11}$$

La teneur de la phase solide est représentée en fonction du produit des activités sur la figure 3.5 de gauche selon la loi (3.11). La dissolution de la portlandite est modélisée sur cette figure par une partie de courbe parfaitement verticale. Cette représentation traduit le fait que, tant que la portlandite n'est pas complètement dissoute, le produit d'activité $\{\mathrm{Ca^{2+}}\}\{\mathrm{OH^-}\}^2$ reste fixé à K_p. Ce graphique particulier est à l'origine, dans le modèle, d'un front de dissolution "raide" de la portlandite dans le matériau qui sépare la zone saine de la pâte de ciment d'une zone parfaitement dégradée.

L'idée nouvelle est l'utilisation des variables qui font apparaître simultanément la teneur en phase solide et la concentration des ions en phase liquide. Pour illustrer la méthode, considérons le système suivant :

$$x_p \geq 0\,;\; y_p \geq 0\,;\; x_p y_p = 0 \tag{3.12}$$

où x_p et y_p sont des quantités sans dimension. Le cas précédent se ramène à :

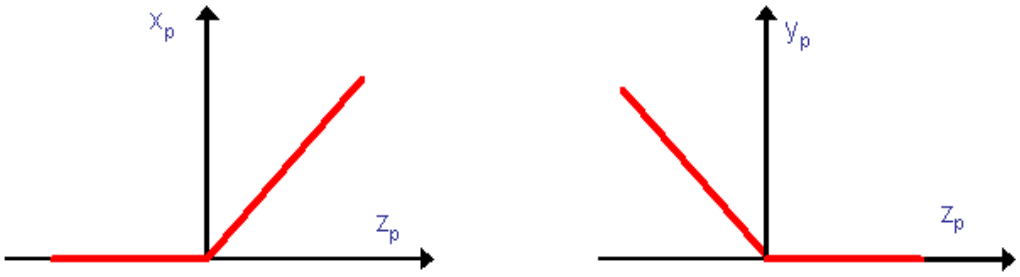


Figure 3.6: *Variation de x_p et y_p en fonction de z_p.*

$$x_p = 1 - \frac{\{Ca^{2+}\}\{OH^-\}^2}{K_p} \text{ et } y_p = \frac{s_{Ca(OH)_2}}{s^o_{Ca(OH)_2}} \tag{3.13}$$

où $s^o_{Ca(OH)_2}$ est la quantité de référence de la portlandite.

Le système (3.12) est illustré graphiquement sur la figure 3.5 de droite.

Posons $z_p = x_p - y_p$. On voit alors que x_p et y_p peuvent être paramétrés par z de la façon suivante (cf. figure 3.6) :

$$\begin{cases} x_p = \frac{1}{2}\left(|z_p| + z_p\right) \\ y_p = \frac{1}{2}\left(|z_p| - z_p\right) \end{cases} \tag{3.14}$$

La méthode consiste donc à substituer le système d'égalités (3.14) au système d'inégalités (3.12).

En résumé, il y a, dans ce problème, deux équations de bilan de matière pour deux ions OH^- et Ca^{2+} et deux dernières relations (équation 3.14). Ces quatre équations correspondent à quatre inconnues : les concentrations des ions OH^- et Ca^{2+} en solution, la teneur de la portlandite en phase solide $s_{Ca(OH)_2}$ et une inconnue n'ayant pas de sens physique z_p.

Notons que, en utilisant cette technique, les équations de transport et les réactions chimiques sont résolues de manière simultanée. Ainsi, le temps de calcul est réduit significativement en comparaison avec la deuxième technique.

3.6 Evolution de la porosité et du coefficient de diffusion

A la fin de chaque itération du calcul réactif, des phases solides se sont dissouts et d'autres ont précipité. Le bilan volumique des espèces dissoutes ou précipitées après un nouvel équilibre chimique conduit à l'évolution de la valeur de la porosité capillaire. Le coefficient de diffusion dans le matériau peut donc évoluer.

En effet, la porosité du matériau est calculée à partir de la différence entre le volume occupé par ce matériau et le volume des phases solides. Au cours de la pénétration des ions chlorures, la porosité du matériau varie avec la dissolution de la portlandite ou la précipitation du sel de Friedel. Sa variation $\Delta\phi$ est donnée par l'expression suivante :

$$\Delta\phi = \sum_i \bar{v}_i \left(s^o_i - s_i\right) \tag{3.15}$$

Tableau 3.2: *Volumes molaires des phases solides*

Constituants	v_i [$cm^3.mol^{-1}$]
$Ca(OH)_2$	33, 21
C_3A	89, 17
Sel de Friedel	296, 69

où s_i^o et s_i sont la teneur initiale et actuelle de la phase solide i, $\bar{v}_i$ est le volume molaire de la composante i (cf. tableau 3.2).

Différentes études expérimentales ont permis d'obtenir des modèles empiriques reliant la porosité et le coefficient de diffusion. Plus récemment, Bent *et al.* [125] ont proposé un modèle empirique pour calculer le coefficient de diffusion des pâtes de ciment. Selon ces auteurs, la tortuosité peut être calculée en fonction de la porosité comme suit :

$$\tau = \frac{0,0004}{\beta} + \frac{0,03}{\beta}\phi^2 + 1,7\left(\phi - 0,17\right)^2 H\left(\phi - 0,17\right) \tag{3.16}$$

où ϕ est la porosité capillaire, H est la fonction Heaviside ($H(x) = 1$ si $x > 0$ et 0 sinon) et β est une fonction de la quantité de fumée de silice additionnée, β est égale respectivement à 1 ; 1, 33 ; 4 ; 8 lorsque la quantité de fumée additionnée vaut 0% ; 3% ; 6% et 10%.

3.7 Méthode de résolution numérique

Nous dénombrons 16 inconnues pour le problème exposé :

- les concentrations des espèces chimiques en solution : OH^-, H^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, $Al(OH)_4^-$, Cl^-
- les contenus molaires des phases solides : $Ca(OH)_2$, C_3A, sel de Friedel
- la quantité des ions chlorures adsorbés sur les C-S-H : s_{Cl^-}
- le potentiel électrique : ψ
- la porosité : ϕ
- les inconnues supplémentaires : $z \times 3$ équilibres chimiques

Nous disposons de 5 équations de bilans de matière sur les éléments atomiques Cl, Na, K, Ca, Al et d'une équation de bilan sur la quantité $n_Q = 2n_O - n_H$ (cf. équation 3.6).

En terme d'adsorption physique, nous considérons l'échange ionique des ions Cl^- avec les ions OH^- des C-S-H (cf. équation 2.22). Chaque loi d'équilibre chimique est intégrée dans l'équation de conservation de bilan de matière par 2 équations (système d'équations 3.14). Il en résulte au total 6 équations correspondant à 3 phases solides considérées dans ce modèle. En plus, nous avons une équation d'auto-hydrolyse de l'eau qui donne une relation entre les concentrations en OH^- et en H^+ ; puis une équation de l'électroneutralité qui permet de tenir compte du couplage entre les transferts des ions dans la solution (équation 3.5) ; et finalement une équation d'évolution de la porosité (équation 3.15).

Les équations et les inconnues du problème sont récapitulées dans les tableaux 3.3 et 3.4.

La résolution de ce système d'équations étant relativement complexe, le recours aux méthodes numériques est apparu indispensable. Différentes méthodes numériques sont envisageables pour résoudre ce problème, telles que les éléments finis, les différences finies et les volumes finis. La technique des volumes finis est la plus souvent utilisée pour la résolution de problèmes de transferts associés à des réactions chimiques car elle respecte parfaitement les équations de bilan [126]. C'est

Tableau 3.3: *Equations et données du modèle. L'indice a parcourt les 6 éléménts : Cl, Na, K, Ca, Al, Q. L'indice i parcourt les 7 ions : Cl^-, Na^+, K^+, Ca^{2+}, $Al(OH)_4^-$, H^+, OH^-. L'indice k parcourt les 3 solides : C_3A, CH, SF. Les fonctions P_k représentent les produits des artivités $P_k = \Pi_k a_i^{v_i^k}$*

Equations		Données	
	(nb)	physiques	matériaux
$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = -\,\mathrm{div}\underline{\mathbf{J}_\alpha}$	(6)		
$n_a = L_a\left(\phi\rho_i\right) + L_a^{'}\left(s_k, s_{\mathrm{Cl}^-}\right)$	(6)		
$\underline{\mathbf{J}_\alpha} = L_a\left(\underline{\mathbf{J}_i}\right)$	(18)		
$\underline{\mathbf{J}_i} = -D_i^o\phi\tau\left(\underline{\nabla\rho_i} + \rho_i\frac{Fz_i}{RT}\underline{\nabla\psi}\right)$	(21)	D_i^o	τ
$\phi = \phi_o + \sum_k V_k\left(s_k^o - s_k\right)$	(1)	V_k	ϕ_o, s_k^o
$\sum_i z_i c_i = 0$	(1)		
$\rho_{\mathrm{H}^+}\rho_{\mathrm{OH}^-} = K_w$	(1)	K_w	
$s_k \geq 0; P_k \leq K_k; s_k\left(P_k - K_k\right) = 0$	(3)	K_k	
$s_{\mathrm{Cl}^-} = N_{\mathrm{CSH}}\frac{\alpha\rho_{\mathrm{Cl}^-}}{\rho_{\mathrm{OH}^-}+\beta\rho_{\mathrm{Cl}^-}}$	(1)		$N_{\mathrm{CSH}}, \alpha, \beta$
Total	(58)		

Tableau 3.4: *Liste et nombre des inconnues*

Inconnues	(nb)
n_a	(6)
$\underline{\mathbf{J}_\alpha}$	(18)
ρ_i	(7)
$\underline{\mathbf{J}_i}$	(21)
ψ	(1)
ϕ	(1)
s_k	(3)
s_{Cl^-}	(1)
Total	(58)

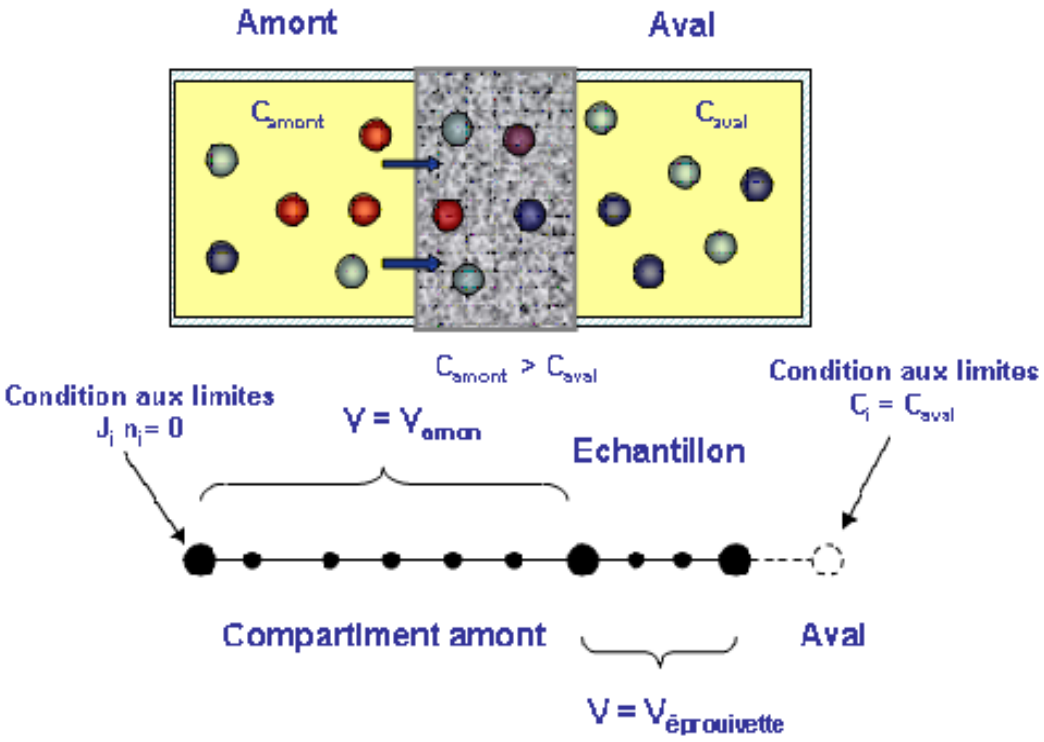


Figure 3.7: *Principle des essais de diffusion des ions chlorures*

celle-ci que nous choisissons pour mettre en œuvre numériquement notre problème. La théorie en est brièvement présentée dans l'annexe A.

La résolution numérique est menée pour une géométrie 1D. Les équations sont discrétisées suivant un schéma implicite. La résolution de ce système est réalisée à chaque pas de temps par itération à l'aide de l'algorithme de Newton. Enfin, afin de minimiser le temps de calcul et les erreurs du schéma, le pas de temps est automatiquement ajusté en fonction de la variation relative des inconnues : il est donc d'autant plus petit que la variation relative maximale des inconnus est grande.

3.8 Simulations et analyses des essais de diffusion naturel en régime stationnaire

Les sections précédentes ont permis d'établir les bases théoriques d'une modélisation relativement complète du processus de pénétration des ions chlorures dans le béton. Dans cette partie, nous testons le "comportement" du modèle en essayant de simuler les essais de diffusion ou migration en régime stationnaire. En effet, l'essai en régime stationnaire est celui qui permet le mieux de s'affranchir de la plupart des interactions ions-matrice. Cela permet de constater de façon très nette les mécanismes de transport des ions dans le béton. De plus, ces essais ont été largement étudiés ces dernières années, une base de comparaison avec des résultats expérimentaux est alors possible. Une explication de quelques phénomènes intéressants observés expérimentalement dans la littérature sera proposée.

Tableau 3.5: *Les informations utilisées dans les simulations numériques*

Caractéristiques	**Valeur**
Porosité [%]	14%
Densité massique [kg.m^{-3}]	2400
Isotherme d'adsorption	$\alpha = 0,0451$; $\beta = 2,66$
$N_{C\text{-}S\text{-}H}$ [mol.m^{-3}]	1100
$N_{Ca(OH)_2}$ [mol.m^{-3}]	2350
N_{C_3A} [mol.m^{-3}]	22,5
Tortuosité	$7,874 \times 10^{-3}$
Epaisseur de l'éprouvette [cm]	1
Volume de compartiment [m^{-3}]	$3,73 \times 10^{-4}$
Section de l'éprouvette [m^{-2}]	$7,088 \times 10^{-3}$

Tableau 3.6: *Conditions expérimentales d'essais et de simulations*

Solution	Concentration [mol.m^{-3}]					
	Cl^-	OH^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	$Al(OH)_4^-$
Interstitielle	0	108	25	76,9	3,06	0,017
Amont	$c_{Cl^-}^{amont}$	108	$25 + c_{Cl^-}^{amont}$	83	0	0
Aval	0	108	25	83	0	0

3.8.1 Simulations de l'essai de diffusion en régime stationnaire

Le modèle proposé permet de simuler les essais de diffusion en régime stationnaire. Ces essais consistent à déterminer la quantité d'ions chlorures qui traversent un échantillon du compartiment amont au compartiment aval (cf. figure 3.7). La simulation est comparée aux expériences de Bigas [18]. Un certain nombre de commentaires relatifs aux entrées du modèle peuvent être effectués. Les teneurs en phases solides sont déterminées à partir de la formulation du mortier et de l'analyse chimique du ciment (cf. section 2.3.1). Les paramètres de l'isotherme d'adsorption sont identifiés dans la section 2.5. Les paramètres nécessaires à la simulation sont regroupés dans le tableau 3.5. Les données présentées dans le tableau 3.6 correspondent aux conditions expérimentales des essais de diffusion [18]. Il est nécessaire de rappeler ici que dans ces essais, le compartiment aval était maintenu à une concentration en ions chlorures quasiment nulle par un renouvellement régulier de la solution aval, par contre, il n'y a pas de renouvellement pour la solution dans le compartiment amont. Pour modéliser de façon plus précise les conditions d'essai, le système composé par le compartiment amont et l'échantillon a été considéré dans les simulations numériques. La concentration des ions dans la solution amont, reportée dans le tableau 3.6, correspond à la condition initiale à l'instant $t = 0$. La longueur du compartiment utilisé dans les simulations est calculée à partir de son volume et de la section de l'éprouvette ($L_{amont} = 3,73 \times 10^{-4}/7,088 \times 10^{-3} = 0,53$ m).

La figure 3.8 représente différents profils que le modèle peut fournir. Bien que la valeur du pH de la solution dans les compartiments amont et aval soit maintenue constante à 13, qui est proche de celle de la solution interstitielle, nous ne pouvons pas exclure tout problème lié à la lixiviation du calcium aux franges du disque en contact avec les solutions externes. Des flux d'ion calcium obtenus numériquement ont confirmé cette remarque. En effet, comme la concentration en calcium

dans la solution extérieure est imposée à zéro, le départ de ces ions vers l'environnement extérieur a lieu et conduit à une dissolution de la portlandite. Remarquons que la formation du sel de Friedel en présence des ions chlorures est à mettre en relation avec la dissolution totale de C_3A dans le matériau. La dissolution ou la précipitation des phases solides modifie la porosité du milieu, notamment dans les zones en contact avec les solutions extérieures où la portlandite est totalement dissoute. Cette observation a été également vérifiée par des mesures expérimentales d'Asenault [16].

L'augmentation de la porosité à la surface exposée a donné naissance à des zones plus poreuses que celles au sein de l'éprouvette. Ceci amène à une vitesse de diffusion importante près de la surface et, par conséquent, à l'apparition d'une plage horizontale sur les profils de concentration en ions (cf. figure 3.8).

3.8.2 Mise en évidence de quelques phénomènes de transport ionique dans les matériaux cimentaires saturés

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence l'effet de certaines caractéristiques de l'essai de migration ou de diffusion sur le transport ionique et par conséquent, de proposer des moyens pour contrôler ces paramètres lors de ces essais.

3.8.2.1 Potentiel de membrane

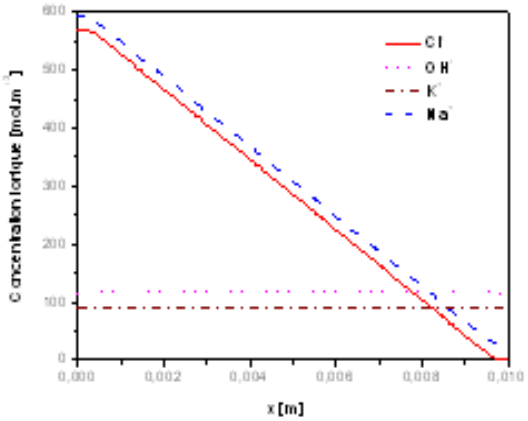
Des résultats expérimentaux dans la littérature [16, 127] ont montré qu'il existe une différence de potentiel aux bornes de l'éprouvette dans l'essai de diffusion. Ces auteurs attribuent cette différence de potentiel à un potentiel de membrane développé par les charges de surface que génèrent les hydrates de la pâte de ciment. Le potentiel de membrane joue un rôle très important dans les propriétés de transport des milieux chargés ayant une faible perméabilité [128]. Les pétroliers ont très tôt mesuré les potentiels de membrane en effectuant des diagraphies dans les forages. Thomas [128] effectua des mesures du potentiel de membrane en laboratoire sur des sables argileux. Les mesures du potentiel de membrane sur des matériaux cimentaires sont cependant peu nombreuses.

En effet, le potentiel de membrane est la somme du potentiel de jonction créé par différentes mobilités des ions dans la solution et du potentiel d'exclusion crée par l'attraction des cations et par la répulsion des anions de la surface chargée négative de la matrice cimentaire. De plus, de nombreux auteurs, par exemple Muurinen *et al.* [129] ; Molera *et al.* [130] ont observé une différence de tortuosité pour les anions et les cations. Ces auteurs attribuent la faible diffusivité des anions à un phénomène d'exclusion anionique qui diminue considérablement la porosité accessible aux anions pour de faibles forces ioniques. En observant le modèle de triple couches électriques (cf. figure 2.20), nous remarquons que les anions et les cations parcourent la même porosité, mais que la quantité d'anions dans la couche diffuse est beaucoup plus faible que celle des cations à cause des répulsions électrostatiques exercées par les parois chargées. L'épaisseur de la couche diffuse diminue lorsque la force ionique augmente [131], ce qui contribue à augmenter l'épaisseur de l'électrolyte libre où les anions diffusent librement. Le coefficient de diffusion effectif des anions augmente donc avec la force ionique du milieu. Pour modéliser ces phénomènes à l'échelle macroscopique, Truc [19] a proposé d'introduire un facteur r_d :

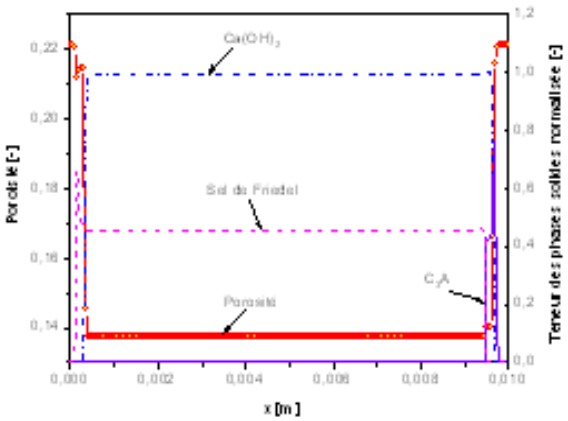
$$r_d = \frac{\tau^-}{\tau^+} \tag{3.17}$$

où $\tau^{\pm}$ représente respectivement la tortuosité du milieu pour les anions ou cations.

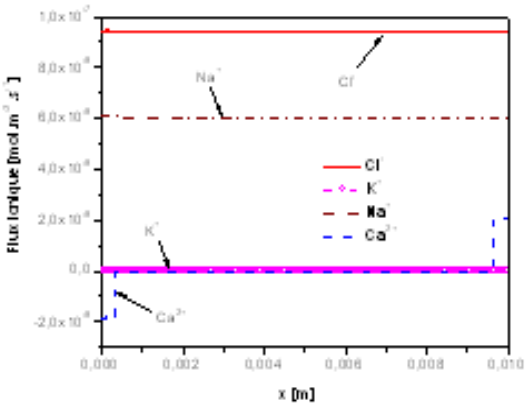
La figure 3.9 représente l'évolution du potentiel de membrane pour différentes valeurs de r_d. Nous avons pu détecter l'existence d'une différence de potentiel entre les deux extrémités de l'éprouvette. Nous nous apercevons que le potentiel augmente très vite au début puis reste relativement constant



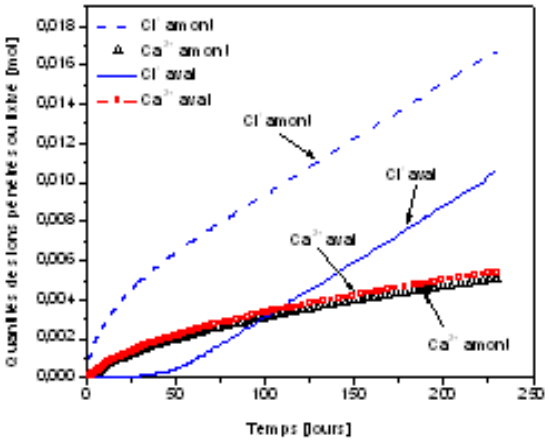
a) Profils de concentration en ion dans la solution interstitielle



b) Profils de teneur des phases solides et de la porosité



b) Flux ioniques en régime stationnaire



d) Evolution des quantités des ions pénétrés ou sortis au cours du temps.

Figure 3.8: *Exemple de sorties du modèle*

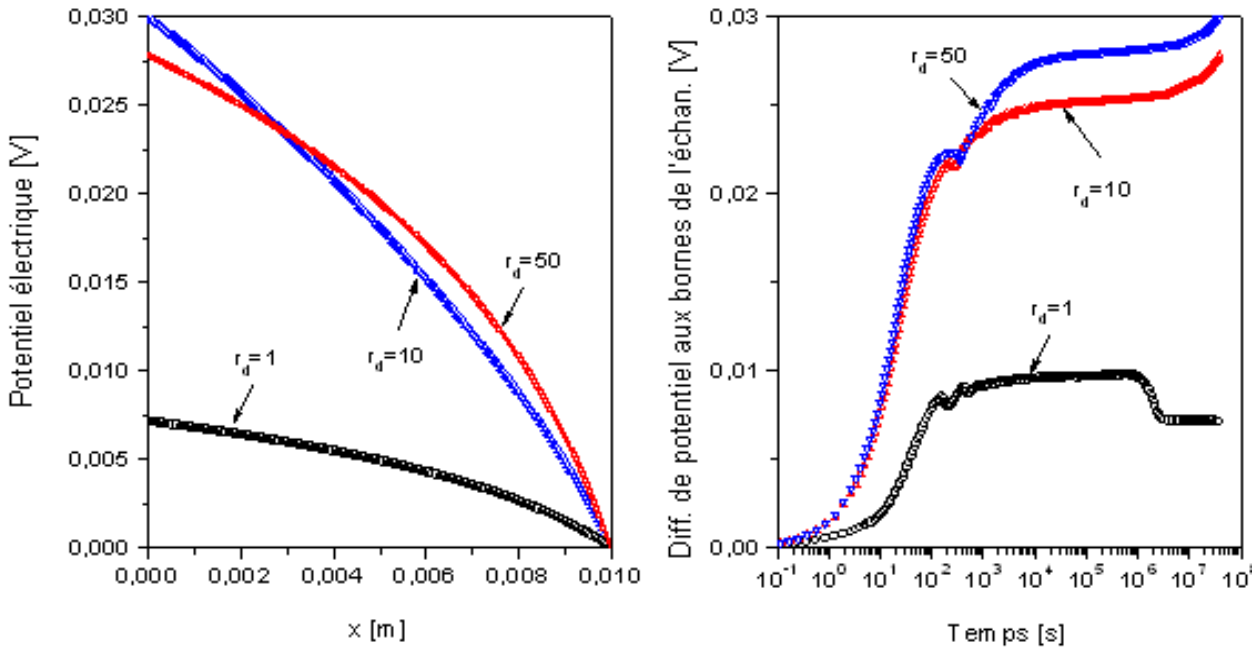


Figure 3.9: *Evolution du potentiel aux bornes de l'éprouvette dans un essai de diffusion (c_{Cl}^{amont}=570 $mol.m^{-3}$).*

après 4 à 6 jours d'essai. De plus, même dans le cas stationnaire, le champ électrique présent dans l'échantillon n'est pas constant. Ce phénomène permet de mettre en évidence l'importance de la prise en compte d'autres espèces ioniques. Dans le cas $r_d = 1$ où l'effet de la charge en surface des hydrates sur le transport des ions n'est pas pris en compte, un faible potentiel de membrane a été obtenu ($\Delta\psi = 7$ mV). Malheureusement, cette différence de potentiel n'a pas été mesurée [18]. Cependant, d'autres auteurs [16, 127] ont pu observer sur des échantillons de mortiers à base de ciment Portland, pour des épaisseurs variant de 10 à 15 mm, des différences de potentiels variant en valeur absolue de 20 mV à 45 mV. Ces auteurs ont également remarqué que les différences de potentiel mesurées aux bornes de l'éprouvette ne semblent pas varier de façon notable pour différentes concentrations en ions chlorures dans la solution amont. En augmentant la valeur de r_d, nous pouvons obtenir un potentiel de membrane ayant le même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. En fait, avec $r_d = 10$, la différence de potentiels simulée est de l'ordre de 25 mV (cf. figure 3.9).

La figure 3.10 illustre l'effet du facteur r_d sur la prédiction des profils de concentration ou de flux ionique. Une influence considérable sur les prédictions a été observée. La connaissance de la différence de potentiel existant aux bornes d'un échantillon soumis à un essai de diffusion est donc une donnée importante.

Bien que l'ordre de grandeur de la différence de potentiel déterminée par simulation, soit convenable, rien ne permet encore de conclure sur ce phénomène. Le dernier devra faire l'objet d'une étude plus approfondie avant de confirmer l'origine et l'ordre de grandeur du potentiel de membrane. Des recherches prospectives dans le domaine seront nécessaires à la compréhension du phénomène d'induction du potentiel à l'intérieur de la cellule de diffusion. La détermination de ce dernier en fonction des propriétés intrinsèques du milieu poreux est nécessaire pour obtenir une bonne compréhension de la diffusion des espèces ioniques dans un milieu poreux chargé comme le béton.

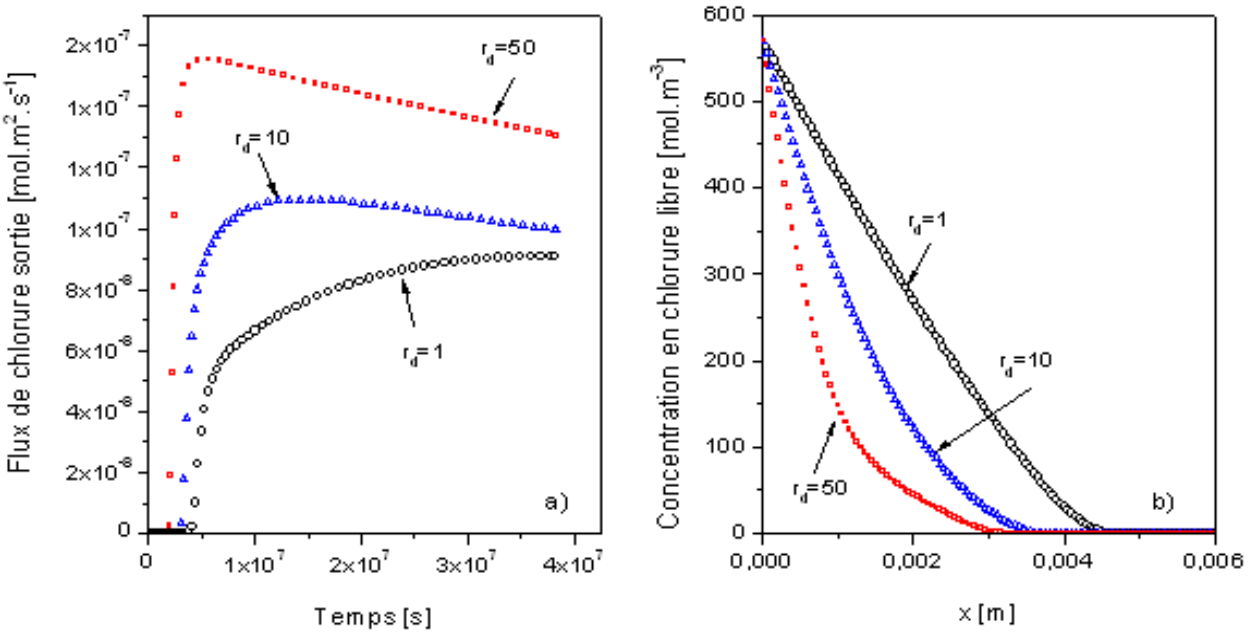


Figure 3.10: *Effet du facteur r_d sur le transfert des ions chlore. Résultats numériques : a) flux des chlore sortie pour un essai de diffusion en régime stationnaire b) profils de concentration en ions chlore pour un essai de diffusion en régime non stationnaire.*

Tableau 3.7: *Coefficients de diffusion effectifs pour différentes solution saline*

Solution saline utilisé (0,5M)	LiCl	NaCl	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$
Coefficient de diffusion $\times$ 10^{-12} $m^2.s^{-1}$	3,13	6,25	6,73	18,3	10,38

3.8.2.2 Influence des conditions d'essai sur l'interprétation du coefficient de diffusion effectif

Il existe, dans la littérature, différentes méthodes pour déterminer le coefficient de diffusion effectif. Ces méthodes sont cependant en désaccord sur la mesure des valeurs absolues de ce coefficient. En effet, l'utilisation des méthodes expérimentales de détermination du coefficient de diffusion et leur exploitation classique ne permet pas de tenir compte des interactions électriques que peuvent avoir les autres ions sur la diffusion ou la migration des chlorures.

De nombreux auteurs ont ainsi mis en évidence une dépendance des résultats obtenus par ces essais en fonction des conditions expérimentales. Ushiyama et Goto [23] réalisent des essais de diffusion sur des échantillons de pâtes de ciment de différentes épaisseurs à l'aide de différentes solutions salines telles que LiCl, NaCl, KCl, $CaCl_2$ et $MgCl_2$. Ils ont pu mettre en évidence les interactions que pouvaient avoir les contre-ions sur la diffusion des ions chlorures (figure 3.11). L'utilisation de l'approche simple (mono espèces, lois de Fick) sur ces résultats a alors conduit à l'obtention du coefficient de diffusion effectif dépendant des contre-ions (cf. tableau 3.7) [23].

Bigas [18] a mesuré le flux des ions chlorures en régime stationnaire et calculé le coefficient de diffusion selon la première loi de Fick. Francy [132], quant à lui, a proposé une autre méthode de détermination du coefficient de diffusion qui est basée sur la deuxième loi de Fick et sur des profils de concentration en ions chlorures obtenus par un essai de diffusion en régime non-stationnaire. Le coefficient de diffusion obtenu varie en fonction de la concentration en ions chlorures dans les

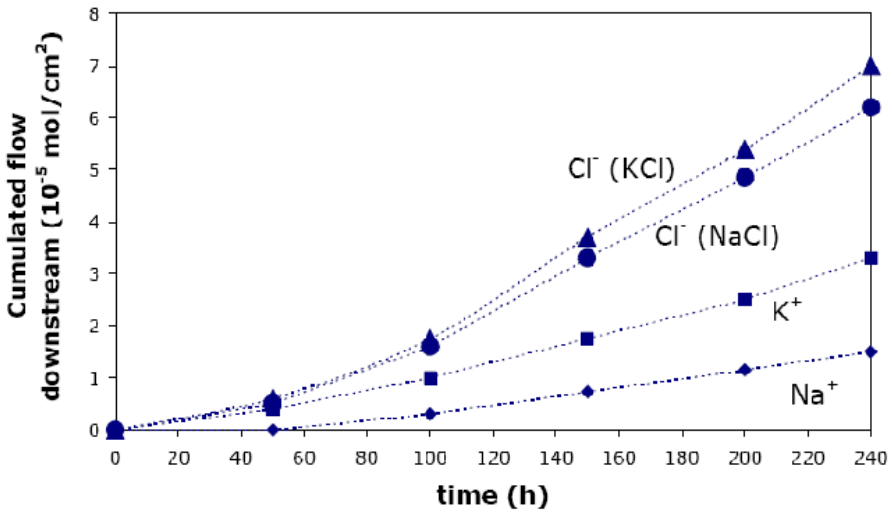


Figure 3.11: *Quantité cumulées des espèces ioniques ayant diffusées en fonction du temps lors d'essai de diffusion en cellule. Influence du cation associé aux chlorures [23]*

deux cas comme l'indique la figure 3.12. Chatterji [133] a proposé une loi empirique pour décrire l'évolution du coefficient de diffusion :

$$D_F(c) = D_F^o - \frac{2}{3} k_c \sqrt{c} \tag{3.18}$$

où $D_F(c)$ est le coefficient de diffusion mesuré, D_F^o est le coefficient de diffusion mesuré dans le cas où la solution interstitielle est infiniment diluée, k_c est une constante et c la concentration amont en ions chlorures. Bien que cette loi permette de prédire correctement la variation expérimentale du coefficient de diffusion en fonction de la concentration (cf. figure 3.12), aucune explication convenable du phénomène n'est possible par cette approche.

La variation du coefficient de diffusion mise en évidence par les résultats expérimentaux ci-dessus sont apparemment en contradictoire avec l'idée que le coefficient de diffusion effectif ne dépend que du matériau et de l'espèce diffusante. En effet, toutes les valeurs obtenues sont calculées en appliquant la loi de Fick où nous avons négligé l'effet d'autres espèces ioniques sur le transport de l'ion chlorure [134]. De plus, de récentes mesures expérimentales ont également montré les limites de la description des phénomènes de diffusion des ions chlorures par les lois de Fick. Ainsi, des différences de potentiel ont pu être mesurées aux extrémités d'un échantillon de mortier soumis à un essai de diffusion aux ions chlorures [16, 127]. En l'absence d'interactions ioniques et des hypothèses faites pour l'application des lois de Fick, de telles observations ne peuvent pas exister.

Le même phénomène a également été observé dans le cas d'un essai de migration en régime stationnaire qui est basée sur la détermination des flux d'ions chlorures par l'observation de la concentration de ces ions dans le compartiment aval. Quand ce flux devient constant, le coefficient de diffusion des ions chlorures est déterminé en se basant sur l'équation suivante :

$$D_{\text{mig}} = \frac{RT}{Fc_oE} J \tag{3.19}$$

où J est le flux stationnaire des ions chlorures, déterminé par la variation de la concentration dans le compartiment aval [mol.m^{-2}.s^{-1}], c_o est la concentration en ions chlorures de la solution en amont [mol], E est le champ électrique appliqué [V.m^{-1}].

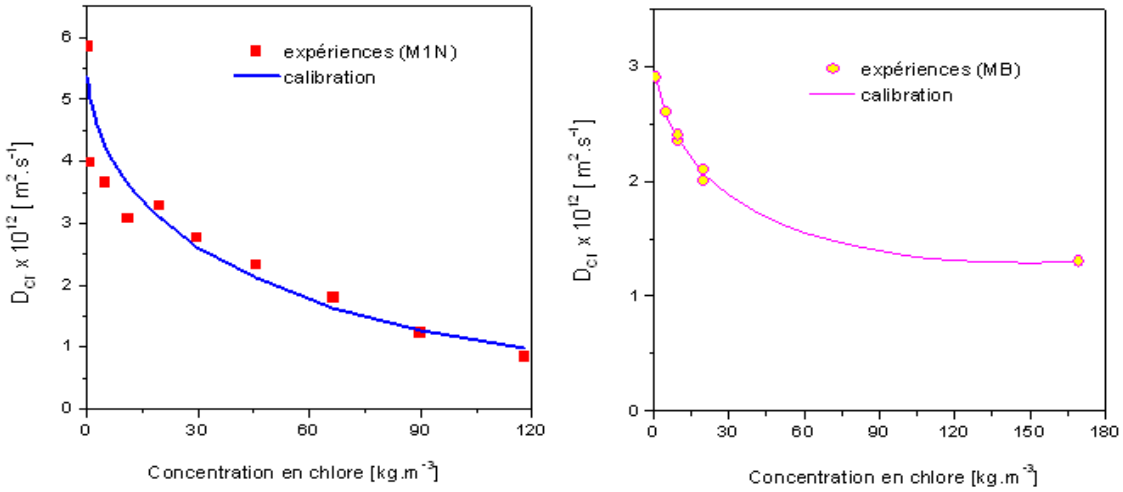


Figure 3.12: *Variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration en chlore : a) de la solution interstitielle [15] ; b) dans le compartiment amont d'une cellule de diffusion [18].*

En effet, la relation (3.19) est basée sur l'équation de Nernst-Plank simplifiée dans laquelle on suppose une variation linéaire du potentiel électrostatique. Les résultats des essais de migration trouvés dans la littérature ont montré que ces hypothèses ne sont pas toujours valables. A ce titre, nous proposons, en annexe C, une solution analytique de ce problème dans un cas simple. Le résultat a montré que, même en régime stationnaire, le champ électrique est fortement non linéaire.

Les résultats expérimentaux ont montré que le coefficient de diffusion ainsi calculé dépend fortement des conditions expérimentales. En particulier, comme le montre la figure 3.13, la composition de la solution dans le compartiment amont semble avoir une forte influence sur le coefficient de diffusion.

En outre, les résultats expérimentaux obtenus par les essais de migration ne sont pas les mêmes que ceux obtenus par des essais de diffusion (cf. figure 3.14). Une forte dispersion des mesures est à noter.

Enfin, comme la diffusivité est une caractéristique intrinsèque du matériau, le coefficient de diffusion devrait être constant quelles que soient la concentration et la constitution des solutions de l'essai. Ceci n'est cependant pas observé dans la littérature (cf. figures 3.13 et 3.14). Ces observations amènent à se questionner sur la validité des coefficients de diffusion calculés à partir de l'équation de Fick ou celle de Nernst-Planck simplifiée, dans lesquelles on néglige l'effet de l'activité des solutions et l'effet d'autres ions du système. Les problèmes présentés ici ont conduit à reconsidérer l'interprétation des essais visant à déterminer les coefficients de diffusion effectifs. La nécessité de prendre en compte d'autres espèces ioniques présentes en solution interstitielle, notamment à cause de leur effet mutuel sur le mouvement des autres ions, est à l'origine de l'approche multi-espèces développée dans cette étude. En effet, nous avons vu au-dessus que l'interprétation des résultats des essais de diffusion et de migration peut varier d'un auteur à l'autre. De plus, dans bien des cas, nous posons des hypothèses simplificatrices pour réduire la complexité des équations qui décrivent les mécanismes de diffusion et de migration. L'évolution des outils informatiques permet maintenant la résolution des équations plus complexes et par conséquent de décrire des expériences de façon plus complète. Nous avons donc décidé d'utiliser le modèle numérique proposé dans les paragraphes suivants pour expliquer les phénomènes évoqués.

Dans un premier temps, nous montrons que l'utilisation de l'approche multi-espèces permet d'expliquer la dépendance des coefficients de diffusion apparent vis-à-vis de la concentration en ions chlorure. L'étude s'appuie sur les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de diffusion en régime stationnaire sur des mortiers réalisés à base de ciment Portland et ayant un rapport E/C

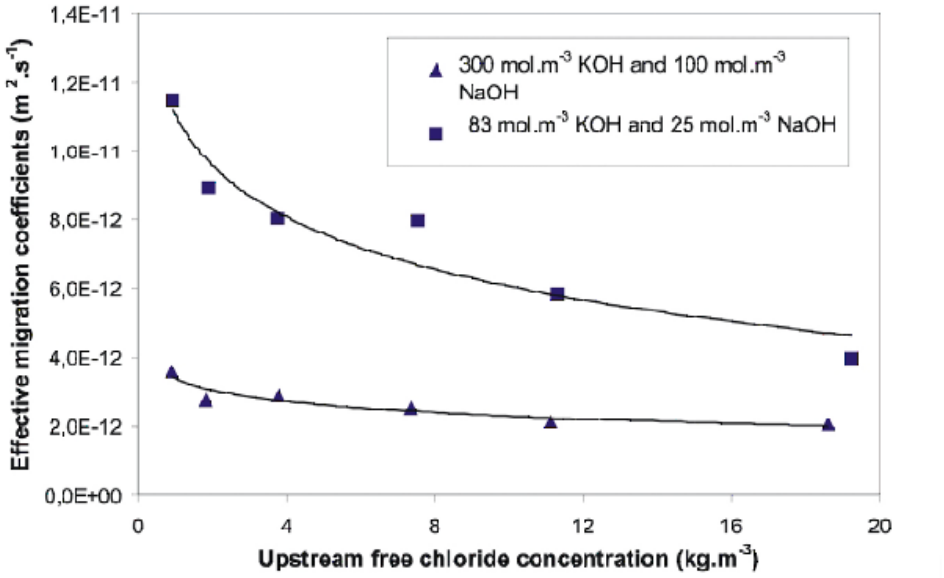


Figure 3.13: *Effet de la composition de la solution amont sur les résultats de l'essai de migration en régime stationaire [24]*

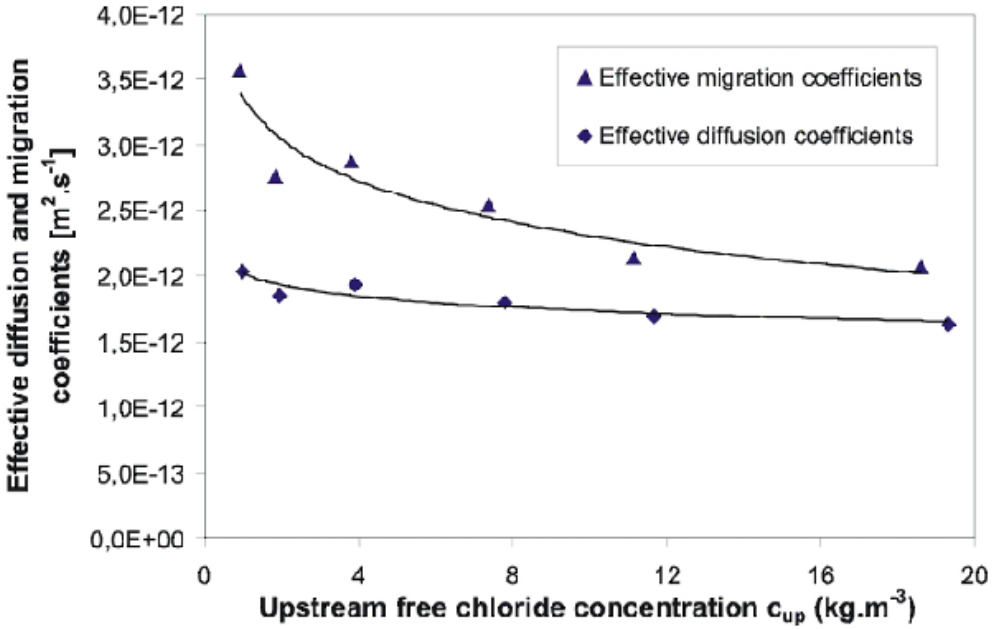


Figure 3.14: *Influence de la concentration en chlore dans la solution amont sur les coefficients de diffusion mesurés par les essais de diffusion ou migration [24]*

$= 0,5$ (cf. tableau 3.5) [18].

La figure 3.15a représente l'évolution mesurée expérimentalement et prédite numériquement par le modèle une espèce (*i.e.* on néglige l'effet d'autres espèces ioniques sur le transport de l'ion chlorure) de la quantité d'ions chlorures cumulée en aval au cours du temps. Cinq concentrations différentes en ions chlorures dans la solution amont ($c_o = 1\,;\,5\,;\,10\,;\,20$ et 169 kg.m^{-3}) ont été imposées. Il convient de rappeler que les coefficients de diffusion effectifs introduits dans le modèle sont constants pour toutes les simulations. Nous pouvons constater que le modèle reproduit correctement la réalité pour le cas $c_o = 20$ kg.m^{-3}. Le résultat obtenu est sans surprise car le coefficient de diffusion est calé de sorte que l'on obtienne une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et les solutions numériques. Cependant, le coefficient de diffusion identifié ne permet pas de reproduire les expériences réalisées sur les solutions d'autres valeurs de c_o.

La figure 3.15b illustre la comparaison entre les expériences [18] et les résultats obtenus par le modèle multi-espèces. Une valeur de $r_d = 10$ est introduite dans le modèle pour traduire l'effet de la double couche électrique, développée sur les parois de la structure poreuse, sur le transport des ions chlorures à une matrice cimentaire. Une bonne cohérence entre le modèle et les expériences est observée (cf. figure 3.15b). Le temps de retard (le temps nécessaire pour que les ions chlorures atteignent le compartiment aval) et la quantité d'ions chlorures mesurée et calculée par le modèle sont assez proches. Par conséquent, la dépendance trouvée expérimentalement est une conséquence des influences d'autres espèces sur le transport des ions chlorure à travers les matériaux cimentaires. En fait, lorsque la première loi de Fick est utilisée pour calculer les coefficients de diffusion au lieu de la relation de Nernst-Planck, le champ électrique local créé par d'autres espèces est négligé. En utilisant un coefficient de diffusion effectif constant et le modèle multi-espèces, il est ainsi possible d'expliquer les observations expérimentales. Les remarques montrent clairement que le coefficient de diffusion des ions chlorures déterminé expérimentalement à partir de l'essai de diffusion en utilisant les lois de Fick ne peut pas être directement introduit dans un modèle prédictif de la pénétration des ions chlorures dans les bétons.

Il est nécessaire de souligner également ici que le coefficient diffusion effectif de l'ion chlorure obtenu est plus faible que celui utilisé dans les calculs de Truc et al. [19] pour simuler les mêmes essais. Ceci peut être expliqué par le fait que l'effet de l'augmentation de la porosité au cours du temps n'était pas pris en compte dans le modèle de Truc [19].

D'autre part, pour calculer le coefficient de diffusion à l'aide de l'équation de Fick, la concentration en chlorures dans le compartiment amont doit demeurer constante pendant l'essai. La valeur de la concentration en ions chlorures de la solution de départ est utilisée dans ces calculs en négligeant l'effet de l'appauvrissement de la concentration en amont. La figure 3.16 illustre l'appauvrissement en ions chlorures de la solution amont pendant l'essai de diffusion de Bigas. Ce résultat démontre bien que l'abaissement en ions chlorures peut être relativement considérable. En fait, la diminution de la concentration en chlorures observée à la fin de l'essai est environ 15% de la concentration initiale.

Ensuite, nous allons essayer de mettre en évidence les phénomènes qui se passent dans les essais de migration en régime stationnaire. Cela est très intéressant car ce type d'essai est à la base de la majorité des essais utilisés pour la détermination expérimentale des propriétés de transport des matériaux cimentaires. Nous allons démontrer que la compréhension des interactions entre les flux ioniques est essentielle pour l'interprétation correcte des résultats de ce type d'essai.

Les simulations ont été menées avec différentes concentrations en ions chlorures comprises entre 100 mol.m^{-3} et 1000 mol.m^{-3}. Deux solutions de bases différentes ont été utilisées dans les compartiments (solution 1 : 300 mol.m^{-3} KOH + 100 mol.m^{-3} NaOH ; solution 2 : 83 mol.m^{-3} KOH + 25 mol.m^{-3} NaOH). Le gradient de potentiel électrique imposé est fixé à 500 V.m^{-1}.

Nous pouvons observer numériquement que le flux stationnaire des ions chlorures ne varie pas linéairement avec la concentration en ions chlorures maintenue constante dans le compartiment

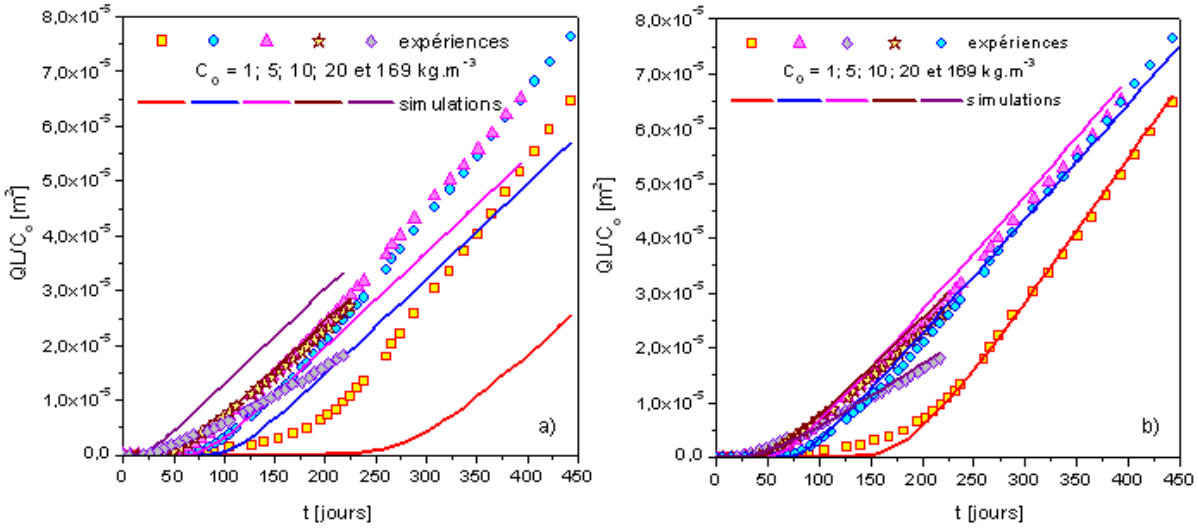


Figure 3.15: *Evolution de la quantité des chlorures cumulées en aval au cours du temps. Expériences [18] et simulations numériques (C_o=1 ; 5 ; 10 ; 20 et 169 kg.m^{-3}) : a) modèle une espèce ; b) modèle multi-espèces.*

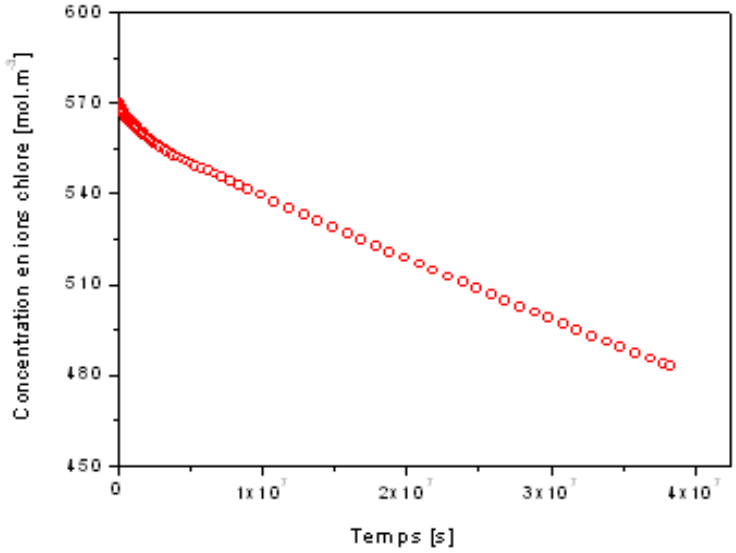


Figure 3.16: *Appauvrissement en chlorures de la solution du compartiment amont d'une essai de diffusion.*

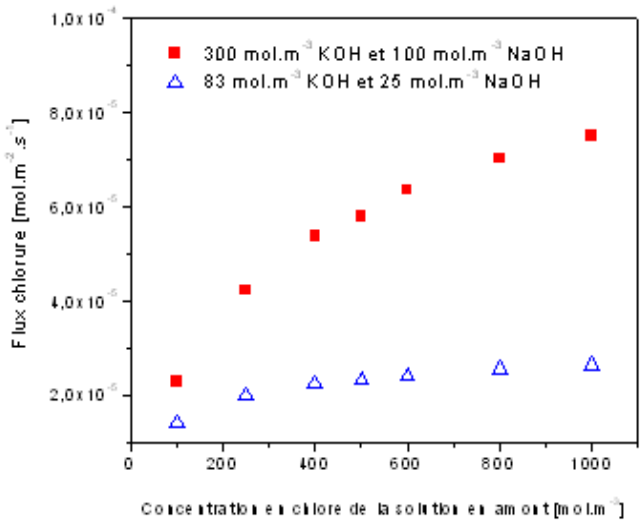


Figure 3.17: *Résultats numériques : Le flux sationnaire des ions chlore en fonction de la concentration en chlore de la solution en amont*

amont (cf. figure 3.17).

Dans toutes ces simulations numériques, nous avons utilisé une seule valeur du coefficient de diffusion, appelée D_{num}. A partir des valeurs du coefficient de diffusion D_{mig} estimées par l'équation (3.19), nous avons calculé le rapport entre D_{mig} et D_{num}. Le résultat obtenu est présenté dans la figure 3.18. Sachant que D_{mig} est la valeur du coefficient de diffusion apparent en négligeant l'effet du couplage des flux ioniques sur le transport des ions chlorures, cette valeur diminue en fonction de la concentration en ions chlorures. Ces résultats démontrent clairement l'influence de la composition de la solution sur D_{mig}. Des écarts supérieurs à 15% sont également observés quelque soit la solution de base utilisée. Cela a été confirmé par des travaux expérimentaux de différents auteurs comme Arsenault [16] et Nugue [24] (cf. figure 3.13). En pratique, de tels écarts entre des valeurs de coefficient de diffusion peuvent mener à des variations relativement considérables de la durée de vie d'un ouvrage.

D_{mig} a un certain intérêt pratique, car il existe beaucoup de données expérimentales obtenues selon cette procédure. Les valeurs expérimentales ainsi calculées doivent être corrigées avant d'être utilisées dans des calculs prédictifs par un facteur de correction qui peut être pris égal au rapport $D_{\text{mig}}/D_{\text{num}}$(cf. figure 3.18).

Ces observations sont très intéressantes car elles permettent de constater l'effet de la concentration en ions chlorures sur le coefficient de diffusion apparent qui est sans doute relié au rôle des interactions entre les flux ioniques. Ces observations amènent aussi à se questionner sur la validité de l'hypothèse qui suggère que l'effet de l'activité des solutions sur le transport ionique est négligeable. En effet, l'activité de la solution peut varier considérablement lorsque la concentration en NaCl est inférieure à 500 mol.m^{-3}. Une simple variation de la concentration peut entraîner une grande variabilité de l'activité de la solution, par conséquent, des flux ioniques. Cette question sera traitée dans le paragraphe suivant.

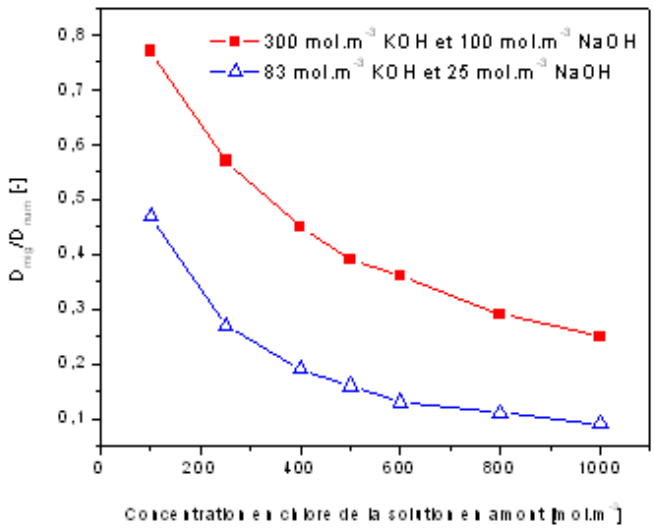


Figure 3.18: *Rapport entre le coefficient de diffusion estimé par la formule (3.19) et celui introduit dans le modèle numérique.*

3.8.2.3 Effet de l'activité ionique

L'effet de l'activité ionique sur le transport des ions, dans la gamme des concentrations observées dans le béton, fait toujours l'objet de discussions. Plusieurs auteurs (Truc *et al.* [102], Tang [65]) concluent que l'activité chimique a un effet négligeable, alors que d'autres (Samson *et al.* [135], Li *et al.* [103]) trouvent dans leurs études que l'activité chimique a un effet significatif sur le transport des ions. Il est important de souligner que les résultats de ces études ont été obtenus par différents groupes de recherche ayant employé des approches complètement différentes.

La solution interstitielle du béton est, en général, très concentrée. L'activité chimique dépend de la force ionique qui se calcule sur la base de la concentration de toutes les espèces ioniques présentes dans la solution. L'influence du coefficient d'activité sur le processus de transport a été étudiée ici par quelques exemples numériques. Dans ces exemples, nous avons étudié le cas de la pénétration des ions chlorures provenant d'une source externe avec une concentration constante. Aucune différence de potentiel externe n'a été imposée. En effet, c'est dans ce cas (sans champ électrique externe) que la non idéalité de la solution aura l'effet le plus significatif sur les résultats. Dans ces calculs, nous avons utilisé le modèle proposé par Lin et Lee [28] pour le coefficient d'activité chimique des ions dans la solution interstitielle (voir section 4.3.2.1). Les simulations sont réalisées sur un béton BO (cf. tableau 3.13) pendant trois mois avec des solutions ayant des forces ioniques différentes (cf. tableau 3.8).

Les résultats de simulations sont présentés sur la figure 3.19. Les résultats numériques montrent que la non-idéalité de la solution n'affecte pas la prédiction du profil de concentration en ions et du flux des ions même si la concentration ionique de la solution est très importante. En conséquence, dans la suite de cette étude, nous allons négliger l'influence du gradient d'activité chimique sur le flux ionique. Cette hypothèse reste acceptable tant que le béton ne subit pas des attaques chimiques importantes susceptibles d'induire de forts gradients dans la composition de la solution des pores.

Tableau 3.8: *Composition de la solution extérieure utilisé dans l'étude de l'influence de l'activité chimique sur le transport ionique dans le béton*

Solutions	Concentration [mol.m^{-3}]				Force ionique
	Cl^-	OH^-	Na^+	K^+	[mol.m^{-3}]
1	500	100	600	0	600
2	700	100	800	0	800
3	1100	100	1200	0	1200

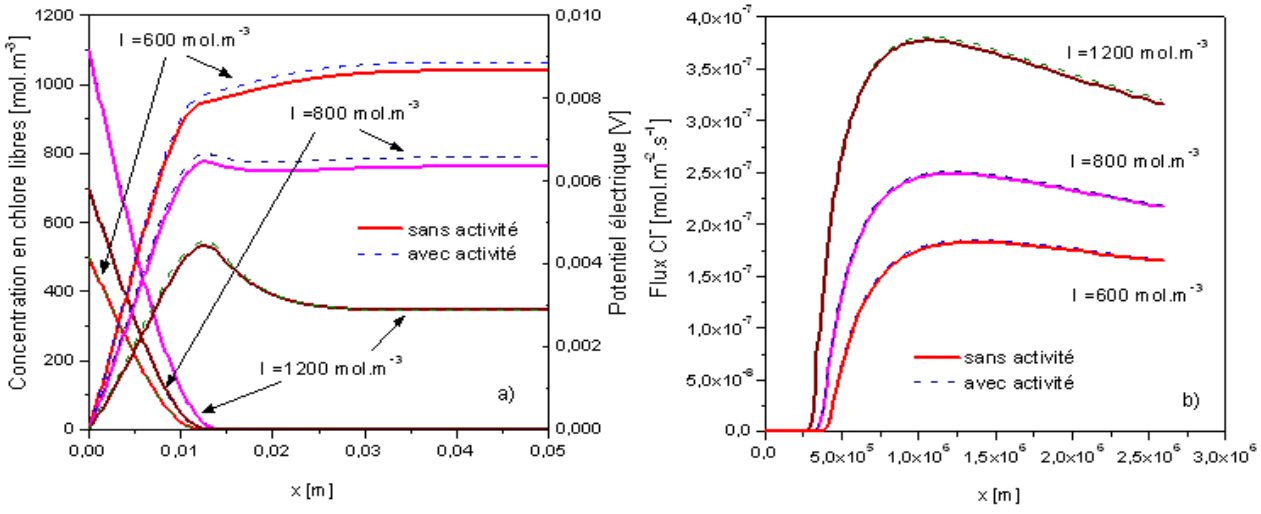


Figure 3.19: *Effet de l'activité chimique sur les résultats de prédiction : a) profils de concentration en chlore et du potentiel électrique ; b) flux chlorure à $x = 5$ mm.*

3.9 Etude de la migration sous champ électrique des ions chlorures dans le béton - Application à la détermination du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures

Le coefficient de diffusion des ions chlorures est un paramètre fondamental de la durabilité du béton armé. L'évaluation de ce paramètre peut ainsi aider au choix de formulation du béton adaptée à l'environnement considéré ou contribuer au diagnostic d'ouvrages existants. C'est pourquoi plusieurs laboratoires ont mis en place, ces dernières années, des essais spécifiques pour déterminer le coefficient de diffusion des ions chlorures et pour prévoir l'évolution du profil de concentration au cours du temps. Toutefois, comme les expériences de diffusion durent généralement plusieurs mois à plusieurs années, les auteurs recourent plus souvent aux essais de migration sous champ électrique imposé. Ces expériences consistent à appliquer un champ électrique à travers une éprouvette de béton afin d'accélérer le transport des ions dans le matériau. Ce mouvement est défini comme étant la migration.

L'essai sous champ électrique semble être une bonne solution pour accélérer le transport des ions à travers l'éprouvette et ainsi réduire la durée de l'expérimentation. Toutefois, la difficulté rencontrée dans la plupart des essais accélérés réside dans l'interprétation des résultats. En effet, on néglige souvent certains termes de la relation qui décrit le transport ionique dans le béton afin de simplifier la résolution de l'équation sans connaître véritablement l'influence de ces termes sur le mouvement des ions dans le béton. En réalité, les coefficients de diffusion effectifs des ions chlorures déterminé à partir de différentes méthodes d'essai ne sont pas directement comparables. Même si une même méthode est utilisée, différentes conditions d'essai peuvent également donner des coefficients différents.

Nous nous attachons donc dans cette partie à mettre au point une méthode d'interprétation de l'essai de migration en régime non stationnaire dans le but de proposer un outil fiable permettant de calculer correctement la diffusivité d'un matériau cimentaire. Nous proposons également de revoir brièvement différentes façons de traiter les essais de migration.

Il existe, dans la documentation scientifique, plusieurs modèles qui permettent d'interpréter l'essai de migration en régime non stationnaire. La plupart de ces modèles se base sur les relations de Nernst-Planck et de Nernst-Einstein pour décrire la migration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires. Rappelons toutefois que, dans la majorité des cas, certains termes de la relation décrivant le transport des ions chlorures dans le béton sont négligés pour simplifier la résolution des équations. Par exemple, en supposant que le champ électrique externe est constant à travers le matériau, la solution analytique de l'équation de Nernst-Planck devient la suivante [136, 137] :

$$D_{\text{mig}}^{\text{ns}} = \frac{RT}{F}\frac{L}{\psi_o}\left(\frac{x_d - \alpha\sqrt{x_d}}{t}\right) \text{ avec } \alpha = 2\,\text{erf}^{-1}\left(1 - 2\frac{0,07}{c_o}\right)\sqrt{\frac{RT}{F}\frac{L}{\psi_o}} \tag{3.20}$$

où, x_d [m] est la profondeur de pénétration moyenne mesurée par colorimétrie, t la durée de l'essai [s], L l'épaisseur de l'échantillon [m], $\psi_o = \Delta V$ la différence de potentiel électrique à deux bornes de l'échantillon [V].

Le coefficient de diffusion peut également être déterminé en ajustant les profils de concentration en chlorure donnés par la résolution de l'équation de Nernst-Plank simplifiée :

$$c\,(x,t) = c_o + \frac{c_s - c_o}{2}\left[1 - \text{erf}\left(\frac{x - \beta t}{2\sqrt{D_{\text{mig}}^{\text{ns}}\,t}}\right)\right] \text{ avec } \beta = \frac{\psi_o}{L}\frac{zF}{RT}D_{\text{mig}}^{\text{ns}} \tag{3.21}$$

où c_o et c_s sont les concentrations en chlorures mesurées respectivement au voisinage de la surface et au cœur de l'échantillon.

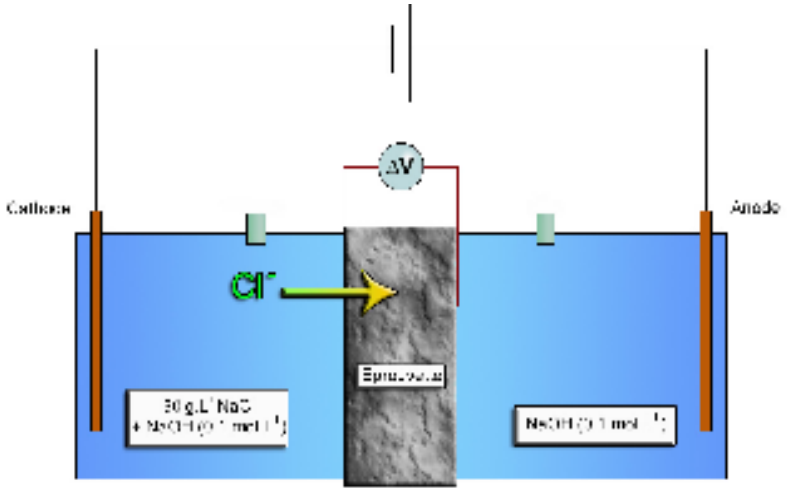


Figure 3.20: *Les cellules de migration. Schéma de principe*

Cette technique paraît la plus intéressante, cependant elle comporte quelques désavantages et imprécisions. Par exemple, les équations (3.20) et (3.21) supposent qu'il n'existe aucune interaction entre les différents flux ioniques. Cette hypothèse est contestable [138]. Il reste donc encore quelques points à améliorer avant d'assurer la fiabilité et la précision de cette technique.

Pour pouvoir répondre à cette question, plusieurs essais de migration ont été simulés en utilisant le modèle proposé. Il faut préciser ici que ces simulations ont été réalisées en utilisant une tension imposée et non pas un courant électrique imposé. Les conditions aux limites sont donc les concentrations ioniques en amont et en aval ainsi que la différence potentielle imposée à travers l'échantillon. Les conditions aux limites ont été supposées constantes, car la durée de l'essai était assez courte afin de négliger les variations des concentrations en amont et en aval. Il est nécessaire de rappeler que, pour ce type d'essai, toutes les interactions physico-chimiques ions-matrice sont négligées car la durée de l'essai est très courte (environ de 10 à 60 h) et la vitesse de transport des ions devient très importante sous l'effet du champ électrique imposé [26]. Négliger les réactions chimiques implique également qu'il n'y a aucun changement de la microstructure du matériau pendant l'essai, c'est à dire que la porosité et la tortuosité demeurent constantes. Par conséquent, il est judicieux de réaliser l'identification du coefficient de diffusion effectif des ions chlorures par ce type d'essai.

Une campagne d'essai a été réalisée au LCPC sur le béton BO [25] dont les caractéristiques sont indiqués dans le tableau 3.13. Le montage expérimental est présenté à la figure 3.20. Un échantillon de béton d'épaisseur constante (comprise entre 30 et 50 mm) est placé au centre d'une cellule constituée de deux compartiments qui contiennent, en amont, une solution chlorurée et, en aval, une solution exempte de chlorures. Un revêtement étanche est appliqué sur le pourtour de l'échantillon. Dans chaque compartiment se trouve une électrode (métallique) reliée à un générateur de courant continu, avec des éléments de circuit permettant de régler le courant. Une différence de potentiel est appliquée entre ces électrodes de sorte que les ions chlorures (Cl^-) passent du compartiment amont (30 $g.L^{-1}$ NaCl et 4 $g.L^{-1}$ NaOH) au compartiment aval (4 $g.L^{-1}$ NaOH), en traversant l'échantillon de béton. Celle-ci induit une tension aux bornes de l'échantillon, mesurable par l'intermédiaire de fils conducteurs en matériau inerte positionnés à proximité des surfaces de l'échantillon et branchés à un multimètre numérique avec enregistreur. Le courant à travers l'ensemble du dispositif est également enregistré avec un multimètre numérique. A l'échéance souhaitée, l'essai est arrêté et l'échantillon est immédiatement fendu au burin après démontage. Le front de pénétration des chlorures est mis en évidence par colorimétrie en appliquant la méthode de Maultzsch, ou par simple pulvérisation

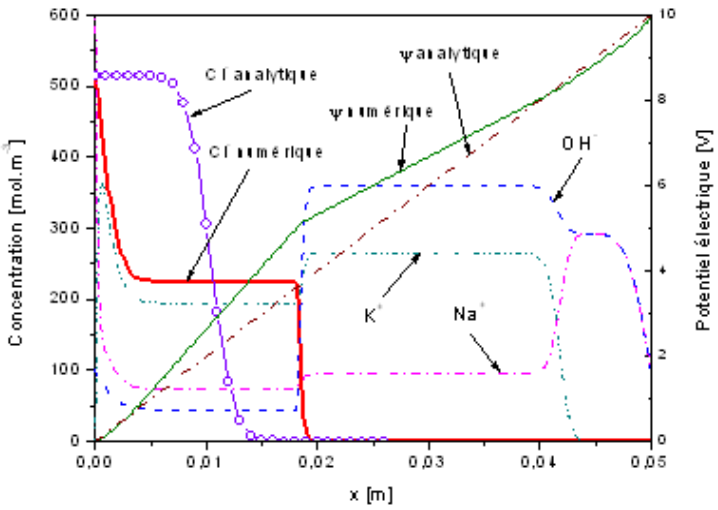


Figure 3.21: *Béton BO. Concentrations ioniques et distribution du potentiel électrique dans l'éprouvette : Résultat numérique et analytique* ($D_e = 1{,}5{\times}10^{-12}\ m^2.s^{-1}$).

de Nitrate d'Argent. On mesure également la concentration en chlorures à différentes profondeurs dans l'éprouvette afin de tracer le profil des concentrations.

Le modèle numérique décrit ci-dessus a été utilisé pour interpréter ces essais. Le résultat typique des simulations d'un essai de migration en régime non stationnaire est présenté dans la figure 3.21.

Le résultat indique une faible différence entre le profil de potentiel électrique prédit par le modèle et celui calculé analytiquement en utilisant l'hypothèse de champ électrique constant. Néanmoins, cet écart mène à une différence significative sur les profils de concentration en chlorures (cf. figure 3.21). Ce résultat indique que le champ électrique local provoqué par des interactions d'ion-ion a une influence considérable sur la pénétration des ions dans un essai de migration en régime non stationnaire, ce qui en accord avec le calcul de Samson *et al.* [139] ou de Truc [102]. En effet, comme le montre la figure 3.21 (où on observe la pente du profil de potentiel électrique), le champ électrique est plus grand dans la zone amont que dans la zone avale. Ceci peut être expliqué par une faible conductivité électrique de la solution interstitielle dans la zone amont. En fait, la conductivité est diminuée car les chlorures pénètrent dans l'échantillon alors que les ions d'hydroxyle lixivient. Le coefficient de diffusion des chlorures étant plus petit que celui des hydroxyles, la conductivité diminue.

D'autre part, les profils de concentration en ions semblent étranges lorsqu'on les observe pour la première fois. Toutefois, peu de profiles de concentration ionique permettant de vérifier les hypothèses de calcul lors d'un essai de migration en régime non stationnaire sont disponibles dans la littérature. De plus, la forme des profils de concentration en chlorures mesurés expérimentalement diffère entre les laboratoires. Par exemple, les mesures sur le béton BO réalisées au LCPC donnent des profils ayant une forme comme indiquée dans la figure 3.22a ce qui est très similaire à ceux souvent trouvés dans la littérature [136, 140], alors que Castellote *et al.* [26] ont publié des profils de forme complètement différente (cf. figure 3.22). Cela a été expliqué par une différence de condition d'essai. Nous allons démontrer ici que la composition de la solution interstitielle est essentielle pour une interprétation correcte des résultats de ce type d'essai.

Il est à noter qu'il est très difficile de mesurer de façon précise la composition de la solution interstitielle. Par conséquent, on a décidé d'utiliser ici cinq compositions de la solution interstitielle

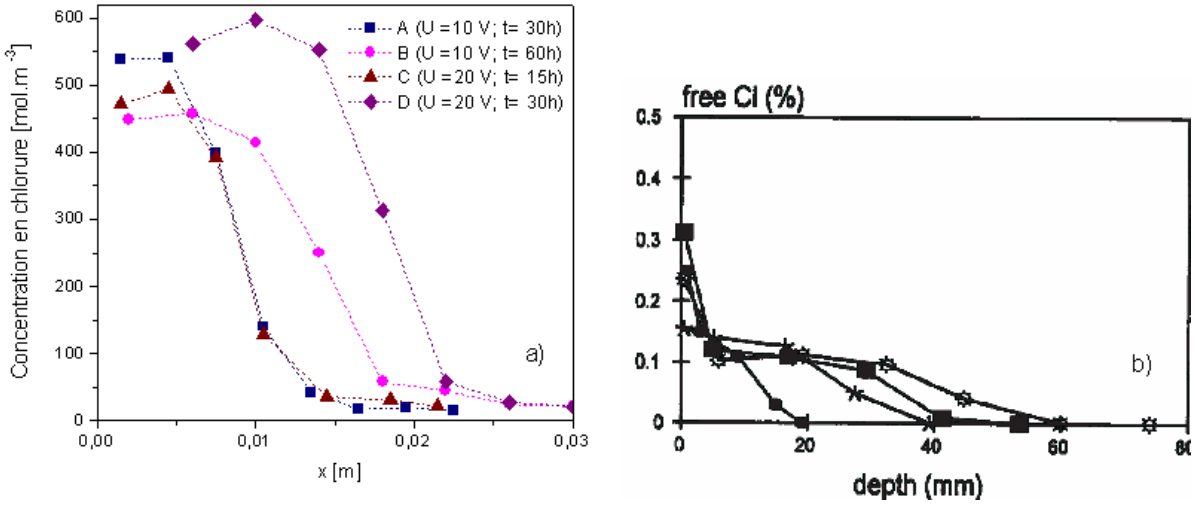


Figure 3.22: *Profils de concentration en chlorures libres après essais de migrations en régime non stationnaire : a) profils obtenus par les esssais au LCPC [25] ; b) profils obtenus par Castellote et al. [26].*

Tableau 3.9: *Compositions de la solution interstitielle utilisées dans la simulation*

Solutions	Concentration [mol.m^{-3}]			
	Cl^-	OH^-	Na^+	K^+
1	0	360	95	265
2	0	200	95	105
3	0	250	95	155
4	0	450	200	250
5	0	800	300	500

différentes afin d'étudier l'effet de cette dernière sur le transport des chlorures dans le béton.

La première composition (essai No.1) est estimée à l'aide des calculs présentés dans la section 2.3.2, alors que les compositions No.2 à No.5 sont des variations de la première composition. La composition de la solution interstitielle choisie est basée sur des valeurs proposées par Schmidt et Rostasy [141], et est présentée au tableau 3.9. Ces compositions sont utilisées comme conditions initiales dans les simulations des essais de migration en régime non stationnaire.

La figure 3.23 présente les résultats des simulations. Il est intéressant de constater que la forme du profil de concentration en chlorures varie significativement en fonction de la composition de la solution interstitielle. On remarque également qu'en utilisant la composition de forte concentration ionique (test No.5), on est capable de reproduire la courbe expérimentale. La comparaison des profils prédits par le modèle et ceux mesurés (cf. figure 3.23) montre la difficulté de détermination du coefficient de diffusion effectif en calibrant les profils calculés avec ceux mesurés par les essais de migration en régime non stationnaire. Etant donné la différence marquée entre la forme des courbes et la sensibilité des profils de concentration en chlorures due à la composition de la solution des pores, on peut dire qu'une évaluation fiable du coefficient de diffusion effectif exige une détermination précise de la composition de la solution des pores.

D'autre part, Samson *et al.* [139] ont proposé une nouvelle méthode pour calculer des coefficients de

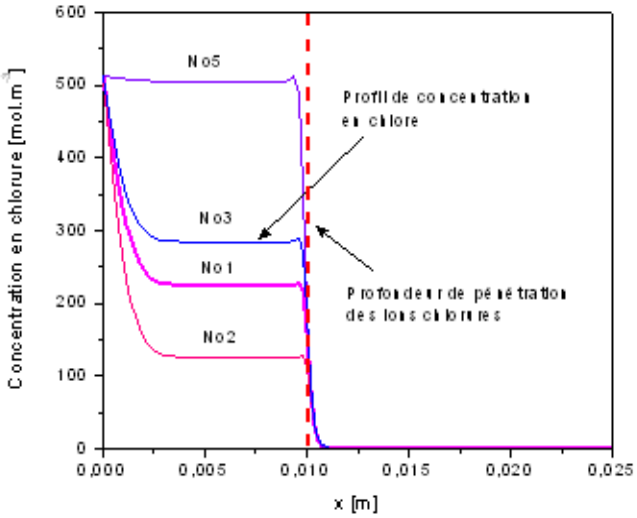


Figure 3.23: *Effet de la composition de la solution interstitielle sur le profil de concentration en chlorure.*

Tableau 3.10: *Conditions utilisées dans les essais de migration réalisés au LCPC*

Essais	t [h]	ΔV [V]	x_d [mm]
A	30	10	10, 2
B	60	10	17, 4
C	15	20	10, 7
D	30	20	19, 3

diffusion en utilisant des résultats de mesure du courant électrique au cours d'un essai de migration. La méthode est relativement simple et consiste à mesurer l'évolution du courant électrique traversant l'échantillon. Ces résultats expérimentaux sont alors analysés en utilisant un modèle numérique basé sur un système d'équations de Nernst-Planck et de Poisson. Les réactions chimiques sont négligées. Le coefficient de diffusion des ions chlorures du matériau est ajusté par itérations successives jusqu'à ce que la valeur de l'intensité du courant électrique corresponde aux valeurs expérimentales. Cette méthode exige un calcul sophistiqué et la connaissance détaillée de la composition de la solution interstitielle comme illustrés dans la figure 3.24.

Les simulations montrent que l'intensité du courant électrique est très sensible à la concentration des ions de la solution interstitielle. On a observé des valeurs de l'intensité du courant variables pour des conditions d'essais semblables mais pour des compositions de la solution interstitielle différentes. Par conséquent, nous proposons d'améliorer cette méthode en traçant les courbes d'intensité normalisée. L'intensité normalisée est définie comme le rapport entre l'intensité du courant électrique à l'instant t et celui à l'instant juste après le démarrage de l'essai. A la lumière de cette définition, on retracera les courbes normalisées (cf. figure 3.24 de droite). On s'aperçoit que les courbes normalisées ne semblent pas varier de façon notable pour différentes solutions interstitielles. Seules ces courbes normalisées peuvent permettre de trouver le coefficient de diffusion en les calant au mieux à des courbes mesurées expérimentalement.

Cette méthode est ensuite utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion effectif des ions chlo-

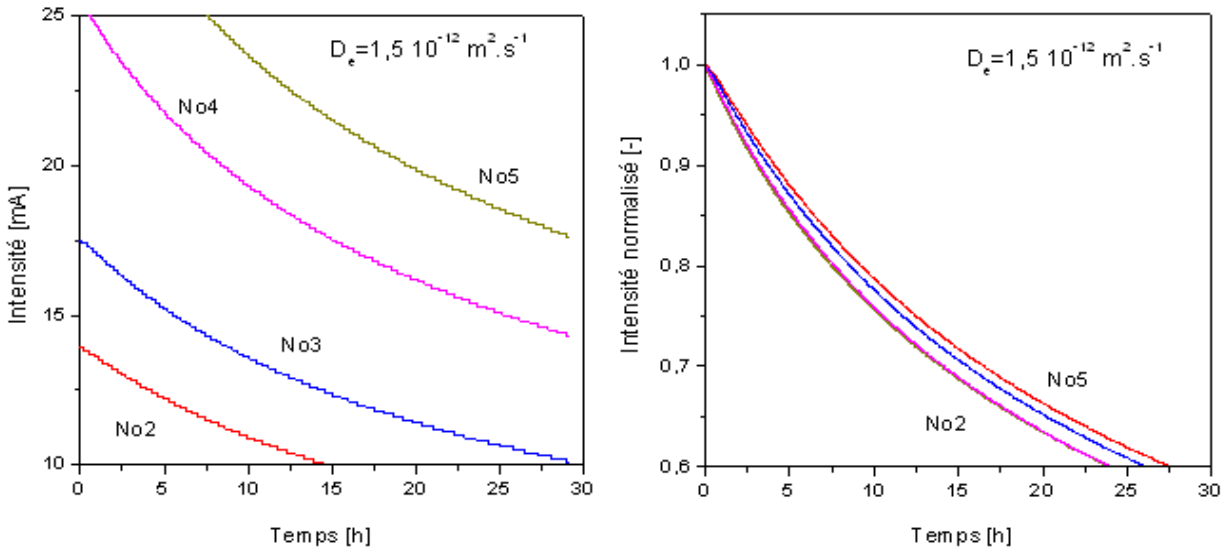


Figure 3.24: *Sensibilité du profil de courant électrique par la variation de la composition de la solution interstitielle.*

rures dans le béton BO. Quatre essais de migration non stationnaire dont les informations sont présentés au tableau 3.10, sont réalisés sur le béton BO au LCPC [25]. Les valeurs mesurées de différences de potentiel électrique et d'intensités de courant normalisées sont présentées sur la figure 3.25.

Le modèle proposé permet de prédire la courbe de l'intensité de courant électrique au cours d'un essai de migration en régime non stationnaire dont toutes les données d'entrée sont connues. A ce stade, le coefficient de diffusion reste la seule caractéristique du matériau à déterminer. Il semble alors possible de procéder à son évaluation par l'identification de la valeur de ce coefficient permettant la meilleure restitution de la courbe de l'intensité normalisée obtenue expérimentalement.

Ces tentatives de représentation des courbes sont reproduites sur la figure 3.26. On observe que le coefficient de diffusion est d'autant plus petit que la pente de la courbe d'intensité normalisée est faible. Le résultat de calibration est présenté sur la figure 3.27. Nous pouvons constater que les simulations numériques reproduisent correctement les valeurs de l'intensité du courant électrique sur la plage de temps inférieure à 20 h pour la tension électrique de 10 V et à 10 h pour la tension électrique de 20 V. La différence entre les valeurs mesurées et calculées sur les plages de temps supérieures peut être attribuée à la présence des interactions ion-matrice qui ne sont pas prises en compte dans la modélisation.

Dans l'optique de profiter de toutes les données expérimentales, on propose ici une autre méthode pour l'estimation du coefficient de diffusion effectif de l'ion chlorure. Pour ce faire, on compare la profondeur de pénétration des ions chlorures x_d mesurée par colorimétrie [142, 143] à celle prédite par le modèle (cf. figure 3.28). Le coefficient de diffusion effectif est calé afin d'obtenir une bonne concordance entre les prédictions du modèle et les données expérimentales. Ce choix est basé sur l'observation que la composition de la solution interstitielle n'influence pas les profondeurs de pénétration des ions chlorures (le même x_d est trouvé pour quatre simulations comme l'indique la figure 3.23).

Le seuil de détection par colorimétrie est pris égale à 160 mol.m^{-3} [142]. La méthode présentée ci-dessus est appliquée successivement aux essais réalisés sur BO, dont les valeurs de la profondeur de pénétration des ions chlorures mesurées par colorimétrie sont présentés dans le tableau 3.10. Les profils de concentration en chlorures calculés avec la valeur du coefficient de diffusion effectif

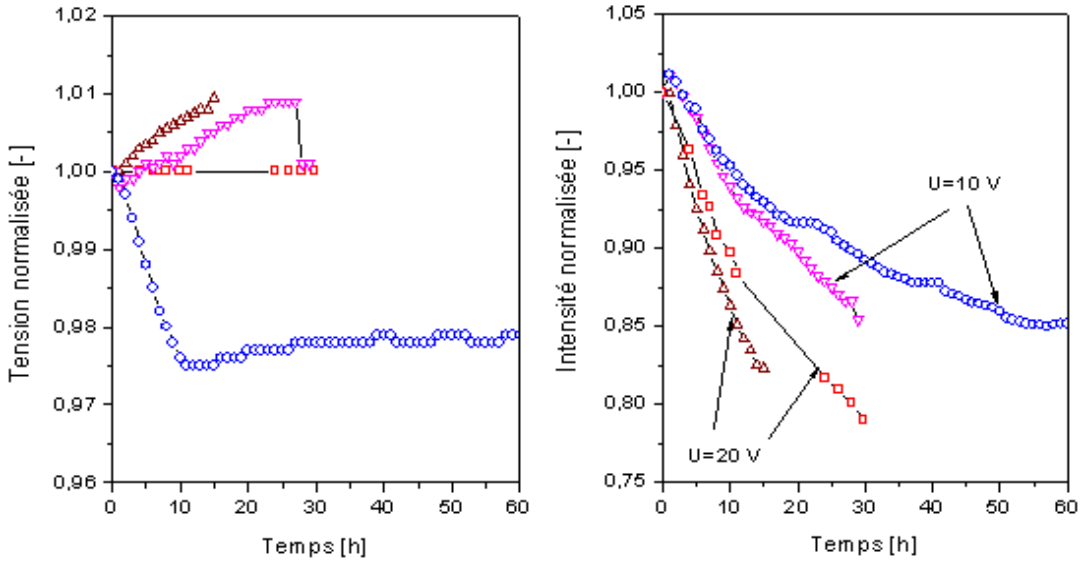


Figure 3.25: *Béton BO : La tension électrique et l'intensité du courant électrique normalisée mesurées au cours d'essai de migration en régime non stationnaire [25].*

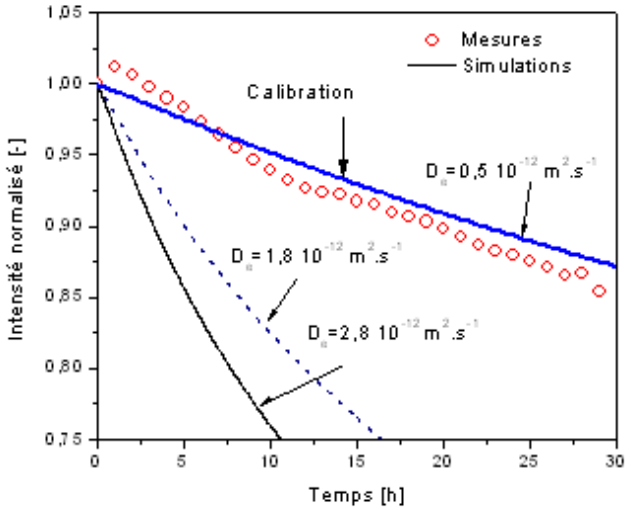


Figure 3.26: *Tentatives de restitution de la courbe expérimentale pour différentes valeurs du coefficient de diffusion.*

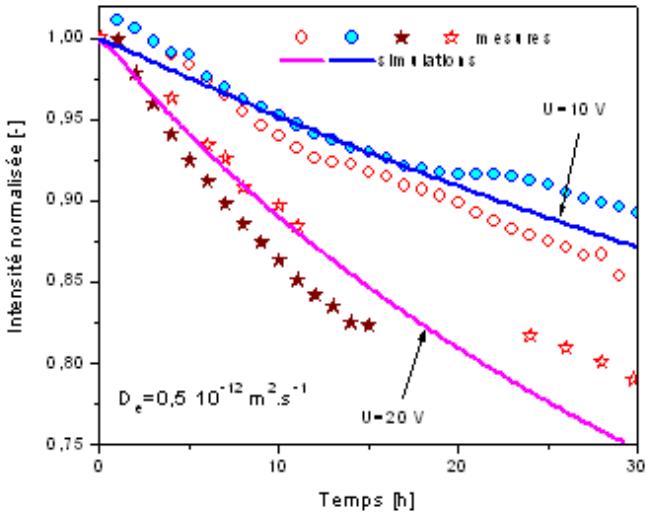


Figure 3.27: *Calibration du coefficient de diffusion sur la courbe de l'intensité du courant normalisé.*

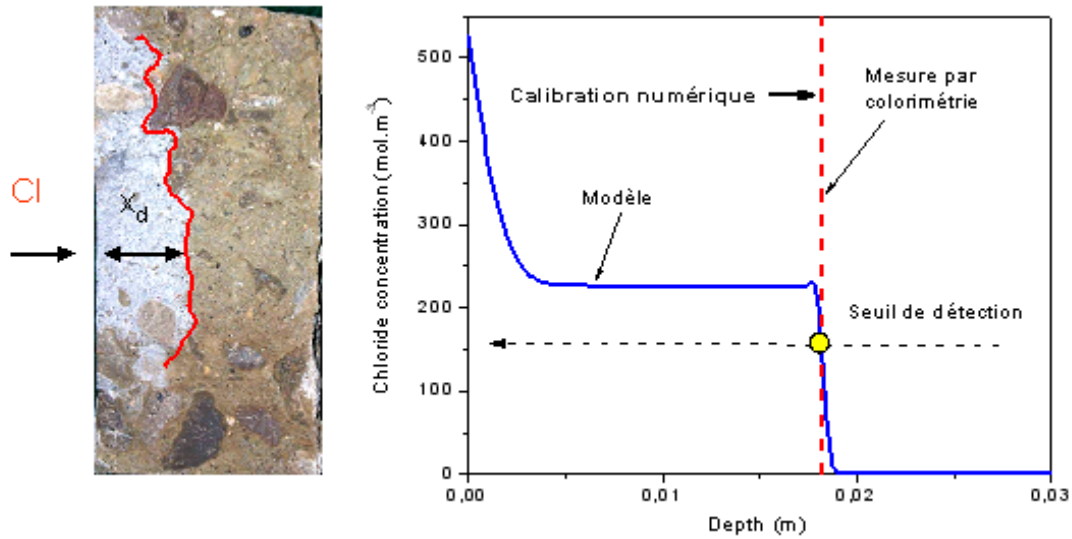


Figure 3.28: *Détermination du coefficient de la diffusion effectif : a) mesure de la profondeur de pénétration des ions chlorures dans le béton par la méhode colorimétrique b) caler le modèle sur le* x_d.

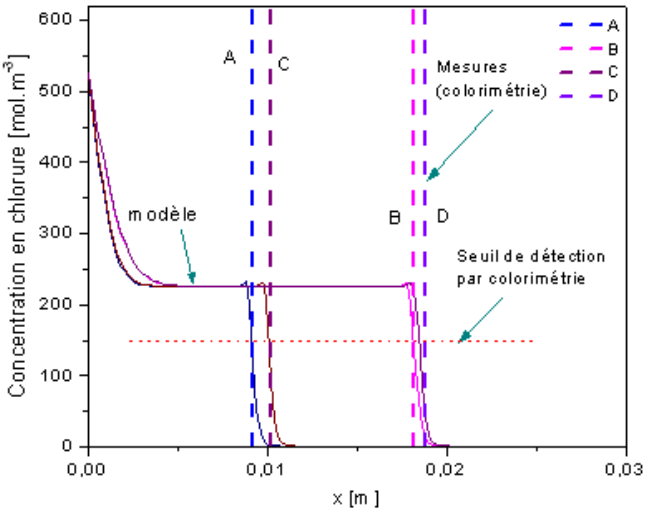


Figure 3.29: *Calibration du coefficient de diffusion sur la profondeur de pénétration des ions chlorures.*

ajustée sont regroupés sur la figure 3.29. On remarque qu'une variation de la tension électrique de 10 V à 20 V ne modifie que la profondeur de pénétration mais non pas la forme du profil de concentration en ions chlorures.

Enfin, les valeurs du coefficient de diffusion effectif de l'ion chlorure estimées par différentes méthodes sont récapitulées sur la figure 3.30. Ces résultats montrent que les coefficients de diffusion calculés à l'aide des formules analytiques sont systématiquement plus grands que ceux calculés à partir du modèle numérique. Les résultats obtenus par la méthode basée sur les mesures de l'intensité électrique sont plus faibles. Il est intéressant de constater que la méthode de calibration du modèle sur la profondeur de pénétration des ions chlorures donne les valeurs du coefficient de diffusion qui dépendent le moins des conditions d'essai (cf. figure 3.30). A la lumière de tous ces résultats, il est maintenant possible de calculer le coefficient de diffusion de l'ion chlorure en se basant sur la profondeur de pénétration des chlorures dans le matériau après l'essai de migration et en utilisant le modèle numérique. Malgré la complexité du processus, cette méthode présente un aspect pratique intéressant puisque la mesure de la profondeur de pénétration des ions chlorures dans le béton est une opération simple et peu coûteuse.

Pour compléter cette étude, il nous semble nécessaire de connaître la sensibilité de cette méthode. En effet, la technique de colorimétrie utilisée pour déterminer la profondeur de pénétration x_d n'est pas d'une très grande précision. Dans le but de vérifier l'effet de la dispersion des valeurs x_d mesurées sur l'estimation du coefficient de diffusion, deux méthodes de colorométrie différentes ont été utilisées pour chaque essai de migration (méthode de Maultzsch et méthode de la pulvérisation de Nitrate d'Argent [143]). Les valeurs expérimentales de x_d sont présentés au tableau 3.11 [25]. Il est nécessaire de rappeler que les calculs présentés au dessus sont réalisés avec les valeurs moyennes de x_d.

Les résultats des simulations sont présentés sur la figure 3.31. On remarque que les coefficients de diffusion calculés à partir des valeurs de x_d mesurées par la méthode Maultzsch sont plus grands que ceux calculés avec les x_d déterminées par la méthode de la pulvérisation de Nitrate d'Argent. Nous pouvons constater que l'incertitude de mesure des valeurs du coefficient de diffusion est environ 15%. En pratique, de tels écarts entre des valeurs de coefficients de diffusion sont acceptables lors des prédictions de la durée de vie d'un ouvrage. Ces résultats confirment encore une fois la pertinence de cette méthode.

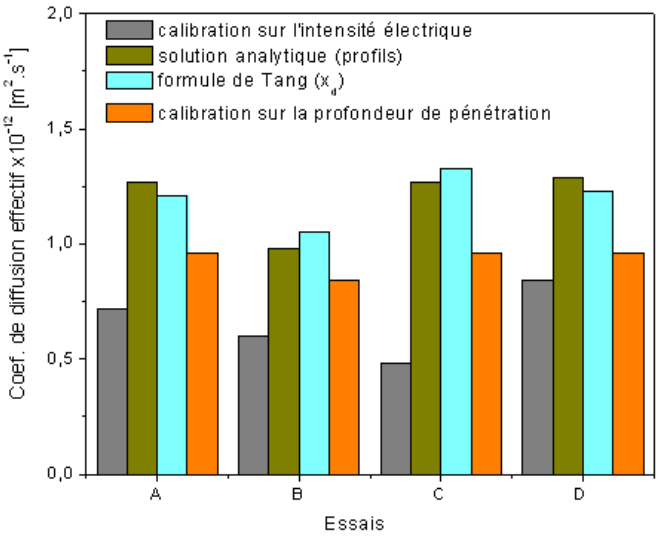


Figure 3.30: *La valeur du coefficient de diffusion des ions chlore obtenue par différentes méthode de calcul.*

Tableau 3.11: *Valeurs de la profondeur de pénétration des ions chlorures dans le béton déterminées par les différentes méthodes*

Méthode de mesure x_d	$AgNO_3$	Maultzsch	Valeur moyenne
A	9, 73	10, 7	10, 2
B	17, 2	17, 5	17, 4
C	10, 2	11, 3	10, 7
D	17, 8	20, 1	19, 3

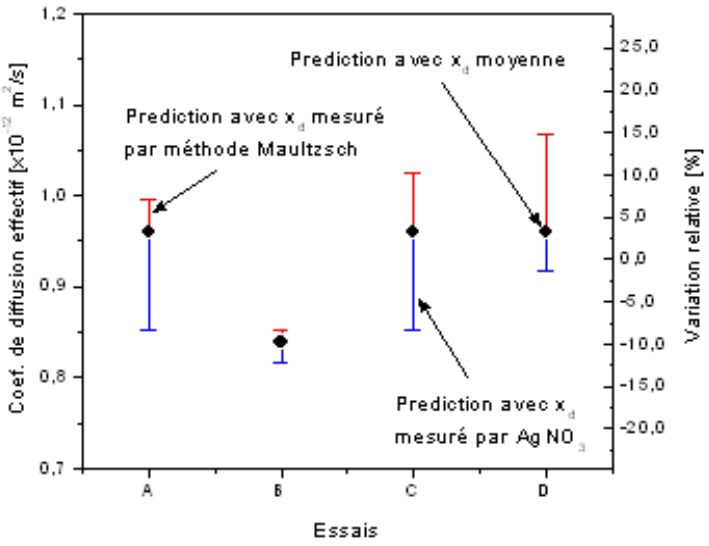


Figure 3.31: *Influence de la précision de la mesure de x_d sur l'estimation du coefficient de diffusion des ions chlorures.*

3.10 Etude des sorptions et désorptions des ions chlorures

Considérée le plus souvent comme un phénomène largement réversible et instantané, la fixation des chlorures par la matrice cimentaire possède, comme on l'a vu, de multiples aspects. En effet, aucun de ces aspects ne possède *à priori* de caractère fortement irréversible. La sorption sur les gels de C-S-H est un processus peu exothermique qui autorise une désorption rapide. Quant à l'équilibre de précipitation des sels de Friedel, il est à même d'être déplacé par un départ de chlorures sous diffusion. Cependant, il n'existe que très peu de données ou d'explications convenables qui permettent de vérifier ces hypothèses.

Pour répondre à ce manque, Francy [15] a réalisé un double essai de diffusion libre. Dans un premier temps, les éprouvettes sont placées dans des cellules de diffusion, dont les compositions de la solution en amont et en aval sont présentés dans le tableau 3.12. Après un mois d'exposition, les profils de concentration en chlorures dans une éprouvette témoin sont mesurés. Les cellules des autres éprouvettes sont vidangées, rincées et remplies à nouveau avec, cette fois-ci, des solutions exemptes de chlorure renouvelées régulièrement. Puis, les profils en chlorures à diverses échéances sont déterminés. Plus de détails sur les conditions d'essais sont présentés dans [15].

En utilisant un modèle simple et une isotherme de type Freundlich pour décrire les interactions ions-matrice, Francy n'est pas arrivé à simuler les profils de concentration en chlorures surtout ceux de la désorption. Il a surestimé la quantité de chlorures libérés. Par conséquent, il a remis en question l'hypothèse de départ voulant que la fixation des ions chlorures est réversible et instantanée [15].

La modélisation des essais de sorption et de désorption a été réalisée employant le modèle que nous avons proposé. La comparaison entre les profils de concentration en chlorures totaux prédits par le modèle et ceux mesurés expérimentalement est présentée sur la figure 3.32. Nous pouvons constater que le modèle proposé reproduit correctement les expériences (cf. figure 3.32).

En plus, cette figure montre qu'il y a une libération très importante des chlorures fixés, la teneur en chlorures totaux au voisinage des surfaces revenant rapidement à une valeur très faibles. A la lumière de cette modélisation, nous avons essayé d'expliquer le phénomène complexe de la désorption des

Tableau 3.12: *Conditions aux limites et initiales utilisées dans la simulation des essais sorption-désorption sur le mortier M1-N*

Simulations	Sol. amont [mol.m^{-3}]				Solution interstitielle [mol.m^{-3}]						Sol. aval [mol.m^{-3}]		
	Cl^-	OH^-	Na^+	K^+	Cl^-	OH^-	Na^+	Ka^+	Ca^{2+}	$Al(OH)_4^-$	Na^+	K^+	OH^-
Sorption	2256	108	2281	83	0	190	120	68	1,0	0,03	25	83	108
Désorption	0	108	25	83	Solution après 30 jours de sorption						-	-	-

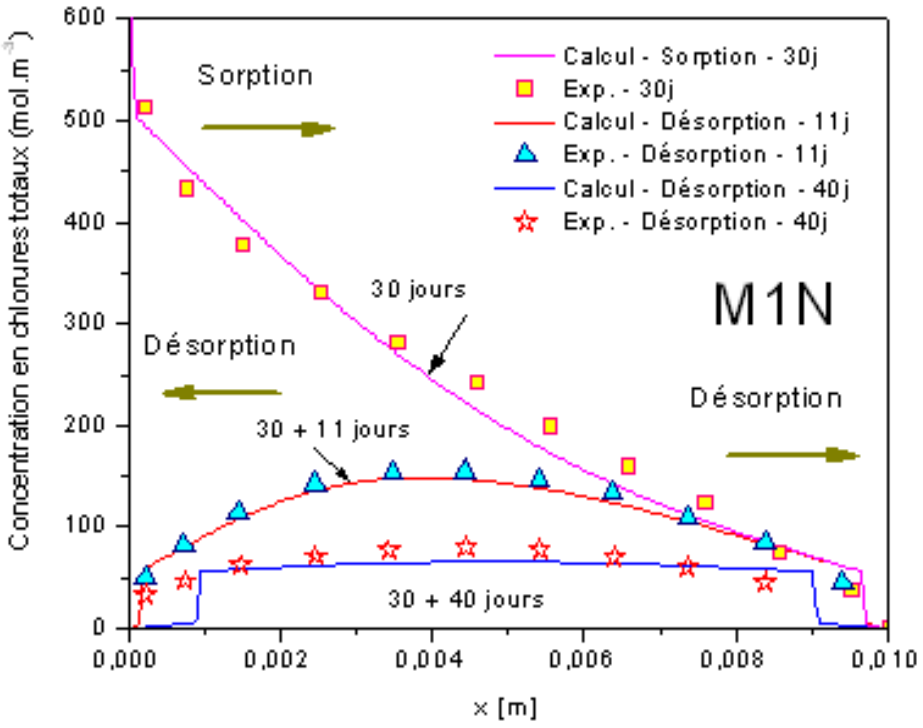


Figure 3.32: *Profils de concentration en chlorures totaux simulés et expérimentaux en sorption ou désorption [15]*

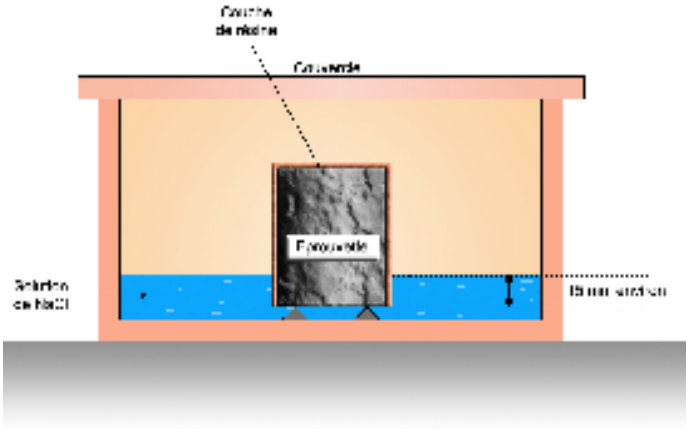


Figure 3.33: *Dipositif de l'essai de diffusion des chlorures du LCPC*

ions chlorures. Premièrement, le départ des ions chlorures dans la solution provoquent une libération des chlorures des C-S-H. Le sel de Friedel dans le matériau est encore stable. Après 40 jours de désorption, les chlorures dans la solution interstitielle restent très faible. La majorité des chlorures dans le matériau est sous forme de sels de Friedel qui ne commencent à se dissoudre qu'en faible concentration de chlorures dans la solution interstitielle. En fait, il est dissout totalement à deux extrémités de l'éprouvette, mais au milieu du matériau, il est encore stable, les chlorures ne peuvent s'échapper (cf. figure 3.32).

3.11 Comparaison des simulations numériques avec les résultats expérimentaux de diffusion en régime non stationnaire

Nous nous intéressons ensuite à la confrontation des résultats numériques des modélisations introduites dans les sections précédentes à des résultats expérimentaux des essais de diffusion en régime non stationnaire. Il s'agit de réaliser une simulation du processus de pénétration des ions chlorures dans le béton en tenant en compte des interactions physico-chimiques ions-matrice. Les objectifs sont multiples, d'une part d'être capable de reproduire les profils de concentration en ions chlorures lors d'une attaque au chlorure de sodium, en s'appuyant sur les résultats expérimentaux ; d'autre part d'obtenir un ensemble de profils au cours du temps directement exploitables dans le but de mieux appréhender les phénomènes de pénétration des ions chlorures dans le béton. Enfin, une étude d'impact de différents paramètres du modèle donnera un éclairage sur les phénomènes physico-chimiques présents et leur influence sur la dégradation du matériau.

Ces essais consistent à mettre en contact (par une face) les éprouvettes avec une solution de NaCl (cf. figure 3.33) [142]. Avant d'être saturées en eau sous vide, les éprouvettes ont été recouvertes de résine (à l'exception de la face destinée à être mise en contact avec la solution de NaCl), afin d'être protégés des échanges d'humidité avec le milieu environnant pendant toute la durée de l'essai. Les éprouvettes ont été ensuite installées dans un bain contenant une solution de NaCl dosée à 30 $g.L^{-1}$. La solution est régulièrement renouvelée, afin d'assurer une teneur en NaCl constante au contact du béton pendant toute la durée de l'essai. A l'échéance souhaitée, des prélèvements de béton ont été effectués par grignotage à partir de la surface de contact, afin de déterminer les profils de concentration en chlorures totaux. L'extraction et le dosage des chlorures ont été effectués selon le mode opératoire AFPC-AFREM [142].

3.11.1 Propriétés des matériaux d'étude

Il est raisonnable de rappeler ici les données d'entrées nécessaires au fonctionnement du modèle :

- les caractéristiques du matériau testé telles que la porosité ϕ, la masse volumique du solide ρ_s, la composition de la solution interstitielle initiale du matériau et les teneurs des phases solides (portlandite, C_3A, C-S-H),
- la tortuosité du milieu,
- les conditions expérimentales d'essai telles que les compositions des solutions de contact et la valeur de la différence de potentiel appliquée à l'échantillon dans le cas d'essai de migration.

Le modèle proposé permet de fournir des informations suivantes :

- l'évolution des concentrations des espèces ioniques ou solide considérées dans l'espace et le temps,
- le flux de matière au sein de l'échantillon en fin d'essai,
- les quantitées cumulées de matière ayant traversé l'échantillon pendant l'essai,
- l'évolution de la répartition des chlorures libres et totaux dans l'échantillon,
- la distribution des potentiels électriques traversant l'échantillon.
- l'évolution de la porosité

Les matériaux visés par la présente étude sont les bétons BO, M25, M50, 32PM et 55PM. Ces matériaux ont été fabriqués à partir du ciment CPA CEM I. La formulation et les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux sont présentées dans le tableau 3.13.

Quelques données de bases sont nécessaires pour la réalisation de la modélisation numérique. Il semble tout d'abord nécessaire de rappeler que les deux paramètres de l'adsorption physique des ions chlorures sur les C-S-H ont été déterminés comme nous l'avons indiqué dans la section 2.5 ($\alpha = 0,0451$ et $\beta = 2,66$). La teneur des phases solides et la porosité initiale du matériau peuvent être estimées à partir de la formulation du béton et de l'analyse chimique du ciment en utilisant le modèle d'hydratation présenté dans la section 2.3.1. La concentration des ions sauf les alcalins est déterminée à l'aide des relations d'équilibre chimique des composants solides contenant les ions correspondants. La concentration initiale des alcalins est calculée selon la méthode décrite dans la section 2.3.2. Enfin, une estimation du coefficient de diffusion effectif de l'ion chlorure a été réalisée par la méthode présentée dans la section 3.9.

Le tableau 3.13 récapitule les données physico-chimiques servant de données d'entrée aux simulations numériques.

Il faut souligner ici que les simulations ont été réalisées en supposant l'isotherme obtenue à 20° C. En outre, les effets de la carbonatation n'ont pas été pris en compte dans les simulations numériques. L'échantillon est considéré initialement comme non dégradé. Le potentiel électrique initial est égale à zéro dans l'ensemble du matériau.

3.11.2 Simulation du processus de la pénétration des ions chlorures dans le béton

Afin de décrire les phénomènes ayant lieu au sein d'un béton attaqué par une solution de chlorure de sodium, nous avons simulé un essai de diffusion en régime non stationnaire (cf. figure 3.33), dont la solution extérieure est dosée à 30 $g.L^{-1}$ de chlorure de sodium. Les concentrations de toutes les autres espèces en solution sont prises égales à zéro (cf. condition A dans le tableau 3.14). Dans la suite de cette section, on présente différents profils que peut fournir le modèle.

La figure 3.34 illustre l'influence d'une solution de chlorure sur la stabilité des phases solides du béton BO. Comme l'indique cette figure, la diffusion d'ions chlorures au sein de la matrice cimentaire provoque la dissolution du C_3A et la formation du sel de Friedel. Parallèlement, puisque la solution agressive ne comporte pas d'ions calcium, le départ de ces ions de la solution interstitielle vers

Tableau 3.13: *Propriétés des bétons*

Propriétés	**BO**	**M25**	**M50**	**32PM**	**55PM**
Granulat (G) [kg]	1192	1007	937	1130	1062
(min/max grain size in mm)	(4/20)	(4/20)	(4/20)	(4/14)	(4/14)
Sable (S) [kg]	744	899	806	750	708
(min/max grain size in mm)	(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/4)	(0/4)
Ciment (C) [kg]	353	230	410	425	364
Eau (E) [kg]	172	193	197	136	200
Water to Cement ratio (W/C)	0,49	0,84	0,48	0,32	0,55
Densité [kg.m^{-3}]	2292	2287	2251	2486	2375
Porosité [%]	12,1	14,9	14,4	10	15,9
Concentration initiale des ions dans la solution interstitielle [mol.m^{-3}]					
OH^-	350	200	260	310	220
Na^+	120	130	150	260	190
K^+	220	70	110	50	30
SO_4^{2-}	2,43	0,79	1,34	1,9	0,96
Ca^{2+}	0,29	0,89	0,53	0,37	0,74
$Al(OH)_4^-$	0,055	0,031	0,041	0,049	0,035
Teneur initiale des phases solides [mol.m^{-3}]					
$Ca(OH)_2$	1640	980	1680	1900	1600
C-S-H	635	370	635	760	630
C_3A	8,43	3,04	5,9	11,5	10
Sel de Friedel	0	0	0	0	0
Tortuosité	0,001378	0,0059	0,00172	0,000443	0,00172

Tableau 3.14: *Conditions aux limites utilisées dans les simulations numériques*

Conditions	Concentration [mol.m^{-3}]						Remarque
	Cl^-	OH^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	$Al(OH)_4^-$	
A	513,2	–	513,2	–	0	0	
B	513,2	100	613,2	105	0	0	Essai au LCPC
C	500	108	583	25	0	0	Essai au LMDC

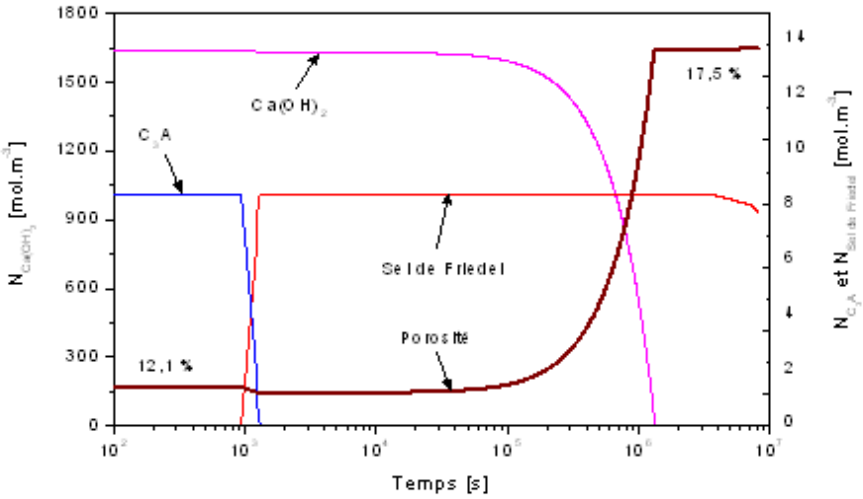


Figure 3.34: *Evolutions en fonction du temps des teneurs des phases solides et de la porosité au premier noeud du maillage où le matériau est mis en contact avec une solution de NaCl 30 g.L^{-1}.*

l'extérieur provoque la dissolution de la portlandite. Après la consommation complète du C_3A, la quantité de sel de Friedel atteint la valeur maximale et demeure constante. Ensuite, lorsque la portlandite est entièrement dissoute, le sel de Friedel devient instable, et commence à se dissoudre, mais avec une vitesse plus faible. Il faut souligner que, le calcul est effectué sans tenir compte de la dissolution des C-S-H. En effet, après l'épuisement de la porlandite, la décalcification de la phase de C-S-H pourrait se produire afin de maintenir l'équilibre chimique entre Ca^{2+} de la solution et les phases solides.

L'évolution temporelle de la porosité est représentée sur la figure 3.34. Elle est déduite par simple bilan volumique des espèces solides après dissolutions et précipitations. Aux premiers instants, la porosité diminue faiblement grâce à la précipitation du sel de Friedel, puis augmente à cause de la dissolution progressive de la portlandite.

La figure 3.35 représente les profils de teneur en phase solide après 3 mois de diffusion. La présence des chlorures a accéléré le processus de lixiviation du calcium car la formation du sel de Friedel consomme le calcium de la solution. La précipitation ou la dissolution des phases solides se fait suivant un front raide, ce qui concorde avec les études menées par Mainguy [100] car les cinétiques sont négligées. Dans la zone où il y a du sel de Friedel, la porosité diminue légèrement car le volume du sel précipité est plus grand que le volume de portlandite et de C_3A dissous. On remarque également l'apparition d'une zone très poreuse près de la surface de contact. Cette modélisation qui tient compte de la rétroaction des précipitations ou des dissolutions sur les propriétés de transport permet de mettre en évidence l'importance que revêt cet aspect dans l'obtention des profils en minéraux. Cela montre en particulier que, le fait d'avoir un coefficient de diffusion plus grand dans la zone décalcifiée par rapport à celui de la zone saine, a tendance à déplacer les équilibres vers la zone saine du matériau (cf. figure 3.35), ce qui est accord avec les observations expérimentales de Planel [21].

Il convient de souligner qu'un des avantages principaux du modèle proposé est qu'il peut prédire la distribution spatiale des phases solides après une période d'exposition donnée, ce qui devrait être utile, en particulier pour étudier les conséquences des attaques chimiques sur les propriétés mécaniques du matériau. En effet, la connaissance précise de la distribution de la phase solide

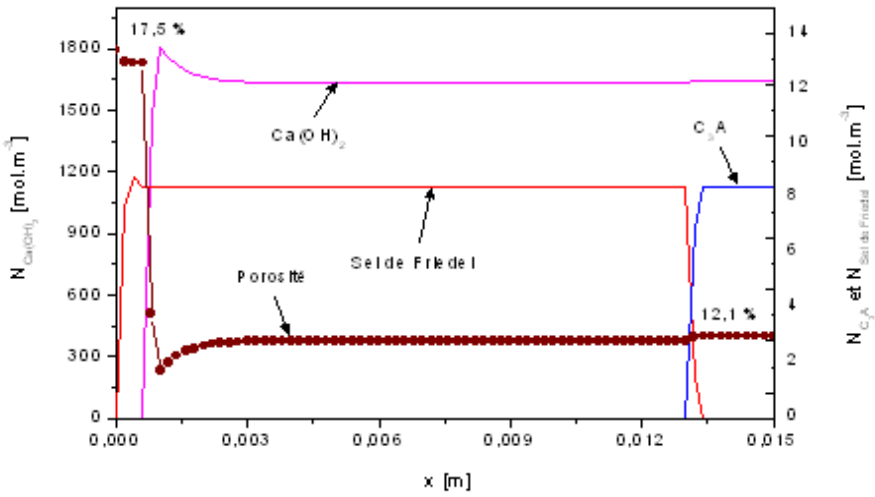


Figure 3.35: *Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans le béton BO (condition A, voir le tableau 3.14). Profils de teneur en phases solides à l'échéance de 3 mois.*

permet de calculer la porosité réelle du matériau. Cette dernière peut, par la suite, être utilisée pour estimer la résistance mécanique résiduelle du matériau.

La figure 3.36 regroupe les profils de concentration des ions dans la solution interstitielle. Il est intéressant de noter que si le béton est exposé à une solution de NaCl, après diffusion, on ne peut pas retrouver localement une concentration Na^+ égale à Cl^-. Ce résultat est aussi observé expérimentalement. Numériquement, ceci est expliqué par la forte mobilité d'autres ions dans la solution interstitielle, en particulier les ions OH^- qui se déplacent plus facilement que les ions Na^+. Ce mécanisme permet ainsi de maintenir l'électroneutralité en chaque point. On remarque que la pénétration des chlorures modifie de manière significative la concentration des ions OH^-. Les ions positifs ont peu d'influence sur la concentration en ions chlorures et hydroxyle. Suite à ces résultats, quelques réflexions s'imposent.

La diffusion des ions Na^+ à l'intérieur du matériau conduit à une diminution de la concentration en calcium. La concentration est maximale au niveau du front de dissolution de la portlandite. L'aluminium en solution reste très faible. Les chlorures en solution diffusent vers le cœur sain de l'éprouvette et sont intégrés sous deux formes : les chlorures adsorbés physiquement sur les feuillets de C-S-H et le sel de Friedel. Ces derniers constituent un véritable puits de chlorures. La précipitation du sel de Friedel est accompagnée de la dissolution (ou disparition) du C_3A apportant l'alumium nécessaire et d'une dissolution partielle de la portlandite apportant le calcium (cf. figure 3.35). Grâce à la dissolution de portlandite, le pH se maintient, sauf au bord où la portlandite a disparu, malgré un flux des ions OH^- vers l'extérieur. Le maintien du pH peut influencer la pénétration des ions chlorures car cette dernière a lieu simultanément au départ des ions hydroxyle.

Le dernier aspect de notre réflexion concerne le profil de concentration des ions chlorures au voisinage de la surface, représenté sur la figure 3.36. L'allure de ce profil semble étrange, car la concentration en chlorures près de la surface de contact est plus grande que celle de la solution extérieure. Ce phénomène peut être expliqué par la dissolution totale de la portlandite, et à son tour par celui du sel de Friedel. Cela provoque une augmentation de la concentration en chlorure dans la solution ce qui est cohérent avec les expériences de Maruya *et al.* [144].

En outre, à cause de la différence de mobilité des ions dans la solution interstitielle, un champ

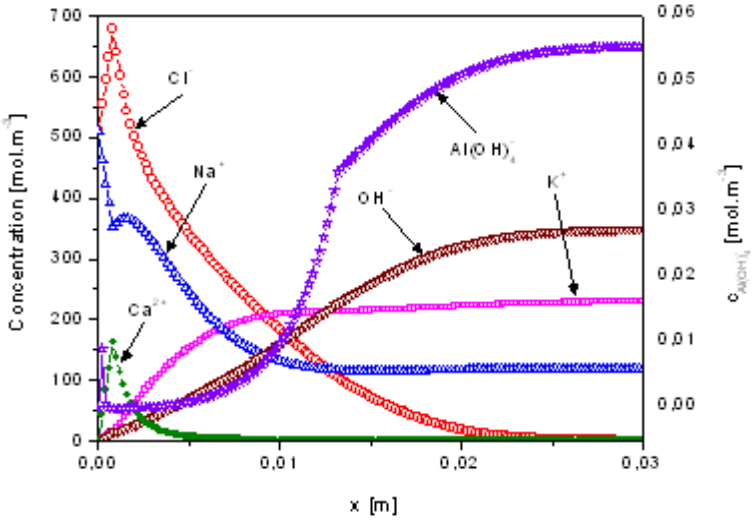


Figure 3.36: *Profils de concentration des ions dans la solution interstitielle après 3 mois d'exposition à la solution NaCl.*

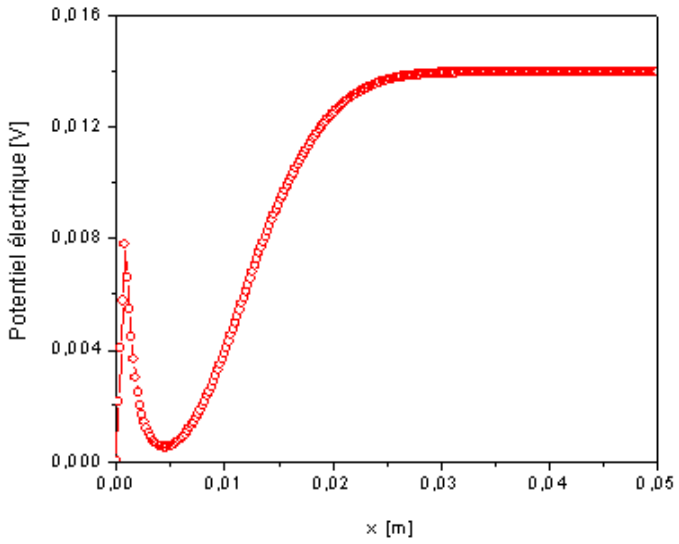


Figure 3.37: *Ditribution du potentiel électrique ψ à l'échéance de 3 mois de l'exposition par une solution de NaCl.*

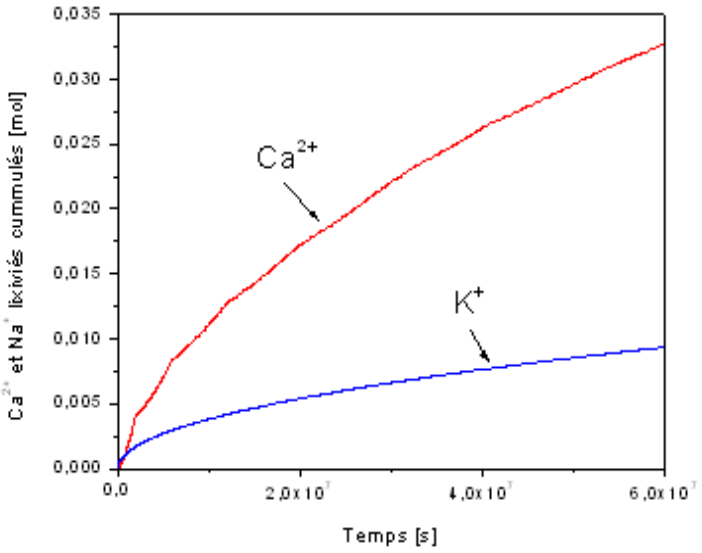


Figure 3.38: *Commaraison entre les quantités de Ca^{2+} lixivié et celles de Na^{+}.*

électrique est créé comme l'indique la figure 3.37. Cette observation prouve encore une fois l'importance des interactions entre les flux ioniques. Le flux de chaque espèce ionique est considérablement influencé par la présence de toutes les autres espèces chimiques de la solution.

Le modèle proposé peut être utilisé pour prédire la quantité lixiviée cumulée de quelques ions, par exemple, ions Ca^{2+} et ions K^{+} (cf. figure 3.38). Il est intuitif de constater que la quantité de Ca^{2+} lixivié cumulé est beaucoup plus importante que celle de K^{+}. Bien que le coefficient de diffusion et la concentration de K^{+} de la solution interstitielle soient beaucoup plus grands que ceux des ions Ca^{2+}, à cause de la dissolution des phases solides, la quantité de Ca^{2+} lixivié cumulé est la plus grande. Ce résultat a été confirmé par les expériences de Saito *et al.* [145].

3.11.3 Etude de sensibilité

Dans le but d'analyser l'importance relative de différentes données d'entrée du modèle sur les résultats de la prédiction (profondeur de pénétration des ions chlorures et profil de concentration en chlorures), une étude de sensibilité a été entreprise. Les paramètres retenus sont :

1. la porosité initiale : ϕ
2. le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures : $D_{\mathrm{Cl^-}}$
3. le pH de la solution interstitielle
4. la teneur initiale en portlandite : $N^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Ca(OH)_2}}$
5. la teneur initiale en C_3A : $N^{\mathrm{o}}_{\mathrm{C_3A}}$
6. la teneur initiale en C-S-H : $N^{\mathrm{o}}_{\mathrm{CSH}}$

Différentes sources d'erreur sont possibles dans l'estimation de ces paramètres. Les études consistent à analyser séparément les effets d'une variation de $\pm 10\%$ de chacun de ces paramètres d'entrée par rapport à sa valeur de référence sur la profondeur de pénétration des ions chlorures, et le profil de concentration en chlorures totaux à l'échéance de 3 mois d'un essai diffusion en régime non stationnaire réalisé sur le béton BO. Les valeurs de référence utilisées pour cette analyse de sensibilité

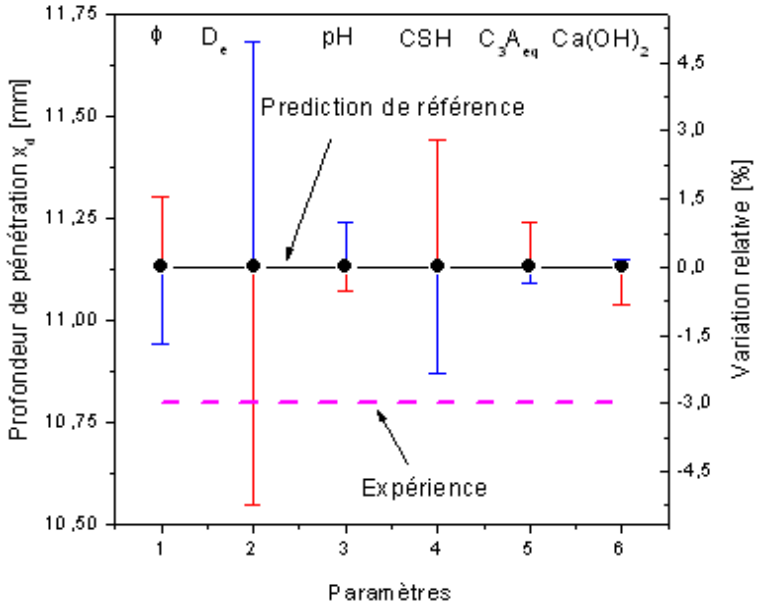


Figure 3.39: *Béton BO. Effet de variation de* $\pm 10\%$ *des données du modèle sur la profondeur de pénétration des ions chlorures après 3 mois de diffusion.*

sont celles qui ont été données au tableau 3.13. Pour le coefficient de diffusion, l'incertitude vient de la méthode expérimentale utilisée pour l'évaluer. Pour les autres paramètres, l'incertitude provient des hypothèses supposées dans le modèle d'hydratation du ciment.

Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure 3.39 pour la profondeur de pénétration des ions chlorures et sur la figure 3.40 pour le profil de concentration en chlorures totaux. Ils indiquent que les paramètres pH, $N^{o}_{C_3A}$et $N^{o}_{Ca(OH)_2}$ ont peu d'influence sur les résultats de prédiction puisque leur variation de $\pm 10\%$ engendre une variation de l'ordre de $1,5\%$ de la prédiction numérique. Ces résultats sont obtenus après 3 mois de diffusion. Des calculs complémentaires, présentés dans le figure 3.41, ont montré qu'à plus long terme (10 ans) et dans une condition plus sévère (la condition A, voir le tableau 3.14), les conclusions sont identiques. En effet, la prise en compte de la présence de la portlandite dans la modélisation permet de considérer la modification de la porosité du matériau dans la zone près la surface de contact. Cependant, cette modification n'a pas une influence significative sur la prédiction de la profondeur de pénétration des ions chlorures (cf. figure 3.41). Les paramètres ϕ et N^{o}_{CSH} jouent un rôle plus important. En particulier, une variation de ces paramètres génère des effets contraires sur la pénétration des chlorures. Enfin, le paramètre D_{Cl^-} possède les effets les plus importants sur la quantité de la prédiction numérique. Ainsi, une erreur de 10% sur le coefficient de diffusion effectif engendre une erreur de l'ordre de 5% sur la profondeur de pénétration des chlorures (cf. figure 3.39).

De plus, on remarque que la quantité de chlorures fixés semble être principalement influencée par la teneur en gel de C-S-H dans le matériau. En fait, une variation de 10% de la quantité de C-S-H entraîne une variation de 3% des résultats numériques, alors qu'une même variation pour la teneur en C_3A engendre une variation de 1% de la profondeur de pénétration des chlorures (cf. figure 3.39).

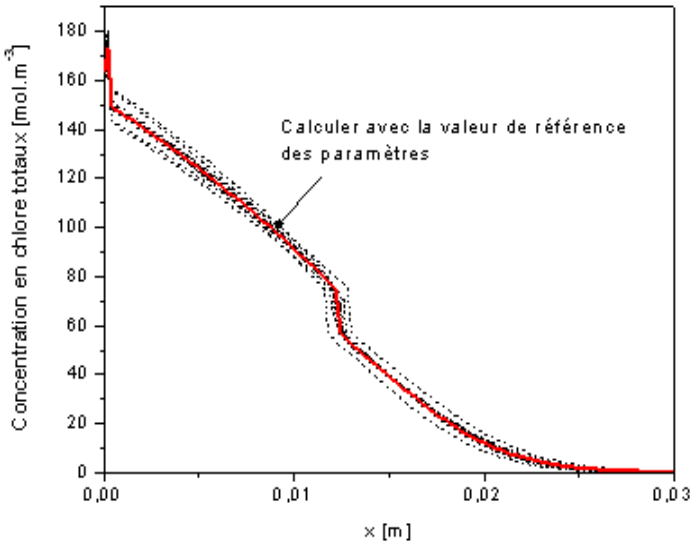


Figure 3.40: *Béton BO. Effet de variation de* $\pm 10\%$ *des données du modèle sur le profil de concentration en chlore totaux après 3 mois de diffusion.*

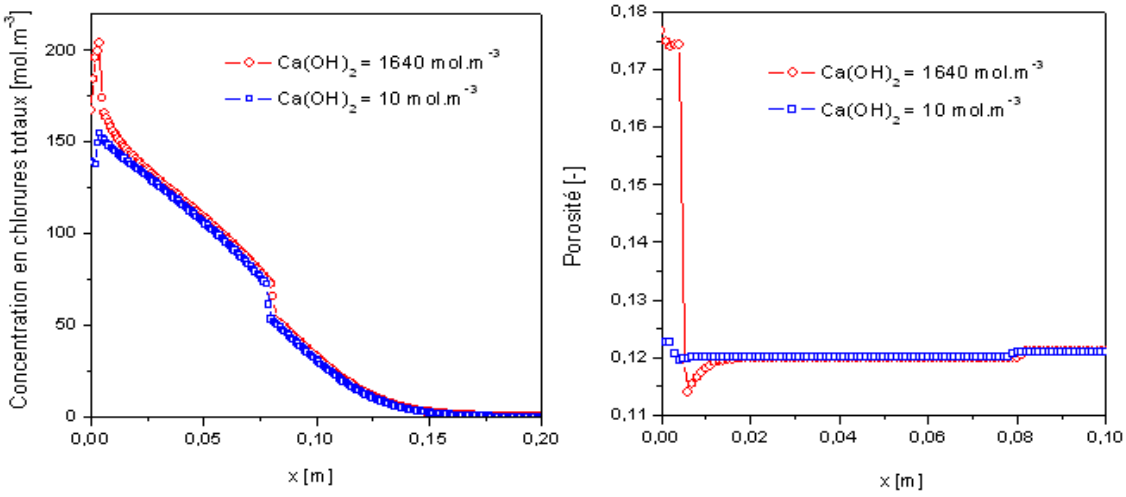


Figure 3.41: *Béton BO. Effet de la teneur en* $Ca(OH)_2$ *sur la prédiction du profil de concentration en chlorures totaux après 10 ans d'exposition à une solution de NaCl 30* $g.L^{-1}$ *(condition A, voir le 3.14).*

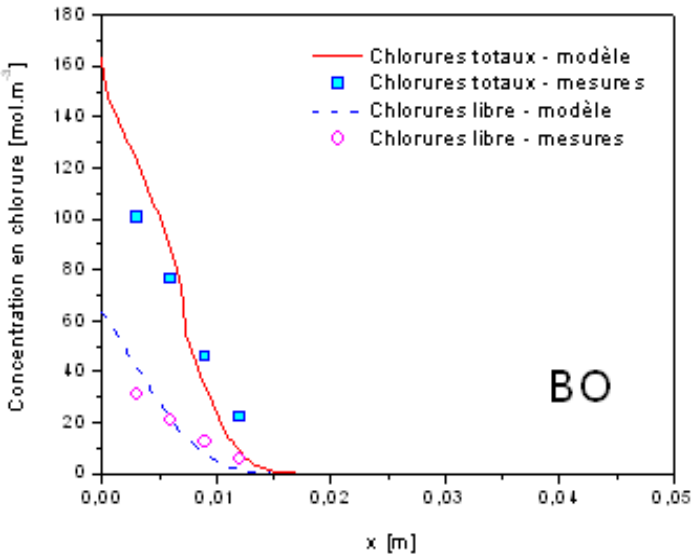


Figure 3.42: *Profils calculés de concentration en chlore après 1 mois de diffusion du béton BO et profils mesurés expérimentalement [27].*

3.11.4 Confontation des simulations numériques avec les résultats expérimentaux obtenus sur différents matériaux

Le modèle peut maintenant être confronté aux résultats expérimentaux obtenus sur différents matériaux. Les conditions d'essai sont présentées au tableau 3.14.

Dans un premier temps, le modèle a été utilisé pour simuler des essais de diffusion en régime non stationnaire réalisé au LCPC (cf. tableau 3.14) sur le béton BO (cf. tableau 3.13). La figure 3.42 représente le profil calculé de concentration en chlorures à l'issue d'un mois. Il est comparé avec les mesures réalisées sur le béton BO à la même échéance. On note un accord satisfaisant entre les mesures et les résultats de modélisation.

La comparaison a été également réalisée à l'échéance de 3 mois comme l'indique la figure 3.43. Une bonne cohérence entre la théorie et les expériences est aussi notée.

On aperçoit une chute de concentration en chlorures totaux observée à la profondeur de 14 mm correspondant au front de précipitation du sel de Friedel. On remarque également qu'il y a une augmentation de la teneur en chlorure dans la zone près la surface de contact avec la solution agressive extérieure. Ceci peut être expliqué par l'ouverture de la porosité du matériau dans cette zone consécutif à la dissolution de la portlandite.

On représente également, sur la figure 3.43, le profil de concentration en chlorures totaux calculé d'une éprouvette de béton BO après 3 mois d'exposition à une solution de NaCl 30 $g.L^{-1}$ (cf. condition A dans le tableau 3.14). Les résultats montrent que la composition de la solution agressive a une influence notable sur la pénétration des ions chlorures dans le béton, particulièrement dans la zone près la surface de contact (cf. figure 3.43).

Plusieurs simulations ont été réalisées pour vérifier la fiabilité du modèle sur la prédiction de la pénétration de chlorure au cours du temps. L'idée était de simuler autant d'essais expérimentaux que possible sans utiliser de paramètres ajustés pour les conditions expérimentales particulières considérées dans chaque simulation.

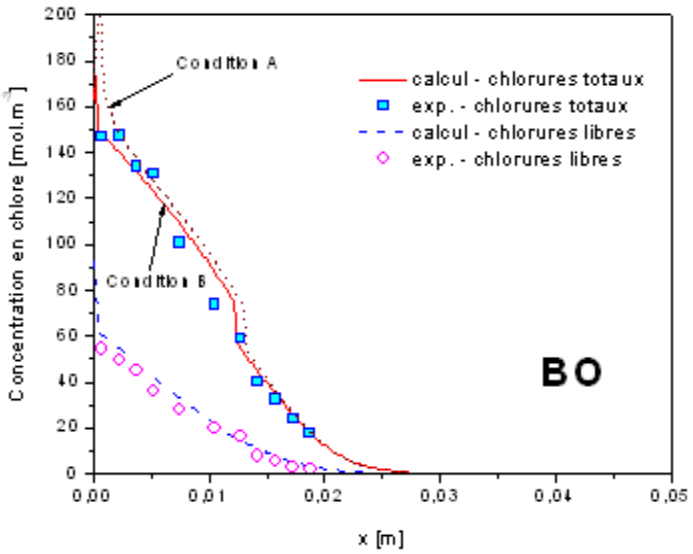


Figure 3.43: *Béton BO. Profils calculés de concentration en chlore après 3 mois de diffusion (condition B) et profils mesurés expérimentalement [27]. Prédiction du profil de concentration en chlorures totaux après 3 mois d'exposition à une solution de NaCl 30 g.L^{-1} (condition A, voir le tableau 3.14).*

A titre d'exemples, nous avons simulé l'essai de diffusion en régime non stationnaire réalisé sur deux autres bétons M25 et M50, dont les caractéristiques initiales sont données dans le tableau 3.13. Les profils de concentration en chlorures libres et totaux déterminés par la méthode extraction/dosage [142] sont comparés aux profils prédits par le modèle sur les figures 3.44 et 3.45. Une bonne concordance entre théorie et expériences confirme l'efficacité du modèle.

La figure 3.46 illustre la profondeur de pénétration des ions chlorures calculée par le modèle en fonction de la racine carrée du temps. Les profondeurs de pénétrations des ions chlorures calculées coïncident très bien avec celles mesurée par colorimétrie [27] pour différentes échéances de mesure. On remarque sur la figure 3.46 que la variation de x_d en fonction du temps suit parfaitement une loi en racine carrée du temps. Cela peut être expliqué par le transport diffusif de l'ion chlorure et les réactions instantanés entre ce dernier et la matrice cimentaire [122].

On remarque que plus le matériau a une porosité importante, plus il permet une pénétration rapide des ions chlorures (cf. figure 3.46).

Un autre exemple est rapporté dans [146] où des essais de diffusion ont été réalisés avec des conditions d'essai du LMDC (cf. tableau 3.14). Deux bétons différents (32PM et 55PM) ont été examinés. Sur les figures 3.47 et 3.48, les profils issus du modèle numérique pour différentes échéances (10 et 23 mois) sont comparés aux profils mesurés expérimentalement. Globalement, les profils simulés rejoignent assez bien les profils expérimentaux. On note des écarts dans la zone près de la surface de l'échantillon correspondant à une sous-estimation de la quantité de chlorure.

Toutes ces différentes expérimentations forment une base des données pour la validation du modèle. La confrontation aux résultats expérimentaux est satisfaisante. En effet, nous avons montré que le modèle permet de bien reproduire les profils expérimentaux sans utilisation de paramètres ajustés.

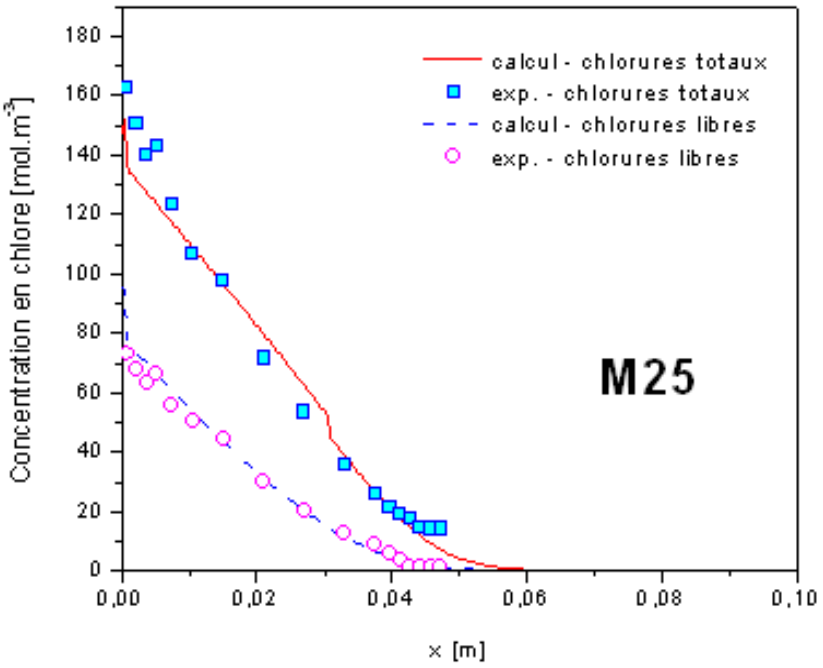


Figure 3.44: *Profils calculés de concentration en chlore après 3 mois de diffusion du béton M25 et profils mesurés expérimentalement [27].*

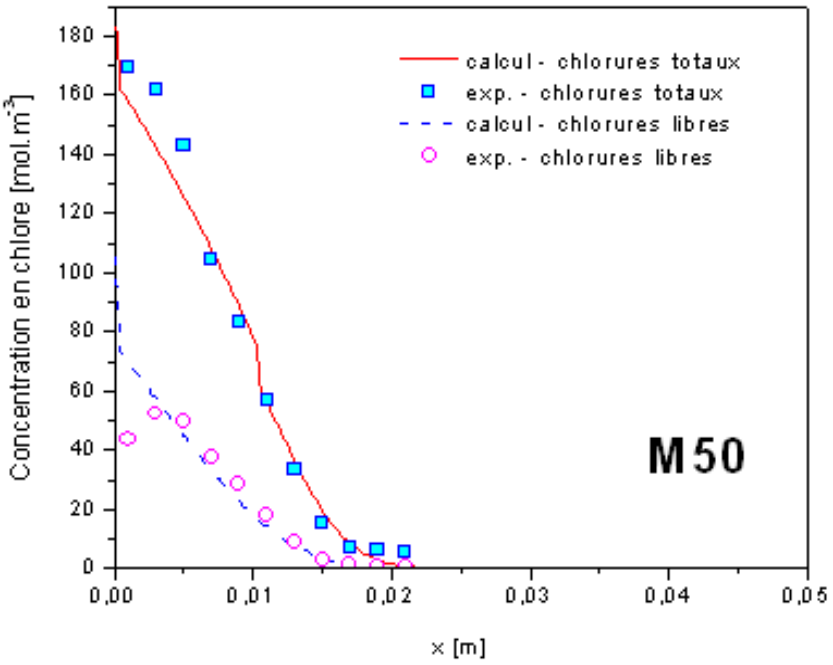


Figure 3.45: *Profils calculés de concentration en chlore après 2 mois de diffusion du béton M50 et profils mesurés expérimentalement BAR04a.*

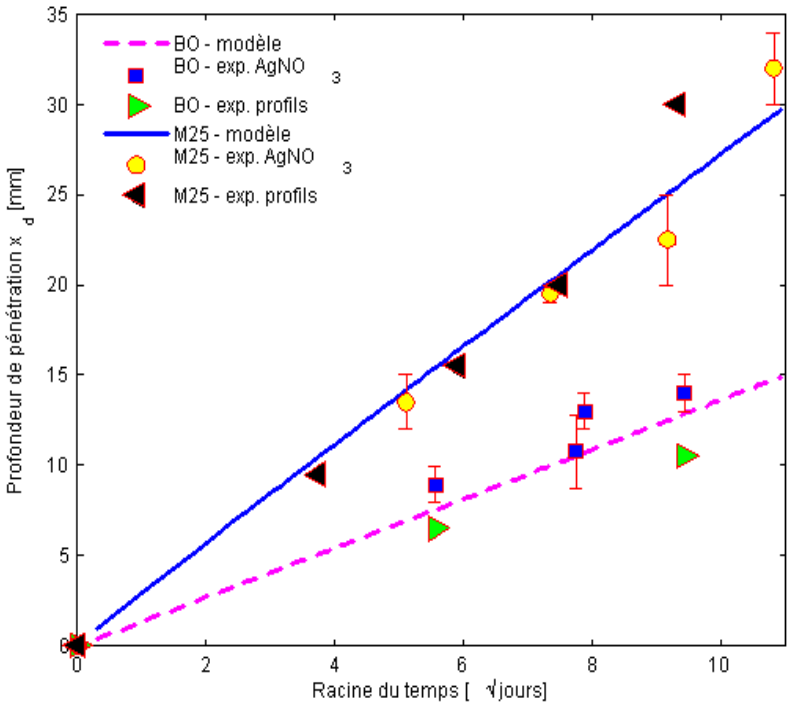


Figure 3.46: *Profondeur de la pénétration des ions cholorures prédite par le modèle et mesurée expérimentalement par colorométrie [27].*

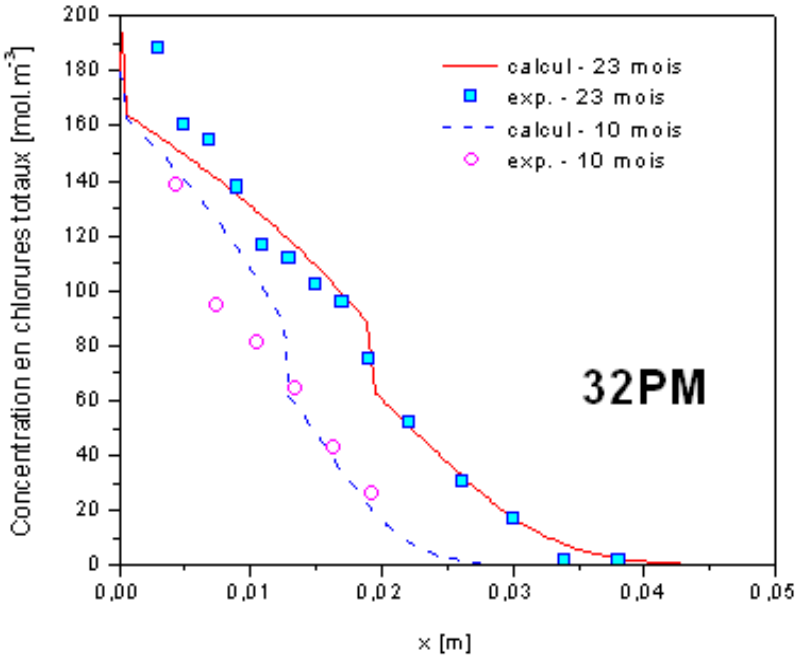


Figure 3.47: *Béton 32PM. Profils de concentration en chlorures totaux simulés et mesurés après 10 et 23 mois de diffusion.*

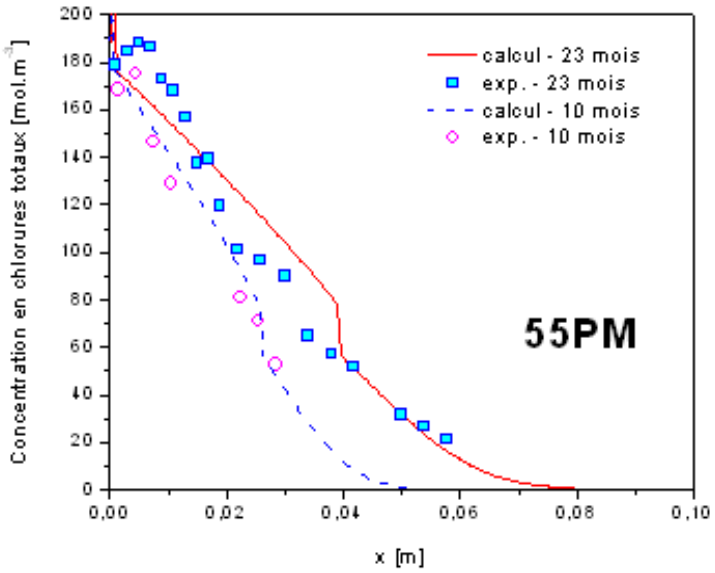


Figure 3.48: *Béton 55PM. Profils de concentration en chlorures totaux simulés et mesurés après 10 et 23 mois de diffusion.*

3.12 Simulations avec un modèle simplifié

Nous avons mentionné dans la section 2.5 que la fixation des ions chlorures sur la matrice cimentaire peut être décrite par une courbe d'isotherme d'interaction simplifiée (cf. équation 2.23). Il est nécessaire de rappeler ici qu'avec cette simplification, le nombre d'espèces chimiques nécessaires à considérer dans la modélisation est réduit à 4 espèces. Par conséquent le coût du calcul numérique est diminué.

Pour étudier l'influence de cette simplification sur les résultats de prédiction numérique, un modèle baptisé modèle simplifié a été également développé. Dans ce modèle, quatre espèces chimiques principales présentes dans la solution interstitielle (Na^+, K^+, OH^- et Cl^-) sont prises en compte. L'équation (2.23) est utilisée pour calculer la quantité de chlorures fixés.

Sur la figure 3.49, le profil issu du modèle simplifié est comparé au profil calculé par le modèle complet. Les mesures expérimentales sont aussi représentées sur cette figure. Les résultats montrent que le modèle simplifié a surestimé la quantité de chlorures au sein du matériau qui peut être la cause d'une mauvaise prédiction de la durabilité de l'ouvrage.

Malgré les constatations ci-dessus et sa limite dans les explications des phénomènes qui ont lieu dans le béton, le modèle simplifié présente un aspect pratique intéressant puisque son implémentation est simple et qu'il nécessite moins de paramètres d'entrées par rapport au modèle complet. De plus, l'écart entre les deux modèles n'est pas trop important, en particulier les profils de concentration en chlorures libres (cf. figure 3.49). En effet, ce sont des chlorures libres dans la solution qui influence directement la vitesse de corrosion des armatures. Un autre intérêt de ce modèle réside dans sa simplicité qui autorise l'étude de couplages avec d'autres phénomènes (effets mécaniques, effets hydriques, etc.).

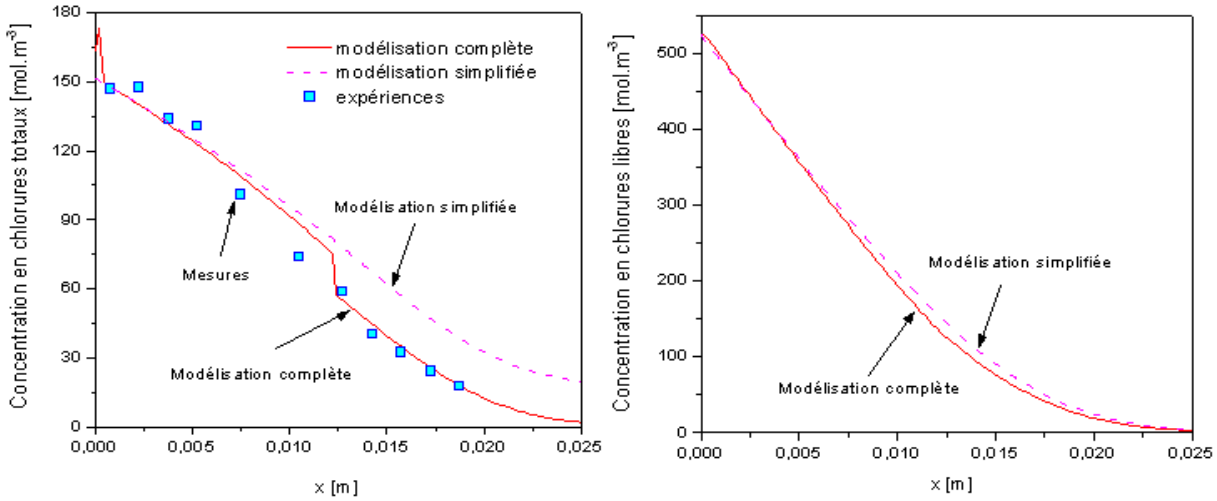


Figure 3.49: *Profils de concentration en chlore calculés à l'aide d'une simulation comptète et simplifiée et ceux mesurés expérimentalement [27].*

3.13 Conclusion

Par rapport aux modèles numériques existant, l'originalité de notre travail est de prendre en compte différents aspects physico-chimiques liés à la fixation des ions chlorures sur la matrice cimentaire. Le modèle propose de surcroît une description suffisamment fine du mécanisme d'interaction entre les ions chlorures, les C-S-H et les C_3A, ainsi que l'interaction électrostatique entre les ions de la solution interstitielle pour modéliser le processus de pénétration des ions chlorures dans le béton. Au-delà de la prédiction de la profondeur de la pénétration des ions chlorures, le modèle permet d'obtenir, comme données de sortie, un bon nombre de profils qui sont de véritables témoins de la durée de vie du matériau : profils de teneurs en phases solides, profils de porosité, profil de pH, etc..

Il faut souligner que la plupart des modèles actuels appliqués au problème de pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires sont basés sur des phénoménologies observées expérimentalement. L'interaction physico-chimique est simplifiée, soit en pilotant toutes les réactions à partir d'une seule espèce diffusante, soit en ne considérant que les ions principaux en solution. De plus, les réactions chimiques ne sont souvent pas prises en compte. Dans le cas contraire, elles sont traitées séparément par un code de chimie. Notre approche de modélisation est relativement différente. Nous avons développé un algorithme pour considérer simultanément les réactions chimiques et les équations de transport ionique. Ceci permet de réduire considérablement le temps de calcul. La possibilité d'une prise en compte de la rétroaction de la précipitation ou dissolution des phases solides sur les propriétés de transport est aussi un avantage du modèle. Le schéma numérique utilisé constitue donc un moyen puissant de prédiction de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires. Il est aussi facilement adaptable pour le couplage avec d'autres problèmes, *i.e.* la carbonatation ou l'attaque sulfatique etc.. La simplicité de la méthode des volumes finis autorise aussi la résolution sur des géométries complexes comme des structures réelles du génie civil. Le modèle proposé fournit ainsi à l'ingénieur un outil permettant d'estimer les risques de corrosion des armatures de tels ouvrages.

Le modèle s'appuie, d'une part, sur des observations expérimentales qui ont orienté certains choix des mécanismes à décrire, et d'autre part, sur les essais d'immersion dont l'objectif est de calibrer la modélisation. Les paramètres inconnus du modèle sont les deux paramètres de l'adsorption physique qui apparaissent dans la loi d'adsorption des ions chlorures sur les C-S-H. Estimés comme seulement

dépendant de la nature du ciment utilisé, ces paramètres d'ajustement ont été calibrés à partir des résultats d'un essai d'immersion sur une pâte de ciment, et ensuite, ont été utilisés pour simuler les essais de diffusion en régime non stationnaire réalisés sur différents bétons à base d'un même ciment. On note une cohérence satisfaisante entre des profils calculés d'ions chlorures et les mesures expérimentales.

Le modèle fournit des résultats intéressants qui permettent d'améliorer la compréhension du processus de pénétration des ions chlorures dans le béton et qui sont en accord avec les observations faites dans littérature. A ce titre, le modèle développé montre qu'il n'est nullement besoin de faire dépendre le coefficient de diffusion effectif de l'ion avec la concentration des ions dans la solution. Cela a été expliqué grâce à une approche multi-espèces qui a pris en compte le couplage électrique entre les espèces ioniques. Par la théorie et des calculs numériques, on a montré que l'effet de l'activité chimique sur le transport des ions est négligeable. On a aussi constaté l'existence d'une différence de potentiel à l'extérieur de la cellule de diffusion qui concorde avec des observations expérimentales. Ce phénomène devra cependant faire l'objet d'une étude plus approfondie avant de confirmer l'origine et l'ordre de grandeur du potentiel induit à l'intérieur du montage de diffusion. Le modèle présenté a également permis d'expliquer le mécanisme de la libération des chlorures fixés. Les calculs indiquent que le sel de Friedel se forme instantanément lors de la présence des chlorures, et qu'il est très stable. Il ne se dissout qu'à faible concentration en chlorures. C'est-à-dire, le processus de libération des chlorures dans le sel de Friedel est très lent. Ceci a été observé dans les expériences de Francy [15].

En outre, lorsque le coefficient de diffusion des chlorures dans un matériau donné n'est pas connu, le modèle proposé peut être adapté à des résultats expérimentaux de laboratoire de façon à estimer ce coefficient. En effet, les essais de migration sous champ électrique en régime non stationnaire ont été modélisés par le modèle proposé en négligeant l'effet de toutes les réactions chimiques. Le coefficient de diffusion de l'ion chlorure a été ajusté à partir de la profondeur de pénétration des ions chlorures mesurée après un essai de migration en régime non stationnaire. Cette méthode est très intéressante du point vue pratique car elle ne requiert que les mesures de la profondeur de pénétration des ions chlorures. Enfin, ce modèle paraît plus intéressant car il a permis d'identifier l'effet de certaines caractéristiques de l'essai de migration sur le transport ionique et, par conséquent, de proposer de nouvelles méthodes pour interpréter les résultats de l'essai de migration.

Nous terminons ce chapitre en insistant sur le fait que le modèle proposé permet d'étudier l'influence de la composition chimique du ciment, en particulier la teneur en aluminate du ciment sur la pénétration des ions chlorures dans le béton. Il est désormais possible, à partir d'une prise en compte des interactions ions-matrice, d'étudier l'effet de la composition chimique du béton sur la pénétration des ions chlorures. Ceci permet de formuler une composition optimale du béton pour avoir une durabilité adéquate.

La modélisation est cependant, pour l'instant, limitée à l'étude en conditions totalement saturées car elle adopte, comme phénomène de transport prépondérant, la diffusion des espèces en solution interstitielle. Pour envisager l'étude du régime insaturé et en particulier s'intéresser aux phénomènes de saturation/séchage, il serait intéressant d'étendre le modèle de transport d'espèces ioniques aux phénomènes advectifs. C'est l'objectif du chapitre suivant.

Chapitre 4

Etude des couplages entre transfert d'humidité et transfert d'ions

Sommaire

4.1 Introduction 110
4.2 Description du transport d'ions et d'humidité dans les milieux poreux 112
4.2.1 Expression du potentiel chimique 113
4.2.2 Advection et diffusion 114
4.2.3 Lois de transport de masse 115
4.2.3.1 Transport darcéen 115
4.2.3.2 Transport diffusif 116
4.3 Changement de phase liquide-vapeur 118
4.3.1 Influence de la présence des ions sur l'équilibre liquide-vapeur 118
4.3.2 Détermination du coefficient d'activité chimique de l'eau 119
4.3.2.1 Détermination de l'activité ionique en solution 121
4.3.2.2 Activité de l'eau dans la solution 123
4.3.3 Explication de l'influence de la présence du sel sur l'isotherme d'adsorption 126
4.4 Cristallisation du sel 129
4.5 Propriétés de transport dans les milieux poreux 129
4.5.1 Pression capillaire 130
4.5.2 Perméabilité intrinsèque à l'eau liquide et au gaz 131
4.5.3 Perméabilités relatives 132
4.5.4 Facteur de résistance à la diffusion aux gaz 133
4.5.5 Coefficient de diffusion des ions dans un milieu non saturé 134
4.5.6 Viscosité dynamique 137
4.5.7 Volume molaire partielle 137
4.6 Quelques simulations numériques et premières observations 138
4.6.1 Pression de gaz constante ou variable ? 138
4.6.2 Influence du sel sur le comportement du séchage 140
4.6.2.1 Matériaux cimentaires 140
4.6.2.2 Matériaux de construction 147
4.7 Modélisation de transferts hydriques et ioniques dans des matériaux poreux de construction 152
4.7.1 Données d'entrée du modèle : propriétés du matériau 152
4.7.2 Simulation numérique d'un essai de séchage d'un système de plâtre/brique de Bentheimer 153
4.7.3 Simulation numérique d'un essai de séchage réalisé sur un système de plâtre/brique de Calcium-silicate 160

4.8 Conclusion 164

4.1 Introduction

Les études présentées dans les chapitres précédents portaient quasi exclusivement sur les matériaux saturés d'eau, approche pertinente en ce qui concerne les ouvrages immergés dans l'eau de mer. On imagine aisément l'intérêt d'une approche en conditions non saturées [147, 148] en constatant qu'*in situ*, la plupart des structures sont soumises à des processus de transfert multiphasiques (par exemple, des ouvrages exposées à l'atmosphère ambiante susceptibles d'être contaminées par les sels de déverglaçage ou les embruns). A titre d'exemple, les agents agressifs pour le béton armé (gaz carbonique, ions chlorures, etc.) pénètrent le plus souvent dans le béton tant que ce dernier est en cours de séchage ou subit des cycles d'humidification-séchage.

D'ailleurs, l'humidité et le sel peuvent être responsables d'une dégradation des matériaux poreux de construction (béton, mortier, brique). En effet, l'eau joue un rôle très important, elle pénètre dans les matériaux par la pluie, par une condensation ou un gradient de pression capillaire. Le transfert d'humidité dans les matériaux de construction peut causer un développement des micro-organismes tels que bactéries, algues, champignons et mousses. Ce processus peut véhiculer des agents agressifs sous forme de sels solubles. Ces derniers sont également à l'origine d'une dégradation des matériaux de construction. Ce faisant, les sels dispersés dans les pores du matériau sont lessivés, concentrés et déposés dans des zones d'évaporation. Lorsque le sel cristallise à la surface (efflorescence) il devient visible (effet esthétique) et lorsqu'il cristallise au sein du matériau (subflorescence), il peut causer des dégâts irréversibles (effet structural : le délaminage). Ces phénomènes peuvent être néfastes tant au niveau esthétique, lorsqu'il s'agit de monuments historiques ou d'œuvre d'art, que structural lorsque la cristallisation se produit à l'intérieur (cf. figure 4.1). En plus, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la présence des agents agressifs tels que les ions chlorures peut accélérer le processus de corrosion des armatures de renforcement dans les structures en béton armé, ce qui est aussi à l'origine des dégâts structuraux. Par conséquent, l'étude du transfert d'humidité et de sel est indispensable pour prédire la durabilité de ces matériaux. Malheureusement, peu de travaux se sont actuellement attachés à modéliser le transport couplé des ions et de l'eau dans les milieux poreux non saturés.

Si le transport des ions par diffusion dans la phase liquide du réseau poreux est un processus relativement lent, leur advection avec la même phase est beaucoup plus rapide [149]. Les processus de transport d'humidité et de matières en solution notamment les chlorures au sein des matériaux cimentaires ont complexes et difficiles à analyser. De plus, leur étude relève de la physique des transferts en milieu poreux, discipline qui couvre de nombreux domaines tels que le génie civil, la science des sols et le génie chimique. Chacun de ces domaines scientifiques a ses propres préoccupations et priorités, de sorte qu'on observe, selon les auteurs, une certaine diversité en ce qui concerne les approches, les outils conceptuels employés, les hypothèses admises ou remises en cause, les aspects mis au premier plan ou considérés comme secondaires. Parmi ces domaines, celui concernant les matériaux cimentaires non saturés fait, depuis de nombreuses années, l'objet d'études qui portent sur les lois de transport [15, 149, 150, 151, 152, 153], la mesure des coefficients de diffusion [15, 154], l'influence de la présence de chlorure de sodium sur les propriétés hydriques d'équilibre du matériau (*i.e.* les isothermes de sorption de vapeur d'eau [30, 155]) et sur la cinétique de séchage [156, 157, 158, 159].

En fait, le transfert de sel peut être divisé, au moins, en deux processus basés sur différents mécanismes. Le premier mécanisme de transfert consiste en une diffusion des ions générée par un gradient de concentration. Les ions peuvent être également transportés par advection. Dans ce cas, le champ de vitesse de la solution, qui engendre l'advection est en général considéré comme une



Figure 4.1: *Une statue d'un soldat à La Rochelle (France). Les jambes de la statue ont souffert de l'érosion provoquée par des sels.*

donnée issue de considérations hydrodynamiques qui ne sont pas fondamentalement affectées par la présence du soluté. Cette analyse, justifiée dans une certaine mesure lorsqu'il s'agit du transport d'un soluté en faible concentration, demande à être réexaminée dans le cas des sels très solubles comme les chlorures, migrant dans un matériau partiellement saturé d'eau. Dans un tel cas, la pression partielle de la vapeur contenue dans la phase gazeuse est affectée par la concentration en sel de la solution. De plus, il convient dans certaines conditions de prendre en compte les conséquences de cet effet sur le transport d'humidité en phase vapeur. On voit que tout gradient de concentration engendre, dans la phase gazeuse, un gradient de pression de vapeur et par conséquent, un transport d'humidité par diffusion en phase gazeuse. Les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature [155, 158, 160] ont montré que la présence des sels dans la solution interstitielle entraîne une réduction de la vitesse de séchage. Il apparaît ainsi un couplage entre la diffusion-advection des sels et la migration d'humidité, dont l'analyse traditionnelle ne rend pas compte. Ces processus sont spécifiques des matériaux non saturés et des sels fortement solubles. D'ailleurs, il faut souligner que la cristallisation des sels à la surface des structures peut réduire la surface d'évaporation effective, ce qui est aussi responsable d'une diminution de la vitesse de séchage. La cristallisation du sel à l'intérieur des pores peut entraîner une modification de la microstructure du matériau et par suite, des propriétés de transport. La concentration en chlorure possède également une influence sur la viscosité de la solution interstitielle qui est intégrée dans le coefficient de perméabilité au liquide. La teneur en eau, quant à elle, sera certainement un paramètre déterminant et incontournable qui modifie la capacité de transport des ions par diffusion. En conséquence, deux processus de transfert sont couplés. Des outils théoriques qui permettent d'aborder ces mécanismes de coulages ont été proposé depuis quelques années, non par les ingénieurs du génie civil mais par les physiciens des sols, préoccupés par la salinisation des sols en régions arides [161, 162, 163].

Depuis plus d'un siècle, la description du transport de matières dans les milieux poreux est menée par des approches phénoménologiques basées sur le concept de potentiel de transport, initiées par Darcy en 1856 puis par Buckingham en 1907. Pour décrire le mouvement des fluides dans un sol non saturé, on fait souvent appel à des lois empiriques de type Darcy-Fick, dérivées de l'observation expérimentale et ayant pour principe que le transport s'effectue sous l'effet des gradients

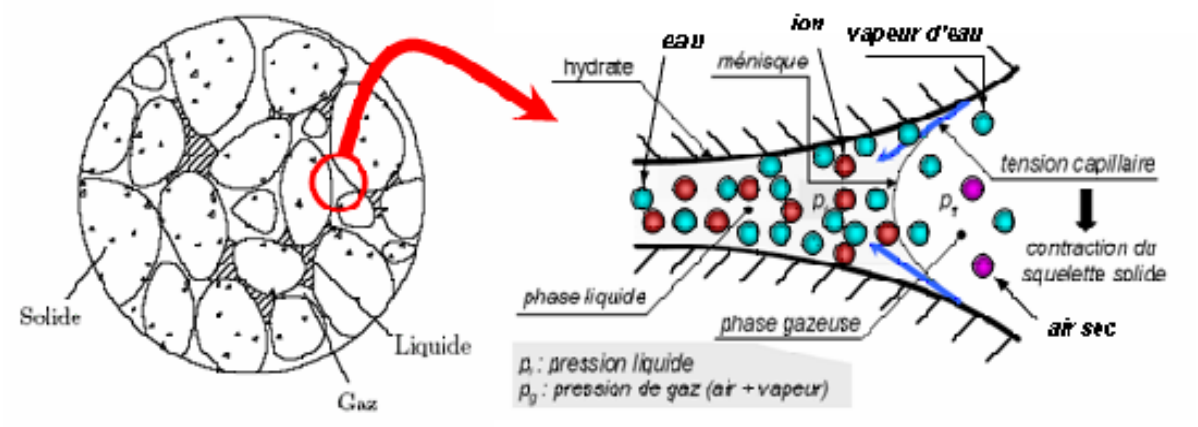


Figure 4.2: *Description du milieu avec les trois phases*

des potentiels (capillaires, chimiques, osmotique ou thermiques). Depuis les années 80, de nouvelles approches ont été proposées parallèlement au développement considérable de la thermodynamique des processus irréversibles. Elles ont l'avantage d'offrir un cadre théorique permettant l'explication et la validation des lois de transport d'origine expérimentale de type Darcy-Fick [164].

Dans ce chapitre, un modèle physique de transferts couplés de l'eau et des ions dans les milieux poreux est présenté. Nous prendrons en compte la présence du chlorure de sodium dans la phase liquide ainsi que la cristallisation du sel. Finalement, le modèle proposé est validé par les résultats des essais de séchage réalisés sur un système bicouche composé d'un plâtre et d'un substrat [165]. Les profils de concentrations en eau et en ions, mesurés par une technique non destructive utilisant un scanneur de résonance magnétique nucléaire (NMR), sont comparés avec ceux prédits par le modèle numérique proposé.

4.2 Description du transport d'ions et d'humidité dans les milieux poreux

Nous décrivons le milieu poreux comme la superposition de trois phases : solide indéformable, liquide et gazeuse. En particulier, la phase gazeuse est constituée d'un mélange d'air sec et de vapeur d'eau et la phase liquide est composé de l'eau et des ions (cf. figure 4.2).

- **La phase liquide** (l) est considérée comme un mélange d'eau pure (w) et d'espèces ioniques (i) en solution. Les ions en solution forment une solution électrolytique complexe : les molécules du solvant et les ions. Cette considération amène au besoin à prendre en compte les perturbations, induites par la présence de ces ions, sur l'équilibre liquide-vapeur de l'eau, la masse volumique de l'eau ou encore sa viscosité. D'ailleurs, la phase liquide est aussi supposée incompressible, ou de façon équivalente, sa masse volumique est indépendante de la pression de la solution interstitielle. En effet, les fortes tractions régnant au sein de la phase liquide dans le milieu poreux ont un effet négligeable sur le volume molaire de l'eau [166].
- **La phase gazeuse** (g) est constituée d'un mélange d'air sec (a) et de la vapeur d'eau (v). Ces deux gaz sont supposés se comporter comme des gaz parfaits, et le mélange obéit aussi à la loi des gaz parfaits (mélange idéal). Le mélange gazeux n'est pas forcément à pression totale constante. En effet, des variations de la pression totale du gaz peuvent se produire lors de l'imbibition, ou à la suite des phénomènes d'évaporation ou de condensation de l'eau. La surpression ou dépression engendrées au sein du milieu sont d'autant plus importantes que le milieu poreux est

peu perméable.

4.2.1 Expression du potentiel chimique

Pour un mélange quelconque composé de différents constituants (*i.e.* solution électrolytique ou mélange gazeux), l'expression du potentiel chimique d'un constituant k s'écrit [167] :

$$\mu_k = u_k^o(T,p) + RT\ln(a_k) \tag{4.1}$$

$a_k = \gamma_k x_k$ est l'activité, x_k est la fraction molaire, γ_k est le coefficient d'activité de l'espèce k, u_k^o est le potentiel chimique de la phase k seule (pure) dans les conditions de température et de pression désignée. Si l'espèce k est seule dans la phase, son activité vaut 1 et la précédente définition se limite au terme standard. Dans un mélange infiniment dilué, le potentiel chimique de k rejoint celui d'un mélange dit idéal pour lequel $\gamma_k = 1$ quelque soit la fraction molaire x_k. Dans un mélange réel l'écart à 1 de γ_k exprime la déviation par rapport au mélange idéal.

Comme $\partial u_k/\partial p$ s'identifie au volume molaire partiel de k, υ_k, et en supposant celui-ci indépendant de la pression p, on peut écrire :

$$\mu_k = u_k^o(T) + \upsilon_k(p-p_o) + RT\ln(x_k) + RT\ln(\gamma_k) \tag{4.2}$$

L'équation 4.2 montre que, dans un mélange, le potentiel chimique d'un constituant dépend de la pression du mélange, de la température, de la fraction molaire de k et éventuellement de celle des autres constituants à travers γ_k.

Dans le cas d'un mélange gazeux supposé idéal, les composants gazeux se comportent comme des gaz parfaits. L'expression du potentiel chimique du composant k s'écrit alors :

$$\mu_k = \mu_o(T,p_o) + RT\ln\frac{p_k}{p_o} \tag{4.3}$$

où μ_o est le potentiel chimique standard du gaz à la pression de référence p_o choisie pour les états standards et p_k est la pression partielle de ce gaz. On trouve que dans ce cas, le potentiel chimique dépend uniquement de la température et de sa pression partielle.

On peut aussi utiliser l'échelle des molalités pour définir le potentiel chimique des ions. La molalité m_i de l'ion i est le nombre de mole par kg de solvant [mol.kg^{-1}]. La relation entre la concentration et la molalité de l'ion i est donnée par :

$$c_i = m_i c_w M_w \tag{4.4}$$

La fraction molaire se calcule alors par :

$$x_i = m_i M_w x_w \tag{4.5}$$

En utilisant cette relation, le potentiel chimique de l'ion i peut être exprimé en fonction de la molalité comme suivante :

$$\begin{aligned}\mu_i &= u_i^o(T) + \upsilon_i(p-p_o) + RT\ln(m_i M_w x_w \gamma_i) \\ &= u_i^*(T) + \upsilon_i(p-p_o) + RT\ln\left(\frac{m_i}{m_o}\gamma_i^*\right)\end{aligned} \tag{4.6}$$

avec $\gamma_i^* = \gamma_i x_w$ et $u_i^*(T) = u_i^o(T) + RT\ln(m_o M_w)$, M_w est la masse molaire de l'eau [kg.mol^{-1}], $m_o = 1$ mol.kg^{-1} est la molalité de référence.

4.2.2 Advection et diffusion

Nous nous attacherons dans cette partie à définir les flux de diffusion et les flux d'advection.

Considérons un mélange α de n constituants. Le flux de masse total du mélange, $\mathbf{w}_\alpha$, est simplement l'addition des flux de masse des constituant $\mathbf{w}_k$:

$$\mathbf{w}_\alpha = \sum_{k=1}^{n} \mathbf{w}_k \tag{4.7}$$

La quantité de mouvement du mélange s'identifiant au flux de masse du mélange, la vitesse $\mathbf{v}_\alpha$ de celui-ci s'exprime par :

$$\mathbf{w}_\alpha = \phi \rho_\alpha \mathbf{v}_\alpha \tag{4.8}$$

où ρ_α est la masse volumique total du mélange somme des concentrations massiques des constituants ρ_k :

$$\rho_\alpha = \sum_{k} \rho_k \tag{4.9}$$

La fraction massique est donnée par :

$$E_k = \frac{\rho_k}{\rho_\alpha} \tag{4.10}$$

Ainsi, la vitesse barycentrique des fluides liquides ou gazeux est donc simplement définie par :

$$\mathbf{v}_g = \sum_{k=a,v} E_k \mathbf{v}_k \quad \text{et} \quad \mathbf{v}_l = \sum_{k=i,w} E_k \mathbf{v}_k \tag{4.11}$$

On caractérise naturellement le mouvement relatif de chaque constituant en introduisant les flux de diffusion. Le flux molaire de diffusion $\mathbf{J}_k$ du constituant k par rapport à la vitesse de référence est définie comme suit :

– Dans un mélange gazeux :

$$\mathbf{J}_k = \phi_g c_k \left(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_g\right) = \phi \left(1 - S_l\right) c_k \left(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_g\right) \tag{4.12}$$

avec $k = a, v$ pour respectivement la vapeur d'eau et l'air sec.

– Dans une solution aqueuse :

$$\mathbf{J}_k = \phi_l c_k \left(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_l\right) = \phi S_l c_k \left(\mathbf{v}_k - \mathbf{v}_l\right) \tag{4.13}$$

avec $k = i, w$ pour respectivement l'ion et l'eau.

A partir des définitions (4.12) et (4.13) des flux de diffusion et de vitesse de référence (4.11), nous avons :

$$\sum_{k=a,v} M_k \mathbf{J}_k = 0 \text{ et } \sum_{k=i,w} M_k \mathbf{J}_k = 0 \tag{4.14}$$

où M_k est la masse molaire de l'espèce k.

Ces relations montrent que les flux de diffusion des constituants ne sont pas indépendants. Par conséquent, le flux diffusif de l'eau pure peut être calculé selon la relation (4.14) :

$$\sum_i M_i \mathbf{J}_i + M_w \mathbf{J}_w = 0 \rightarrow \mathbf{J}_w = -\frac{1}{M_w}\left(\sum_i M_i \mathbf{J}_i\right) \tag{4.15}$$

Les expressions (4.12) et (4.13) conduisent à la relation suivante entre le flux massique de chaque constituant k et son flux molaire de diffusion :

$$\begin{cases} \mathbf{w}_k = E_k \mathbf{w}_g + M_k \mathbf{J}_k \text{ avec } k = a \text{ ou } v, \text{ respectivement pour air et vapeur d'eau} \\ \text{ou} \\ \mathbf{w}_k = E_k \mathbf{w}_l + M_k \mathbf{J}_k \text{ avec } k = w \text{ ou } i, \text{ respectivement pour eau et ions} \end{cases} \tag{4.16}$$

4.2.3 Lois de transport de masse

4.2.3.1 Transport darcéen

Pour un milieu isotrope, nous adopterons une loi de Darcy généralisée pour les deux phases :

$$\mathbf{w}_g = -\rho_g \frac{K_g}{\eta_g} k_{rg}(S_l) \nabla p_g \tag{4.17}$$

$$\mathbf{w}_l = -\rho_l \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl}(S_l) \nabla p_l \tag{4.18}$$

Dans les équations (4.17) et (4.18), les coefficients K_l et K_g représentent respectivement les perméabilités intrinsèques à l'eau liquide et au gaz du milieu poreux, qui sont exprimées en m^2 ; η_l et η_g les viscosités dynamiques données en $\mathrm{kg.m^{-1}.s^{-1}}$; k_{rl} et k_{rg} les perméabilités relatives sans dimension des phases liquide ou gazeuse. Ces dernières quantités dépendent de la saturation en eau liquide S_l et sont comprise entre 0 et 1. Différentes expressions des perméabilités relatives ont été proposées dans la littérature à partir de la relation entre la pression capillaire et la saturation en fluide mouillant (cf. section 4.5.3).

Les mesures expérimentales dans la littérature [31, 168] ont montré que la perméabilité intrinsèque au gaz n'est pas seulement fonction de la microstructure du milieu poreux, mais prend aussi en considération l'effet de glissement. Klinkenberg [169] suppose qu'il existe une couche très fine en contact avec la paroi. Cette couche est plus petite que le libre parcours moyen des molécules, *i.e.* dans la couche il n'y a pas de collisions entre molécules mais seulement avec la paroi. C'est donc dans l'épaisseur de cette couche qu'a lieu l'écoulement par glissement. L'écoulement du gaz comporte donc deux composantes : une composante visqueuse classique et une composante de glissement (cf. figure 4.3). Le flux massique du mélange gazeux (équation (4.17)) peut être complété de la manière suivante :

$$\mathbf{w}_g = -\rho_g \frac{K_g}{\eta_g} k_{rg}(S_l)\left(1 + \frac{\beta}{p_g}\right)\nabla p_g \tag{4.19}$$

où β est la constante de Klinkenberg. Elle dépend de la microstructure du milieu poreux, de l'état hydrique du matériau et du gaz filtrant [170].

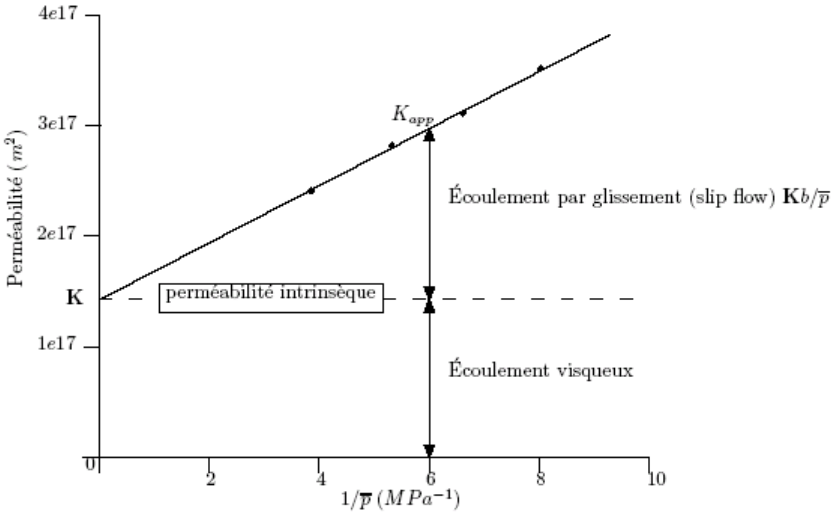


Figure 4.3: *Exemple et interprétation d'un graphe obtenu à partir des mesures expérimentales de perméabilité selon l'approche de Klinkenberg.*

D'autre part, l'éventuelle modification de la porosité peut affecter les propriétés de transport du matériau, sachant que la perméabilité est une caractéristique du réseau poreux, dans lequel les déplacements fluides ont lieu. Or, au cours de la cristallisation du sel, une partie de la porosité est progressivement occupée par le sel cristallisé et ne peut plus être utile aux transferts. Intuitivement on imagine facilement que la perméabilité va évoluer au cours de la cristallisation du sel. Ici, nous supposons que le coefficient de perméabilité intrinsèque du matériau dépend de la porosité ϕ selon l'expression suivante, tirée des travaux de Van Genuchenten [171] :

$$K_l(\phi) = K_l^o \left(\frac{\phi}{\phi_o}\right)^3 \left(\frac{1-\phi_o}{1-\phi}\right)^2 \tag{4.20}$$

où K_l^o correspond à la perméabilité intrinsèque du matériau dans son état initial, c'est-à-dire lorsque sa porosité est ϕ_o. K_l est une fonction croissante de la porosité.

4.2.3.2 Transport diffusif

Concernant le mouvement diffusif dans les mélanges, on adopte les lois suivantes.

Pour la phase gazeuse : on adopte la loi linéaire suivante (voir l'annexe D) :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_a = -\frac{f(\phi,S_l)D_{va}}{M_a}\left[\frac{E_a E_v (M_v - M_a)}{RT}\nabla p_g + \rho_g \nabla(E_a)\right] \\ \mathbf{J}_v = -\frac{f(\phi,S_l)D_{va}}{M_v}\left[\frac{E_a E_v (M_a - M_v)}{RT}\nabla p_g + \rho_g \nabla(E_v)\right] \end{cases} \tag{4.21}$$

Le coefficient D_{va} [$\mathrm{m}^2.\mathrm{s}^{-1}$] est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air. Il est évalué à $2,17\times10^{-5}\,\mathrm{m}^2.\,\mathrm{s}^{-1}$ à la pression atmosphérique à la température de 273 K. Pour d'autres pressions totales du mélange et températures, l'expression de la fonction $D_{va}(p_g, T)$ est évaluée à partir des résultats de la théorie cinétique des gaz et d'expériences [172] :

$$D_{va}\left(p_g, T\right) = D_o \frac{p_o}{p_g}\left(\frac{T}{T_o}\right)^{1,88} \tag{4.22}$$

où D_o =2,17×10^{-5} m^2. s^{-1} pour $p_o = 101325$ Pa et $T_o = 273°$ K.

Le facteur de résistance $f\left(\phi, S_l\right)$ tient compte de la réduction de l'espace offert au gaz pour diffuser avec l'augmentation de la saturation en eau liquide et les effets de tortuosité. Différentes expressions de f sont données dans littérature (cf. section 4.5.4).

Pour la phase liquide, on adopte la loi linéaire pour la diffusion des ions dans la solution issue de la loi de Nernst-Planck généralisée [173] :

$$\mathbf{J}_i = -D_i\left(\nabla c_i + c_i \nabla \ln \gamma_i + z_i c_i \frac{F}{RT}\nabla\psi\right) \tag{4.23}$$

où ψ est le potentiel électrique local dû aux autres ions. Le potentiel électrique intervenant dans cette équation peut aussi être imposé de l'extérieur du système : c'est le cas où on cherche à accélérer des mouvements ioniques dans la solution en appliquant d'un courant électrique. D_i est le coefficient effectif d'une espèce dans un matériau poreux. Ce coefficient de diffusion qui caractérise la diffusion des ions à travers la même solution contenue dans des pores. Il dépend en effet de la géométrie des pores qui permettent au diffusant de traverser le matériau :

$$D_i = \tau\phi S_l D_i^o \tag{4.24}$$

où τ est la tortuosité et ϕS_l un terme prenant en compte la réduction de la section. Donc, le coefficient de diffusion effectif d'une espèce dans un matériau poreux dépend donc du coefficient de diffusion D_i^o de cette espèce en solution, de la géométrie de la structure poreuse du solide ainsi que de l'état hydrique du matériau. Ce dernier joue un rôle important dans le couplage entre les transferts hydriques et ioniques dans le milieu poreux (cf. section 4.5.5).

La modification de porosité due à la cristallisation du sel peut affecter la vitesse de diffusion des ions dans le milieu poreux. Dans cette étude, l'évolution du coefficient de diffusion D_i de l'espèce i en fonction de la porosité ϕ est donnée par l'équation (4.25) tirée des travaux de Bentz *et al.* [174] :

$$D_i\left(\phi\right) = D_i^o \frac{\phi}{\phi_o}\left(\frac{\phi_o - 0.18}{\phi - 0.18}\right)^2 \tag{4.25}$$

où D_i^o correspond au coefficient de diffusion effectif de l'ion i pour le matériau sain, c'est-à-dire lorsque sa porosité est égale à ϕ_o.

En conclusion, la combinaison des lois de transport (4.18), (4.19), (4.21) et (4.23), permet d'exprimer les flux massiques de l'eau liquide, de la vapeur d'eau, de l'air sec et des ions en fonction des variables d'état qui caractérisent l'évolution hydrique du milieu poreux comme suivant :

$$\mathbf{w}_w = -\rho_w \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \nabla p_l + M_w \mathbf{J}_w \tag{4.26}$$

$$\mathbf{w}_v = -\rho_v \frac{K_g}{\eta_g} k_{rg}\left(1 + \frac{\beta}{p_g}\right)\nabla p_g - f\left(\phi, S_l\right) D_{va}\left[\frac{E_a E_v\left(M_a - M_v\right)}{RT}\nabla p_g + \rho_g \nabla\left(E_v\right)\right] \tag{4.27}$$

$$\mathbf{w}_a = -\rho_a \frac{K_g}{\eta_g} k_{rg}\left(1 + \frac{\beta}{p_g}\right)\nabla p_g - f\left(\phi, S_l\right) D_{va}\left[\frac{E_a E_v\left(M_v - M_a\right)}{RT}\nabla p_g + \rho_g \nabla\left(E_a\right)\right] \tag{4.28}$$

$$\mathbf{w}_i = -\rho_i \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl} \nabla p_l - M_i D_i\left[\nabla c_i + c_i \nabla \ln \gamma_i + z_i c_i \frac{F}{RT}\nabla\psi\right] \tag{4.29}$$

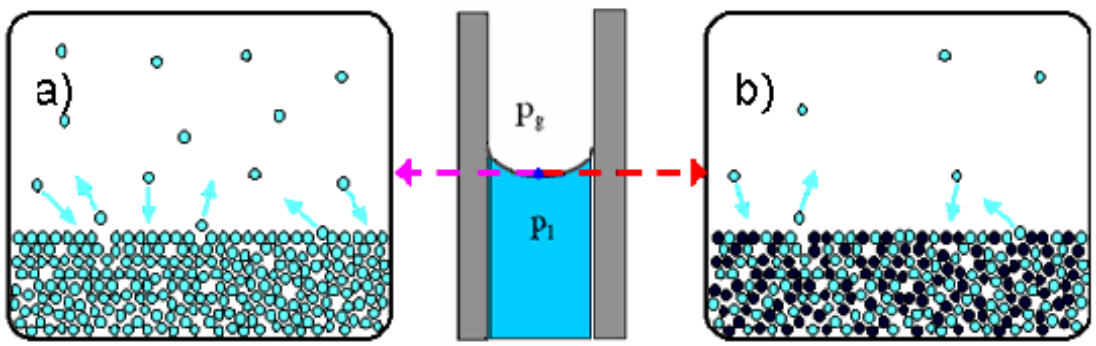


Figure 4.4: *Equilibre d'une phases liquide avec sa vapeur à l'interface liquide/gaz : a) eau pur ; b) solution saline.*

4.3 Changement de phase liquide-vapeur

L'équilibre liquide-vapeur est traditionnellement exprimé par la relation de Clapeyron [100, 175]. Cependant, cette relation n'est développée que dans les cas où la solution interstitielle est de l'eau pure. En présence des ions, la pression de vapeur au dessus de la solution est inférieure à celle au dessus de l'eau pure (cf. figure 4.4) [176]. La représentation de l'équilibre liquide-vapeur dans le cas des solutions électrolytiques est une opération complexe, parce qu'elle implique des phénomènes physico-chimiques tels que l'interaction électrostatique entre les ions, solvatation d'ion, etc. Le calcul devient plus complexe lors que la phase liquide est une solution contenant plusieurs espèces ioniques de différentes caractéristiques diélectriques. En plus, puisque la solution interstitielle des matériaux cimentaires est généralement très concentrée, en particulier dans le cas du séchage, l'équilibre entre les phases liquide et vapeur est fortement influencé. Dans cette partie, nous nous attachons à expliquer et à modéliser l'influence de la présence des ions sur l'équilibre liquide-vapeur en se basant sur des théories de la thermodynamique.

4.3.1 Influence de la présence des ions sur l'équilibre liquide-vapeur

Nous allons nous intéresser à l'aspect théorique de l'influence de la présence d'ions chlorures sur l'équilibre liquide-vapeur. En effet, le transfert du liquide et de la vapeur à l'échelle microscopique, près des interfaces, peut engendrer un changement de phase dissipatif à l'échelle macroscopique. Cependant, on considère habituellement que le changement de phase s'effectue sans dissipation [164]. Cela revient à affirmer que le changement de phase est instantané et que les potentiels chimiques du liquide et de la vapeur restent égaux à tout instant. Le potentiel chimique d'un constituant d'une phase est une fonction de variables telles que température, pression et quantité de chacune des espèces présentes.

L'équilibre liquide-vapeur est défini lorsqu'il y a l'égalité des potentiels chimiques des deux phases :

$$\mu_v\left(p_v, T\right) = \mu_w\left(p_l, T, a_w\right) \tag{4.30}$$

En utilisant les définitions (4.3) et (4.2), on obtient :

$$\mu_v^o\left(T, p_o\right) + RT \ln \frac{p_v}{p_o} = \mu_w^*\left(T, p_l^*\right) + \upsilon_w\left(p_l - p_l^*\right) + RT \ln a_w \tag{4.31}$$

où a_w représente l'activité de l'eau dans la phase liquide.

Pour l'eau pure, dans la condition atmosphérique, l'équation (4.31) implique :

$$\mu_v^o\left(T, p_o\right) + RT \ln\left[\frac{p_{vs}\left(T\right)}{p_o}\right] = \mu_w^*\left(T, p_l^*\right) + \upsilon_w\left(p_{atm} - p_l^*\right) \tag{4.32}$$

où $p_{vs}\left(T\right)$ est la pression de vapeur saturante pour une pression de liquide égale à la pression atmosphérique. Elle ne dépend que de la température et est donnée par :

$$p_{vs}\left(T\right) = 609,14 \times 10^{7.45\frac{T-273.15}{T-38}} \tag{4.33}$$

avec p_{vs} en Pa et T en K.

En faisant la combinaison de deux équations (4.31) et (4.32), on obtient alors la relation d'équilibre suivante :

$$RT \ln\left[\frac{p_v}{p_{vs}\left(T\right)}\right] = \upsilon_w\left(p_l - p_{atm}\right) + RT \ln a_w = \frac{M_w}{\rho_w}\left(p_l - p_{atm}\right) + RT \ln a_w \tag{4.34}$$

Finalement, la condition d'équilibre de la vapeur et d'une solution aqueuse est définie par la relation suivante :

$$RT \ln\left[\frac{p_v}{p_{vs}\left(T\right)}\right] = \frac{M_w}{\rho_w}\left(p_l - p_{atm}\right) + RT \ln a_w \tag{4.35}$$

Cette relation, à laquelle notre démarche nous a conduit, est celle que nous utiliserons dans l'analyse de l'équilibre liquide-vapeur dans un milieu poreux. Celle-ci correspond bien au besoin énoncé en introduction. Elle intègre clairement les paramètres majeurs du problème qui nous intéresse, c'est-à-dire la température, la pression, la concentration des espèces ioniques en solution à travers l'activité de l'eau en solution.

Le premier terme du membre droite de l'équation (4.35) est une correction au potentiel chimique de l'eau pour tenir en compte de la présence d'un ménisque concave à l'intérieur d'un milieu poreux. En fait, lorsque l'interface liquide-gaz est située à l'intérieur d'un pore, celle-ci deviendra courbée étant donné que l'eau mouille préférentiellement la surface. Cette courbure modifie l'équilibre mécanique. La pression de liquide dans ce ménisque d'eau dépend de la surface. Pour une solution de sel ayant un rayon de la courbure infini, le premier terme est nul et le potentiel chimique de l'eau n'est défini que par les interactions ioniques. Pour l'eau pure, le deuxième terme est nul. On retrouve donc la relation de Clapeyron.

A partir de l'équation (4.35), on peut aisément montrer que la pression de vapeur au-dessus d'une solution diminue en augmentant la concentration des ions.

4.3.2 Détermination du coefficient d'activité chimique de l'eau

Nous avons vu précédemment que le coefficient d'activité détermine l'écart à l'idéalité d'une solution (cf. équation 4.2). Cet écart peut devenir plus ou moins important selon l'amplitude des interactions entre ions. L'activité chimique de la solution peut être décrite par deux types d'interactions : les interactions ions-ions et les interactions ions-solvant [177]. Voici les différents phénomènes physico-chimiques qui peuvent engendrer ces interactions :

– Interactions électrostatiques : Ces interactions se produisent ou non selon la distance qui sépare deux molécules. Aussi, plus la concentration en ions est importante, plus les molécules sont proches les unes des autres et plus ces interactions sont nombreuses. Les interactions électrostatiques sont la cause principale de la non-idéalité des solutions.

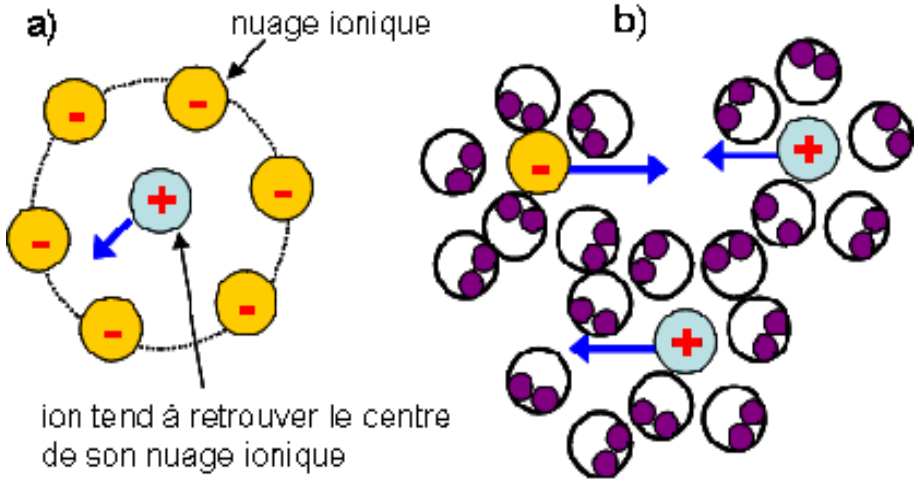


Figure 4.5: *a) Effet de relaxation dans une solution ionique ; b) Effet d'électrophorèse crée par le nuage ionique.*

- Relaxation : Dans une solution électrolytique, chaque ion se trouve au centre d'un nuage ionique de charge opposée possédant un symétrique sphérique. Le rayon de la sphère est fonction de la température, de la valence des ions, de la dilution et de la constante diélectrique du solvant. En présence d'une différence de potentiel local, l'ion central va se déplacer dans le sens du champ, tandis que le nuage ionique va migrer dans le sens opposé. L'atmosphère ionique va donc tendre à se déformer devant l'ion central. Cette perturbation produira un effet de freinage appelé "effet de relaxation", illustré dans la figure 4.5.
- Interaction ion-solvant : La vitesse des ions sera aussi perturbée par les forces de frottement causées par des amas de molécules de solvant fixées sur le nuage ionique des ions. Ces interactions ions-solvant sont appelées *effet d'électrophorèse* [87] . La figure (4.5) illustre l'effort que subit l'ensemble ion-nuage ionique lorsqu'il existe un gradient de potentiel électrique dans le système.
- Solvatation : Une fois le sel introduit dans l'eau, chaque ion va se trouver entouré par une ou plusieurs molécules d'eau. Ceci entraîne une diminution de l'énergie de ces ions, d'où une certaine difficulté pour évaluer les interactions entre ions. De plus, si la concentration en sel est importante, il ne restera que très peu de molécules d'eau libres.
- Association d'ions en solution : On vient de dire que chaque ion se trouvait hydraté. Cependant, certains ions peuvent échapper à l'hydratation pour former des paires ou des triplets à condition que ces ions soient très proches les uns des autres. Ce phénomène est très aléatoire et ne dure que quelques instants. Aussi, il sera souvent négligé dans la quantification de la non-idéalité d'une solution.

L'ensemble de ces interactions est pris en compte sous la forme d'un coefficient d'activité. Aussi il est très difficile de proposer un modèle mathématique pour quantifier ces phénomènes. Les chimistes ont souvent travaillé de façon empirique : mise en place d'hypothèses, puis mise en place d'équations et enfin comparaison des résultats obtenues avec les résultats expérimentaux. Le coefficient d'activité découle donc des phénomènes précédents qui sont très complexes. Plusieurs modèles semi-empiriques ont été développés dans la littérature pour prédire l'activité chimique d'une espèce ionique en solution [178]. Certains de ces modèles sont décrits dans les paragraphes suivants.

4.3.2.1 Détermination de l'activité ionique en solution

Debye et Hückel [179] ont été les premiers à proposer une équation semi-empirique décrivant l'activité ionique des solutions. Le principe de leur théorie est d'assimiler la variation du potentiel chimique entre deux états (état idéal et état réel) au travail qui permet de passer de l'état idéal, sans interactions, à l'état réel, où il y a des interactions ions-ions et ions-solvant. Cette expression permet de calculer l'activité d'électrolytes simples. Elle est très pertinente, mais ses applications sont restreintes car elle ne s'applique qu'à des solutions de très faible concentration en ions. Cette loi a été étendue à des solutions plus concentrées [178]. En fait, lors de l'établissement de la loi de Debye-Hückel, l'intégration des énergies mises en jeu par les forces électrostatiques nécessite une même distance d'approche pour tous les ions, ce qui ne correspond pas à la réalité. Il s'agit donc d'une tentative empirique de correction. C'est la loi de Debye-Hückel étendue aux solutions concentrées. Pour les solutions plus concentrées, cette loi même étendue s'écarte de la réalité et différents auteurs ont tenté d'y ajouter un terme correctif. L'extension la plus connue et la plus simple est celle de Davie [180] qui est proportionnelle à la force ionique I. D'autres auteurs ont tenté d'aller plus loin en prenant un terme correctif polynomial par rapport à la force ionique I. Par exemple, Samson *et al.* [135] ont proposé une expression pour calculer l'activité chimique des ions dans des solutions de concentration supérieure à 500 mol.m^{-3}. Ces tentatives n'ont pas eu un succès escompté car elles sont trop empiriques et ne s'adaptent pas à la grande diversité que représentent les solutions naturelles.

Les modèles ci-dessus prennent en compte les interactions de longue distance, c'est-à-dire les interactions coulombiennes, par la loi de Debye-Hückel étendue. Cependant, lorsque les solutions sont concentrées, les interactions à courte distance ne deviennent plus négligeables et la loi de Debye-Hückel même étendue ne suffit plus. Ces modèles sont peu adaptés au cas des saumures. Pitzer [181] a, de son côté, proposé une équation empirique qui décrit mieux le comportement des électrolytes. Il a ajouté des termes supplémentaires pour tenir compte des forces à courte distance entre deux ou trois ions donnés. Son modèle s'adapte donc très bien au cas des saumures. Ce modèle permet de calculer le coefficient d'activité d'un soluté simple mais aussi celui des solutés beaucoup plus complexes et ceci quelque soit la concentration des ions en solution. Pourtant, la formule de Pitzer est assez complexe et difficile à intégrer dans un modèle numérique. Récemment, Lin et Lee [28] ont proposé un modèle semi-empirique pour calculer l'activité en utilisant deux paramètres ajustables. En effet, ces paramètres sont déterminés de façon à mieux reproduire des résultats expérimentaux. Ce modèle permet de calculer l'activité ionique dans une solution électrolytique complexe. Il peut donner d'excellents résultats même jusqu'à des forces ioniques de 5 ou 6, ce qui est considérable.

Lin et Lee [28] ont considéré le coefficient d'activité d'un ion comme une combinaison d'interactions de longue distance et d'interactions à courte distance. Ce coefficient d'activité s'écrit :

$$\ln \gamma_i = -A_\phi z_i^2 \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b_i \sqrt{I}} + \frac{2}{b_i} \ln \left(1 + b_i \sqrt{I} \right) \right] + \frac{S_i z_i^2 I^\alpha}{T} \tag{4.36}$$

où b_i et S_i sont les paramètres fondamentaux du modèle. Ses valeurs sont représentées dans le tableau 4.1. $\alpha = 1,29$ est une constante. A_ϕ est une constante de Debye–Hückel ($A_\phi = 0,39$ kg^{0,5}.mol$^{-0.5}$ à 298° K). I est la force ionique (donnée en mol.kg^{-1}) définie comme suit :

$$I = 0,5 \left(\sum_i z_i^2 m_i \right) \tag{4.37}$$

La solution interstitielle d'un matériau à base cimentaire a une composition très variable selon la nature du ciment et des adjuvants utilisés. Cependant, les électrolytes en plus forte concentration sont NaOH et KOH. Leur molalité est de l'ordre de quelques dixièmes de mol.kg^{-1}. Lorsque la

Tableau 4.1: *Paramètre du modèle de calcul des actiivités ioniques dans la solution ayant un électrolyte*

Électrolyte	Cation	b_+	S_+	Anion	b_-	S_-
NaCl	Na^+	$4,352$	$26,448$	Cl^-	$1,827$	$19,245$
KCl	K^+	$1,243$	$13,296$	Cl^-	$3,235$	$11,158$
NaOH	Na^+	$0,971$	$59,306$	OH^-	$6,052$	$15,685$
KOH	K^+	$0,002$	$36,479$	OH^-	$22,347$	$159,038$

solution liquide s'évapore, la vapeur d'eau n'est constituée que de molécules d'eau, les espèces chimiques se retrouvent donc de plus en plus concentrées. On peut donc s'attendre à atteindre des concentrations en NaOH et KOH proche de quelques mol.kg^{-1} ou plus. La force ionique de la solution devient même plus importante en présence de NaCl. Ces remarques nous conduisent à considérer l'emploi de la relation proposée par Lin et Lee [28] comme satisfaisant pour évaluer l'activité des ions. Il est nécessaire de noter que les valeurs b_i et S_i données dans le tableau 4.1 sont valables pour des solutions contenant un seul électrolyte. Pour chaque ion dans une solution aqueuse multi-électrolyte (*i.e.* solution interstitielle du matériau cimentaire), ces paramètres sont calculés à partir des paramètres fondamentaux des autres ions présents dans la solution, en utilisant une règle de mélange. Les valeurs de ces paramètres pour un tel ion sont estimées comme suit :

$$b_i = \sum_k y_k b^o_{i,k} \text{ et } S_i = \sum_k y_k S^o_{i,k} \tag{4.38}$$

où $b^o_{i,k}$ et $S^o_{i,k}$ sont les paramètres fondamentaux donnés dans le tableau 4.1 pour l'ion i qui est présent dans une solution contenant seulement l'ion i et son contre-ion k. y_k est défini comme suit :

$$y_k = \frac{x_k}{\sum_j x_j} \tag{4.39}$$

$\sum_j x_j$ est la somme des fractions molaires de tous les contre-ions associés à l'ion k.

A titre d'exemple, on considère une solution aqueuse contenant deux électrolytes NaCl et KCl. Les paramètres b_i et S_i sont calculées comme suivante :

$$\begin{cases} b_{Na^+} = y_{Cl^-} b^o_{Na^+,Cl^-} \\ b_{K^+} = y_{Cl^-} b^o_{K^+,Cl^-} \\ b_{Cl^-} = y_{Na^+} b^o_{Cl^-,Na^+} + y_{K^+} b^o_{Cl^-,K^+} \end{cases} \text{ et } \begin{cases} S_{Na^+} = y_{Cl^-} S^o_{Na^+,Cl^-} \\ S_{K^+} = y_{Cl^-} S^o_{K^+,Cl^-} \\ S_{Cl^-} = y_{Na^+} S^o_{Cl^-,Na^+} + y_{K^+} S^o_{Cl^-,K^+} \end{cases} \tag{4.40}$$

avec $b^o_{i,k}$ et $S^o_{i,k}$ sont donnés dans le tableau 4.1 et y_k se calcule :

$$y_{Na^+} = \frac{x_{Na^+}}{x_{Cl^-}};\ y_{K^+} = \frac{x_{K^+}}{x_{Cl^-}};\ \text{et } y_{Cl^-} = \frac{x_{Cl^-}}{x_{Na^+} + x_{K^+}}; \tag{4.41}$$

La figure 4.6 représente un exemple de calcul de l'activité chimique des ions dans une solution de NaCl. On remarque que l'activité ionique varie de façon fortement non linéaire avec la force ionique de la solution. Une comparaison des valeurs prédites par le modèle et celle mesurée expérimentalement [29] est également présentée. Elle montre une bonne concordance entre la théorie et les expériences.

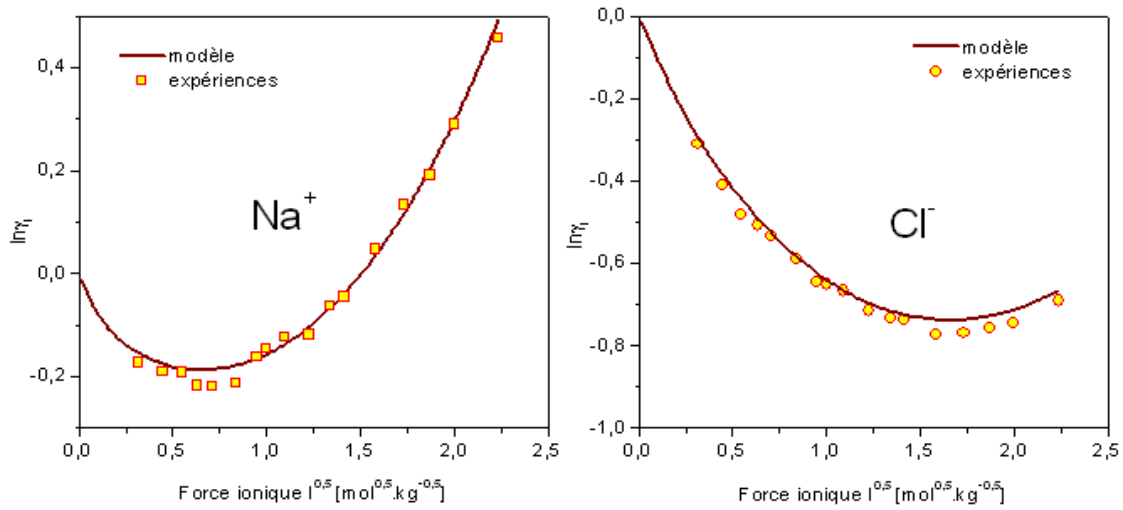


Figure 4.6: *Comparaison de l'activité chimique calculée par le modèle proposé par Lin et Lee [28] et celle mesurée expérimentalement [29]*

4.3.2.2 Activité de l'eau dans la solution

La difficulté est à ce niveau de connaître la valeur de l'activité de l'eau dans la solution pour que l'on puisse tenir en compte de l'influence de la présence des ions sur l'équilibre liquide-vapeur (cf. équation 4.35). En fait, pour une solution diluée idéale, l'activité de l'eau est égale à la fraction molaire, qui peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\ln a_w \simeq -\frac{M_w}{\rho_w}\left(\sum_i c_i\right) \tag{4.42}$$

Cette relation n'est cependant plus valable pour des solutions concentrées. Il est donc nécessaire de développer un nouveau modèle plus pertinent qui permet de prendre en compte l'activité de tous les ions présents dans la solution. En effet, les molécules d'eau et celles des espèces ioniques sont, à une température et une pression données, en équilibre.

Nous considérons une solution aqueuse contenant N espèces ioniques i dont la concentration de chaque espèce est c_i. L'équation de Gibbs-Duhem permet d'écrire à pression et température constante :

$$\sum_i^N c_i d\mu_i + c_w d\mu_w = 0 \tag{4.43}$$

où μ_i et μ_w sont respectivement les activités chimiques de l'ion i et de l'eau. Celles-ci sont définies par :

$$d\mu_w = RTd\ln a_w \text{ et } d\mu_i = RTd\ln(m_i\gamma_i) \tag{4.44}$$

où m_i est la molalité de l'espèce i en solution. D'après la définition de la molalité, nous avons :

$$m_i = \frac{c_i}{c_w M_w} \tag{4.45}$$

En remplaçant cette équation dans l'équation (4.43), nous pouvons déduire :

$$d\ln a_w = -M_w \sum_i d\left[m_i\left(1+\ln\gamma_i\right)\right] + M_w \sum_i \ln\gamma_i dm_i \tag{4.46}$$

On a donc :

$$\sum_i \ln\gamma_i dm_i = d\Gamma \text{ avec } \Gamma\left(m_k\right) \tag{4.47}$$

et

$$\frac{\partial \ln\gamma_i}{\partial m_j} = \frac{\partial \ln\gamma_j}{\partial m_i} \tag{4.48}$$

On constate que l'expression de l'activité ionique proposée par Lin et Lee (cf. équation 4.36) ne vérifie pas toujours la condition (4.48). Cependant, faute d'autres modèles de calcul de l'activité ionique, nous sommes dans l'obligation d'employer l'expression de ces derniers auteurs.

Considérons alors la fonction :

$$\Gamma = \sum_i \frac{m_i}{I}\int_0^I L_i dI \tag{4.49}$$

avec L_i l'expression donnée de $\ln\gamma_i^{\text{Lin}}$ en (4.36). Soit :

$$\Gamma = -\sum_i m_i \frac{2A_\phi z_i^2}{b_i}\ln\left(1+b_i\sqrt{I}\right) + \left(\sum_i m_i S_i z_i^2\right)\frac{I^\alpha}{(\alpha+1)\,T} \tag{4.50}$$

Cette expression implique en fait que $\ln\gamma_i \neq \ln\gamma_i^{\text{Lin}}$ (voir Annexe E).

En utilisant cette équation et considérant que l'activité de l'eau pure ($m_i = 0$) est unitaire, nous pouvons finalement écrire la relation suivante [182] :

$$\ln a_w = -M_w \sum_i \left[m_i - A_\phi\sqrt{I}\left(\frac{m_i z_i^2}{1+b_i\sqrt{I}}\right) + \frac{\alpha I^\alpha}{(\alpha+1)\,T} S_i m_i z_i^2\right] \tag{4.51}$$

Nous retiendrons cette équation pour déterminer le coefficient d'activité de l'eau en solution. Nous avons ensuite comparé la valeur calculée par l'équation (4.51) et celle déduite par l'équation (4.42). Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.7. Nous pouvons constater que les deux modèles sont identiques à faibles concentrations. L'écart entre ces deux modèles est d'autant plus remarquable que la concentration est importante.

Etant capable maintenant de calculer le coefficient d'activité de l'eau, on peut déterminer, grâce à l'équation (4.35), la pression de vapeur de la solution pour une certaine molalité en condition atmosphérique. L'humidité relative est représentée en fonction de la concentration en NaCl sur la figure 4.8. Une bonne cohérence entre les valeurs calculées grâce à l'équation (4.51) et celles mesurées expérimentalement est notée. Nous pouvons également remarquer que le calcul utilisant l'équation (4.42) a surestimé l'humidité relative au dessus d'une solution lorsque la concentration en sel de cette solution est importante.

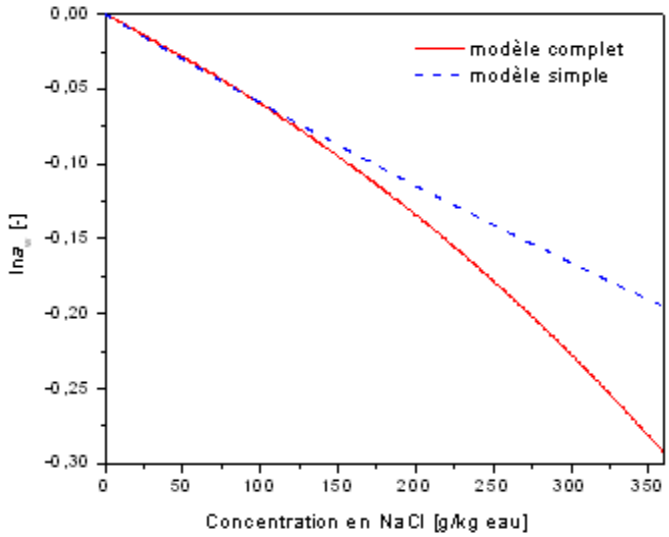


Figure 4.7: *Coefficient d'activité de l'eau en fonction de la concentration en NaCl.*

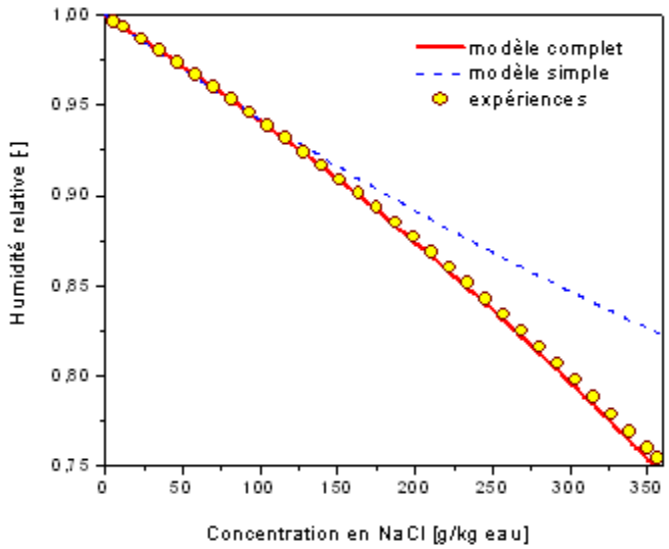


Figure 4.8: *Humidité relative en fonction de la concentration en NaCl.*

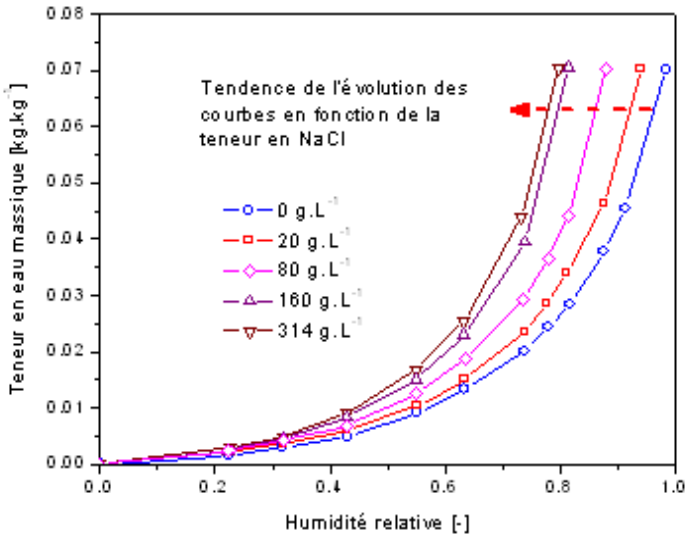


Figure 4.9: *Isothermes d'adsorption obtenue expérimentalement sur un mortier pour différentes teneurs initiales en NaCl [30]*

4.3.3 Explication de l'influence de la présence du sel sur l'isotherme d'adsorption

L'objectif de cette étude est, d'une part, de vérifier la validité de la relation (4.35) et d'autre part, d'identifier une courbe intrinsèque du matériau qui est indépendante de la concentration en chlorures de la solution interstitielle.

Nous allons traiter un exemple extrait des travaux de Bonnet et Perrin [183]. Il s'agit d'une étude de l'influence de la présence des ions chlorures sur les isothermes d'adsorption d'un mortier. Les expériences ont été effectuées sur un mortier normalisé (E/C = 0, 5 et S/C = 1/3). Dans la première phase, les échantillons ont été mis en équilibre dans des solutions basiques (ajout de soude et de potasse) à différentes concentrations en chlorures de sodium C_o (C_o = 0 ; 20, 80, 160, 314 g.L^{-1}), puis placés, après séchage (à une humidité relative de 3%), dans des ambiances à différents niveaux d'humidité relative jusqu'à l'obtention de l'équilibre. Les isothermes d'adsorption ainsi obtenus ont représentées sur la figure 4.9. A une température donnée, du fait de la diminution de l'humidité relative régnant dans la phase gazeuse située au-dessus d'une solution dont la concentration en sel augmente, on observe une modification des isothermes de sorption de vapeur d'eau.

Nous constatons un décalage des courbes vers les faibles humidités relatives. Le degré de décalage des courbes dépend évidemment de la concentration initiale de la solution interstitielle (cf. figure 4.9). Ces courbes résultent de l'effet de la présence des ions et celui de la microstructure du matériau.

Pour bien distinguer ces deux effets, nous allons de tracer la courbe de pression capillaire-saturation. Chaque point de l'isotherme peut être transformé en un point de la courbe de pression capillaire-saturation à l'aide des modifications suivantes :

– la teneur en eau massique est transformée en une saturation en eau liquide à l'aide de la relation :

$$S_l = w\frac{\rho_s}{\phi\rho_l} \tag{4.52}$$

avec ρ_s masse volumique apparente du matériau sec.

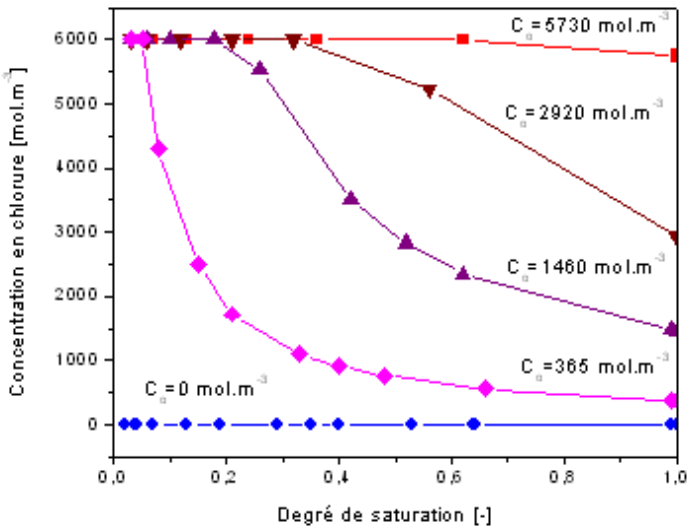


Figure 4.10: *Evolution de la concentration des ions chlore en fonction du degré de saturation.*

Nous admettons de plus que l'eau qui pénètre à l'intérieur du matériau (même l'eau adsorbée) est capable de dissoudre le sel cristallisé jusqu'à atteindre la solubilité de celui-ci (6 M). L'humidité dans le matériau augmente peu à peu au cours des essais. Au début, la quantité d'eau est faible et on obtient des solutions saturées en ions chlorures par dissolution de ces ions cristallisés. Lorsque l'humidité de l'ambiance augmente, une quantité plus importante de sel va se dissoudre jusqu'à l'obtention d'un état où tout le sel sera en solution (cf. figure 4.10). En effet, la variation de la quantité de chlorures fixés dans la matrice cimentaire au cours de l'adsorption d'eau est faible. A chaque état d'équilibre hydrique, la concentration des ions dans la phase liquide est déterminée en négligeant cette variation. Ceci permet de calculer l'activité chimique de l'eau en solution par l'équation (4.51).

– La courbe de sorption est mesurée dans une ambiance à pression atmosphérique. Les points d'équilibre de cette courbe correspondent donc à une pression de gaz égale à la pression atmosphérique. L'humidité relative et l'activité chimique de l'eau de ces points peuvent ainsi être reliées à la pression capillaire par l'équation suivante :

$$\frac{\rho_w}{M_w} RT \left[\ln h_r - \ln a_w\right] = -p_c \tag{4.53}$$

Le passage d'une isotherme sous forme (h_r, w) à la relation capillaire-saturation nécessite donc la connaissance de la porosité volumique totale et de la masse volumique apparente du matériau sec. Un exemple de transformation de la courbe d'isotherme d'adsorption à la courbe pression capillaire-saturation est présenté dans le tableau 4.2. Il s'agit du cas où la concentration de la solution dans laquelle est immergé les mortiers C_o est de 20 g.L^{-1}.

Les points de la relation pression capillaire-saturation déduits de l'isotherme d'adsorption sont représentés sur la figure 4.11. Les résultats montrent que l'influence de la teneur en ions sur les isothermes correspond précisément à la baisse d'humidité relative, générée par le terme a_w présent dans l'équation (4.35). Ainsi, la relation d'état pression capillaire-saturation ne semble donc pas affectée par les ions car les courbes trouvées dans les cinq cas testés se confondent comme l'indique la figure 4.11. Cela démontre que la courbe pression capillaire-saturation est une caractéristique intrinsèque du matériau (reflétant la structure des pores).

Tableau 4.2: *Exemple de détermination de la relation pression capillaire-saturation pour le cas Co=20 g.L-1*

w	h_r	S_l	Concentration [mol.m^{-3}]				-ln a_w	p_c
[%]	[%]	[-]	Cl^-	Na^+	K^+	OH^-	[-]	[MPa]
0,21	22,4	0,030	6000	6000	2735	2735	0,467	139,41
0,37	31,8	0,052	6000	6000	1609	1609	0,367	105,48
0,60	42,9	0,085	4295	4589	977	1271	0,207	86,48
1,03	55,1	0,146	2505	2677	570	741	0,113	65,35
1,50	63,4	0,212	1718	1835	391	508	0,075	51,47
2,36	73,8	0,334	1093	1168	249	323	0,047	34,79
2,86	77,7	0,404	904	966	206	268	0,039	28,82
3,39	81,2	0,480	761	813	173	225	0,036	23,38
4,64	87,7	0,656	557	595	127	165	0,034	13,25
7,02	94,4	0,993	368	393	84	109	0,030	4,19
7,07	100	1,00	365	390	83	108	0,025	3,21

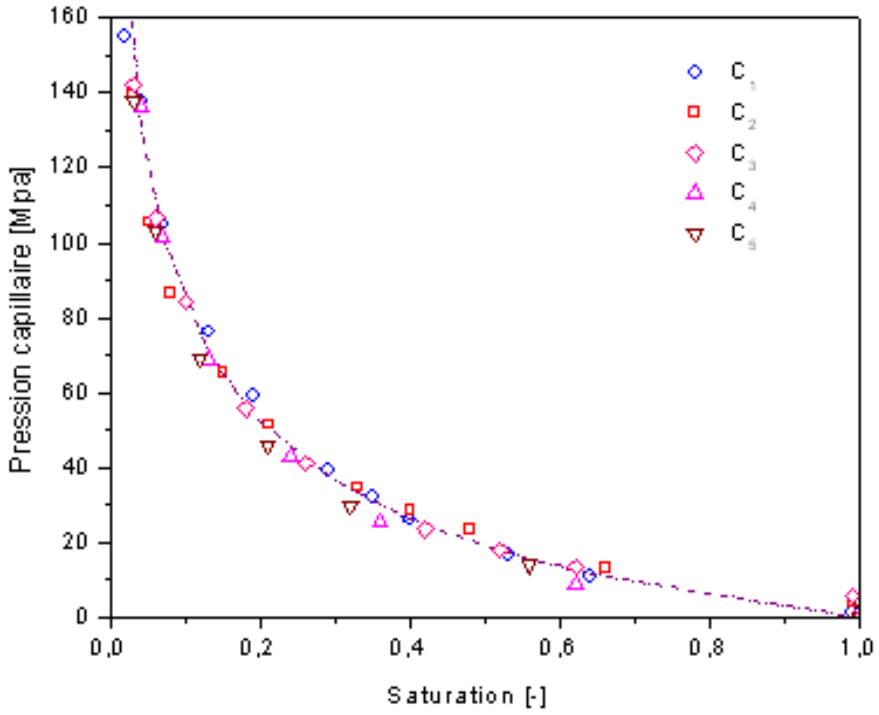


Figure 4.11: *Relation pression capillaire-saturation.*

4.4 Cristallisation du sel

Localement dans le milieu poreux, la concentration en ions de la solution interstitielle peut atteindre la solubilité de cristaux tels que NaCl ou KCl. Il y a donc possibilité de précipitation de sel dans le réseau, notamment dans le cas de séchage.

Le traitement numérique du problème de l'apparition d'une nouvelle phase solide dans le système a été présenté de manière générale dans la section 3.5. Toutefois, dans le cas où il y a un seul sel dans le système, nous proposons une autre méthode de résolution sans ajouter de nouvelles variables comme celles décrites dans la partie 3.5. A titre d'exemple, nous considérons le cas où il y a un seul sel NaCl dans la solution interstitielle. L'augmentation de la concentration des ions due au séchage provoque la précipitation du sel :

$$\mathrm{Na^+ + Cl^- \leftrightarrow NaCl} \tag{4.54}$$

Etant donné que la solubilité du chlorure de sodium, C_{eq} est égale à 6000 mol.m^{-3}, la cristallisation instantanée du sel NaCl peut être traduite par la loi suivante :

$$s_{\mathrm{NaCl}} \left(C_{eq} - c_{\mathrm{Cl^-}}\right) = 0 \text{ avec } s_{\mathrm{NaCl}} \geq 0 \text{ et } C_{eq} \geq c_{\mathrm{Cl^-}} \geq 0 \tag{4.55}$$

où s_{NaCl} est la quantité de sel NaCl cristallisé.

Par ailleurs, l'équation de conservation de la masse de l'ion chlorure est :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\phi c_{\mathrm{Cl^-}} + s_{\mathrm{NaCl}}\right] = -\operatorname{div} w_{\mathrm{Cl^-}}\left(c_{\mathrm{Cl^-}}\right) \tag{4.56}$$

La concentration en chlorures de la solution est représentée en fonction de celle en phase solide sur la figure 4.12 de gauche selon la loi (4.55). Le problème de la cristallisation instantanée du sel NaCl couplée avec une diffusion en phase liquide se ramène donc à la résolution des équations (4.55) et (4.56) et des équations décrivant les transferts hydriques. Ce problème peut être présenté sous la forme d'une unique équation de diffusion non-linéaire régissant la concentration totale en chlorures ($n_{\mathrm{Cl^-}} = \phi c_{\mathrm{Cl^-}} + s_{\mathrm{NaCl}}$) [100]. L'équation (4.55) permet d'exprimer $\phi c_{\mathrm{Cl^-}}$ comme l'unique fonction croissante F de la concentration totale en chlorure (*i.e.* $\phi c_{\mathrm{Cl^-}} = F\left(n_{\mathrm{Cl^-}}\right)$), avec F donnée par :

$$\begin{cases} \text{si } 0 \leq n_{\mathrm{Cl^-}} \leq \phi C_{eq} & \text{alors } F\left(n_{\mathrm{Cl^-}}\right) = n_{\mathrm{Cl^-}} \\ \text{si } \phi C_{eq} \leq n_{\mathrm{Cl^-}} & \text{alors } F\left(n_{\mathrm{Cl^-}}\right) = \phi C_{eq} \end{cases} \tag{4.57}$$

Cette fonction est représentée sur la figure 4.12 de droite. A la lumière de cette définition, l'équation 4.56 peut finalement être réécrite à partir de la seule variable $n_{\mathrm{Cl^-}}$ en utilisation la relation $\phi c_{\mathrm{Cl^-}} = F\left(n_{\mathrm{Cl^-}}\right)$:

$$\frac{\partial n_{\mathrm{Cl^-}}}{\partial t} = -\operatorname{div} w_{\mathrm{Cl^-}}\left[\frac{F\left(n_{\mathrm{Cl^-}}\right)}{\phi}\right] \tag{4.58}$$

4.5 Propriétés de transport dans les milieux poreux

D'après l'étude théorique présentée dans la section 4.2, nous pouvons d'ores et déjà prévoir une partie des couplages susceptibles d'exister entre les transferts d'humidité et d'ions dans un milieu poreux. Un des plus évidents étant l'influence de la présence des ions sur l'équilibre de phases liquide

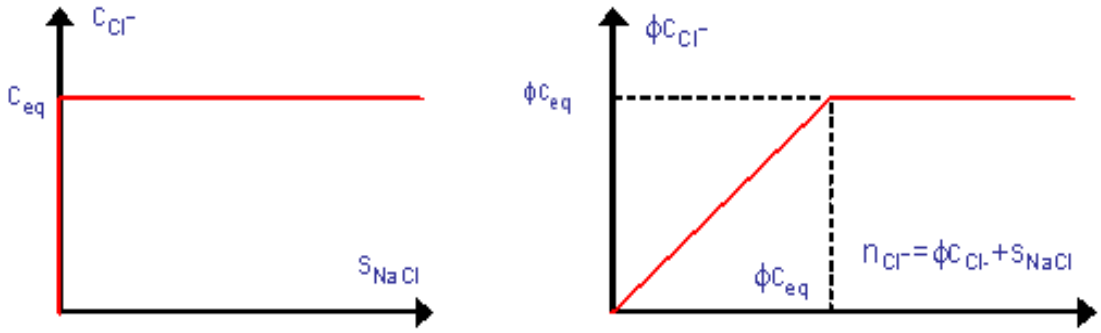


Figure 4.12: *Cristallisation instantanée*

et vapeur. Un autre, tout aussi évident, concerne la convection des ions avec la phase liquide, qui ne nécessite que la connaissance de la part liquide dans le transfert d'humidité.

En présence d'autres ions en solution, comme c'est le cas pour la phase liquide interstitielle dans les matériaux à base cimentaire, les propriétés sont sûrement différentes. Par exemple, la présence des chlorures peut, éventuellement en raison de la formation des cristaux de sel, entraîner une modification de la microstructure du matériau poreux. La concentration en ions possède également une influence sur la viscosité du liquide interstitielle, viscosité intégrée dans le coefficient de perméabilité au liquide. La teneur en eau, quant à elle, est certainement un paramètre déterminant et incontournable pour la capacité de transport des ions sous diffusion ainsi que les transferts d'humidité. En effet, l'advection de la phase liquide et la diffusion des ions dans la solution interstitielle sont susceptibles de devenir quasiment nulle pour un degré de saturation en liquide non nul et même parfois assez élevé. Ceci se produit lors du drainage ou du séchage d'un matériau, lorsque le liquide restant est logé dans des régions poreuses isolées les unes des autres. A de faibles taux de saturation, aucun écoulement et aucune diffusion ne sont possibles dans une phase liquide dont la continuité a été rompue.

Dans cette section, nous rassemblons ainsi toutes les données d'entrée du modèle. Nous nous intéressons tout d'abord à l'influence de chaque variable d'état sur les phénomènes qui lui sont directement associés, avant d'envisager les couplages possibles.

4.5.1 Pression capillaire

La capillarité est le résultat des interactions physiques entre la phase liquide et les parois des pores. A l'échelle des pores du milieu poreux, lorsque la phase liquide et la phase gazeuse coexistent, ces deux phases sont séparées par une interface courbe. La pression est discontinue à la traversée de cette interface, et la différence des pressions entre la phase non mouillante et la phase mouillante est nommée la pression capillaire. La loi de Laplace traduit l'équilibre mécanique entre les forces de pression et les forces de tension s'exerçant sur l'interface :

$$p_c = p_g - p_l = \frac{2\sigma_{l/g}\cos\theta}{r} \tag{4.59}$$

où $\sigma_{l/g}$ est la tension interfaciale et θ l'angle de contact.

A l'échelle macroscopique, la pression capillaire est définie comme la différence des pressions macroscopiques de la phase liquide et du gaz. Dans le cas d'un milieu isotrope à matrice indéformable

Tableau 4.3: *Paramètres pour l'équation 4.2 à température ambiante*

Paramètres	**Matériaux**		
	BO	M1N (sorption)	CO
a [Mpa]	$16,2810$	$22,2077$	$38,2184$
n [-]	$1,7259$	$2,3177$	$1,8417$

et en condition isotherme, une étude thermodynamique [184] a montré qu'en l'absence d'hystérésis, la pression capillaire ne dépend que de la saturation en eau liquide (et éventuellement de la température) :

$$p_g - p_l = p_c\left(S_l\right) \tag{4.60}$$

Cette relation s'interprète comme la transcription macroscopique de la loi de Laplace. La fonction p_c dépend du matériau étudié, mais aussi de la paire de fluides saturants et de la température. Il faut noter que la présence de substances chimiques dans le solvant modifie le comportement des interfaces. En fait, la tension interfaciale augmente en fonction de la concentration en ions. On a observé expérimentalement que la tension interfacial d'une solution saline de 3 M NaCl est 10% plus grande que celle d'une solution de l'eau pure [30]. Cette dépendance n'a cependant pas été suggérée auparavant dans notre développement. Nous ne tentons pas ici de modéliser ce phénomène qui est décrit en partie dans l'ouvrage de Defay [185]. Nous admettrons sans le démontrer que l'équation (4.60) est toujours valable et qu'elle n'est pas modifiée par la présence des ions. On peut partiellement justifier cette hypothèse grâce à l'interprétation de l'effet de la présence des ions sur les isothermes de sorption d'eau présentés au dessus dans la partie 4.3.3 (cf. figure 4.11). Ce résultat montre que l'influence de la teneur en chlorures sur les isothermes correspond précisément à la baisse d'humidité relative, générée par le terme a_w présent dans (4.35). Ainsi, la relation d'état de pression capillaire-saturation ne semble donc pas affectée par le chlorure.

Afin d'exprimer la pression capillaire comme une fonction continue et régulière de la saturation en eau liquide, nous avons utilisé une fonction définie par [171] :

$$p_c\left(S_l\right) = a\left(S_l^{-1/m} - 1\right)^{1/n} \tag{4.61}$$

où les coefficients a, n et $m = 1 - 1/n$ sont les paramètres d'ajustement qui sont déterminées de façon à minimiser l'écart quadratique entre la fonction (4.61) et les résultats expérimentaux. Leurs valeurs, obtenues sur trois matériaux différents (BO, M1N, CO), sont résumées dans le tableau 4.3.

Les courbes issues de la calibration de a, n sont présentées sur la figure 4.13.

4.5.2 Perméabilité intrinsèque à l'eau liquide et au gaz

La perméabilité intrinsèque à l'eau liquide et au gaz peut être définie par la loi de Darcy, qui gouverne la filtration d'un milieu poreux sous l'effet du gradient de pression (cf. équations 4.17 et 4.18). En effet, la perméabilité au liquide est un paramètre clé pour notre étude, car il conditionne la convection des chlorures dans le milieu. La mesure directe de la perméabilité au liquide des matériaux très peu perméables comme les matériaux cimentaires est très difficile. De nombreux chercheurs tels que Powers, cité dans [140], ont tenté d'établir des relations permettant la prédiction de la perméabilité. Pourtant, la comparaison entre les valeurs fournies par les modèles empiriques et celles obtenues expérimentalement a montré que ces modèles présentent des lacunes et s'avèrent incapables de prédire de façon fiable la perméabilité [186].

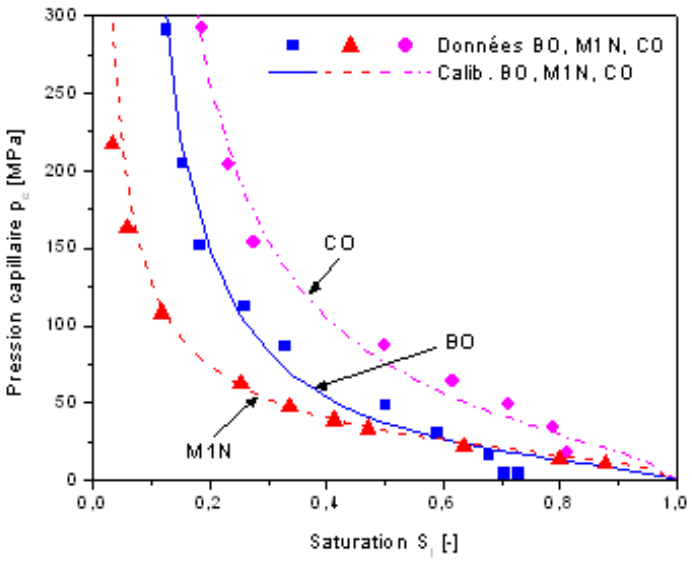


Figure 4.13: *Relation pression cappillaire-saturation pour trois matériaux : valeurs expérimentales [6, 30] et résultats de calibration.*

La perméabilité étant une propriété intrinsèque du milieu poreux. Une idée naturelle consiste à déterminer sa valeur à l'aide de mesures de filtration effectuées au gaz. Malheureusement, il est reconnue que, dans les matériaux aussi peu perméables que les bétons, K_l est nettement inférieure à K_g [168]. Quoi qu'il en soit, même si la prise en compte de l'effet de Klinkenberg permet de raffiner la description des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires, Perraton [187] indique que ce concept de glissement des molécules de gaz ne suffit pas pour expliquer les écarts importants qui existent entre K_l et K_g. Ceci montre qu'il est important de ne pas négliger le rôle du fluide lors de l'évaluation de cette perméabilité. Nous préférons donc, dans cette étude, distinguer la perméabilité intrinsèque au gaz K_g et la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l. K_g est déterminée à l'aide d'un perméamètre au gaz. K_l est identifiée en comparant des pertes en poids, mesurées expérimentalement durant un séchage, avec celles prédites à partir de la modélisation.

4.5.3 Perméabilités relatives

De nombreuses études, principalement menées sur des sols, ont visé à la détermination de l'évolution de la perméabilité relative. En effet, la perméabilité relative du matériau à l'eau liquide k_{rl} est une fonction croissante du taux de saturation S_l : elle est comprise entre 0 et 1. L'expression analytique de la courbe de pression capillaire-saturation [171] peut être utilisée pour calculer k_{rl} selon les travaux de Mualem [188] :

$$k_{rl} = \sqrt{S_l}\left(1 - \left(1 - S_l^{1/m}\right)^m\right)^2 \tag{4.62}$$

où m est le paramètre calibré à partir de la courbe de pression capillaire-saturation (cf. équation 4.61).

Savage *et al.* [189] a montré que cette équation est applicable aussi aux matériaux à base de ciment. Les courbes de perméabilité relative à l'eau k_{rl} sont présentées sur la figure 4.14 pour différents matériaux (BO, M1N, CO). On remarque qu'il existe peu d'écarts entre les courbes k_{rl} et que la

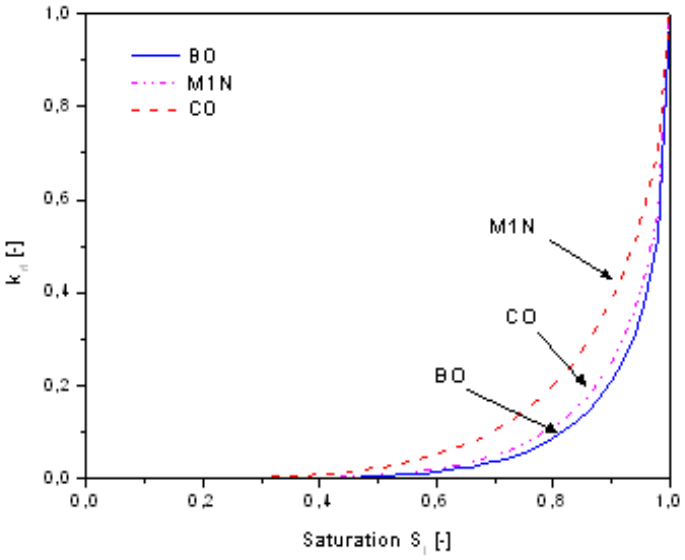


Figure 4.14: *Perméabilité relative au phase liquide pour BO, M1N et CO.*

perméabilité relative à l'eau varie de façon fortement non-linéaire. En particulier, l'annulation de la perméabilité relative à l'eau pour une saturation d'environ $0,4$ montre que les mouvements de l'eau liquide deviennent inopérants en dessous de ce seuil.

La perméabilité relative au gaz est une fonction décroissante du taux de saturation S_l : elle comprise aussi entre 0 et 1. L'expression analytique de la courbe de pression capillaire-saturation (cf. équation 4.61) est utilisée pour calculer k_{rg}. La forme générale que prend la fonction k_{rg} est donnée par la formule suivante [188] :

$$k_{rg} = (1 - S_l)^p \left(1 - S_l^{1/m}\right)^{2m} \tag{4.63}$$

où p est un paramètre d'ajustement. La valeur $p = 0,5$ proposé par Parker *et al.* [190] a été utilisé par Mainguy [100]. Il s'avère que cette expression conduit à une importante surestimation de la valeur de k_{rg}, comme l'illustre la figure 4.15 qui regroupe les mesures de k_{rg} obtenues sur deux bétons BO et BH [31]. Monlouis-Bonnaire *et al.* [191] réajuste l'expression (4.63) en se basant sur leur mesures expérimentales réalisées sur un béton de E/C $= 0,48$. Ils ont proposé la valeur de $p = 5,5$ pour les matériaux cimentaires. Cependant, la figure 4.15 montre que la loi de Monlouis-Bonnaire *et al.* [191] semble sous-estimer k_{rg} pour $S_l > 0,3$. En calibrant la loi (4.63) sur les résultats expérimentaux de Villain *et al.* [31], on obtient $p = 3,5$ (cf. figure 4.15). Il est noté que les courbes calibrées correspondant à BO et BH sont quasiment identiques.

4.5.4 Facteur de résistance à la diffusion aux gaz

Le facteur de proportionnalité $f(\phi, S_l)$ dans l'équation (4.21) exprime la résistance d'un milieu poreux à la diffusion des gaz : il dépend de la porosité et du taux de saturation du béton. Parmi diverses expressions empiriques de f qui existent, celle proposée par Millinton [192] et reprise par plusieurs auteurs concerne un milieu poreux partiellement saturé :

$$f(\phi, S_l) = \phi^x (1 - S_l)^{x+2} \tag{4.64}$$

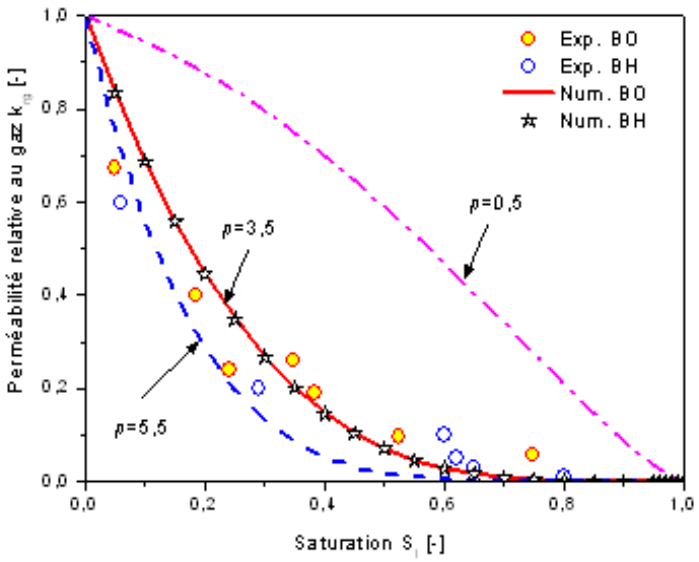


Figure 4.15: *Perméabilité relative k_{rg}. Estimation expérimentales tirées de Villain et al. [31] sur les béton BO et BH et estimations numériques à partir de différents modèles.*

Mainguy [100] opte dans son modèle de transfert hydrique pour $x = 4/3$, ce qui correspond aux paramètres introduits par Millington [193]. Cependant, un tel choix entraîne une surestimation importante du coefficient de diffusion effectif de vapeur dans l'air par rapport aux mesures expérimentales de Papadakis *et al.* [72]. Thiery [73] réajuste la loi de Millington sous la forme $f(\phi, S_l) = \phi^a (1 - S_l)^b$, et propose $a = 2,74$ et $b = 4,20$.

Nous préférons ici calibrer directement le paramètre x à partir des mesures du coefficient de diffusion au CO_2 réalisées par Papadakis *et al.* [72] sur des mortiers. Nous avons trouvé $x = 2,67$. La calibration présentée sur la figure 4.16 montre une bonne concordance entre l'estimation théorique et les résultats expérimentaux tirés de [72]. L'expression (4.64) est donc adoptée dans la suite de ce document.

4.5.5 Coefficient de diffusion des ions dans un milieu non saturé

Le coefficient de diffusion effectif des ions dépend de façon implicite de la fraction de porosité occupée par la phase liquide, à travers laquelle les ions sont susceptibles de se déplacer. Il est logique de penser que, plus cette phase est importante, plus les mouvements ioniques sont facilités. Il est cependant très difficile de prédire une évolution particulière du coefficient de diffusion en fonction du degré de saturation du milieu. En utilisant la technique de l'impédance spectroscopique, Buchwald [154] a mesuré le coefficient de diffusion sur différents matériaux de construction en fonction du degré de saturation. Il a trouvé que le coefficient de diffusion diminue non linéairement avec ce dernier (cf. figure 4.17) de la façon suivante :

$$D_i(S_l) = D_i(S_l = 1)\, S_l^{\lambda} \tag{4.65}$$

où $D_i(S_l = 1)$ est le coefficient de diffusion de l'ion i lorsque le matériau est en état saturé, λ est un paramètre dépendant du matériau ($\lambda = 1,9$; $1,5$; et $0,4$ respectivement pour plâtre, sandstone

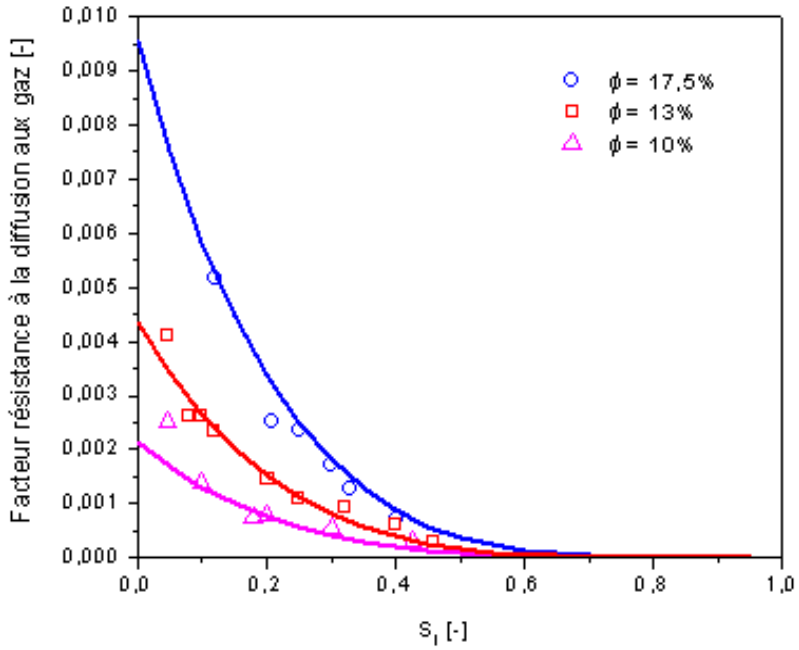


Figure 4.16: *Facteur de résistance à la diffusion pour en milieu poreux non saturé*

et brique Bentheimer). Il faut noter que l'équation (4.65) est très importante car elle représente le couplage entre les transferts hydriques et ioniques dans un milieu poreux.

La différence des courbes d'évolution peut être expliquée par la microstructure de ces matériaux. En effet, le sandstone contient des pores de taille importante. La diminution de la teneur en eau dans le système des pores conduit à la diminution de l'épaisseur de la couche d'eau à l'intérieur des pores, ce qui réduit l'espace offert aux ions pour diffuser, et par conséquent, le coefficient de diffusion des ions diminue. Par contre, dans les deux autres matériaux (plâtre et brique), les pores sont plus petits. Lors du séchage, la diminution de la teneur en eau dans le matériau engendre des discontinuités de la phase liquide dans le réseau de pores. A cause de l'allongement du chemin de diffusion dans le matériau, le coefficient de diffusion des ions diminue.

Il y a peu d'études concernant ce sujet dans le domaine des matériaux cimentaires,. En fait, l'influence de l'état d'humidité du milieu sur la vitesse de pénétration des ions a été identifiée depuis longtemps [194]. Le coefficient de diffusion des ions en conditions non saturées est cependant difficile à évaluer expérimentalement. Saetta *et al.* [66] ont proposé une relation empirique afin de modéliser l'effet de l'humidité relative sur la vitesse de diffusion ionique en matériaux cimentaires. Francy [15] a évalué la capacité de transfert des ions dans un milieu poreux non saturé en la corrélant à l'évolution de la conductivité électrique de ce milieu. Cette dernière est évaluée en fonction du degré de saturation qui est déterminé par spectrométrie d'impédance. Le comportement de quatre mortiers est quasiment identique (cf. figure 4.18). En calibrant la loi (4.65) sur ces données, on obtient la valeur $\lambda = 6,0$. Cette valeur sera utilisée dans la suite pour les simulations du couplage entre les transferts ioniques et hydriques dans les matériaux cimentaires.

On constate que la diffusion ionique est négligeable en dessous d'un seuil de saturation proche de $0,4$. La saturation limite de $0,4$ peut être interprétée comme la valeur de saturation en eau liquide, à partir de laquelle, la phase liquide devient discontinue dans le milieu poreux. En dessous de ce seuil, les mouvements de l'eau liquide ne peuvent s'opérer que par évaporation-condensation entre des îlots liquides. Les ions ne peuvent donc plus se déplacer.

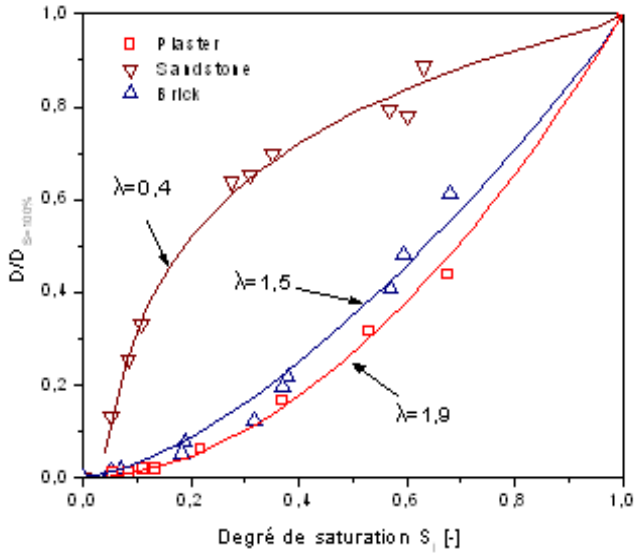


Figure 4.17: *Evolution du coefficient de diffusion des différents matériaux de construction en fonction de la saturation.*

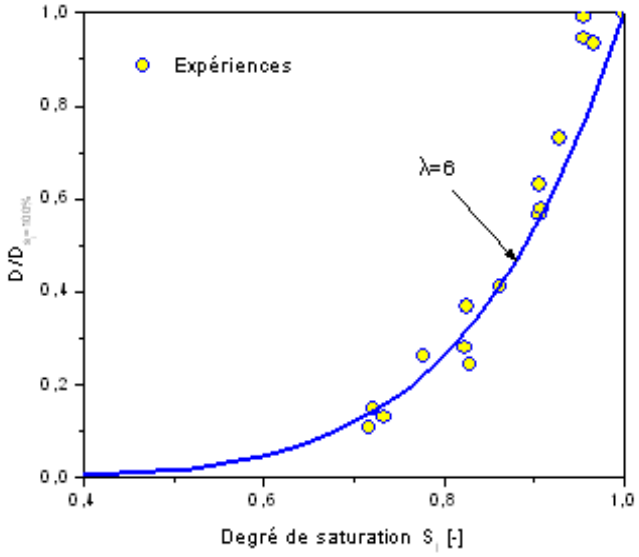


Figure 4.18: *Mortiers. Evolution relative du coefficient de diffusion avec la saturation.*

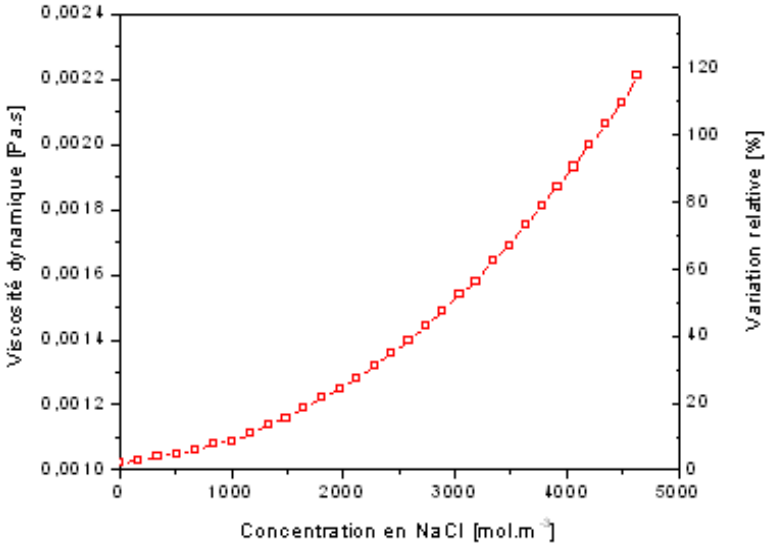


Figure 4.19: *Evolution de la viscosité d'une solution de NaCl.*

4.5.6 Viscosité dynamique

L'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en espèces ioniques en solution est forte. Archer et Carter [195] rapportent des résultats montrant que la divergence des propriétés thermodynamiques de l'eau est affectée très nettement par la présence de NaCl en solution. La figure 4.19 illustre l'évolution de la viscosité en fonction de la concentration en chlorure de sodium de la solution. On remarque même une évolution de viscosité de l'ordre de 100% à de fortes concentrations en NaCl. L'augmentation de la viscosité correspond à la diminution de la vitesse advective.

La viscosité dynamique de l'air humide, fonction de la température et de la proportion entre la pression de vapeur et de gaz, peut être estimée par la formule suivante [196] :

$$\eta_g = \eta_v + (\eta_a - \eta_v) \left(\frac{p_a}{p_g} \right)^{0,608} \tag{4.66}$$

4.5.7 Volume molaire partielle

Les valeurs des volumes molaires sont particulièrement difficiles à obtenir, surtout qu'elles dépendent de la composition de l'électrolyte (à part $v_{H_2O} = 18$ cm^3.mol^{-1} qui est relativement bien identifié et stable). En effet, on rapporte généralement dans la littérature [197] que le volume molaire a pour expression empirique :

$$v_k = \begin{cases} 5300 r_k^3 - \frac{0,6 z_k^2}{r_k} \text{ pour des cations} \\ 4600 r_k^3 - \frac{0,6 z_k^2}{r_k} \text{ pour des anions} \end{cases} \tag{4.67}$$

où r_k et z_k sont le rayon et la charge ionique de l'espèce k.

Par ailleurs, la définition des volumes molaires partiels permet d'établir la relation :

Tableau 4.4: *Volume molaire des espèces dans la solution*

Espèces	$\mathbf{H_2O}$	$\mathbf{Na^+}$	$\mathbf{K^+}$	$\mathbf{Cl^-}$	$\mathbf{OH^-}$	$\mathbf{H^+}$	NaCl
υ_k [$\mathrm{cm^3.mol^{-1}}$]	18,0	22,40	54,1	-0,35	23,5	-5,5	22,05

$$c_w \upsilon_{\mathrm{H_2O}} + \sum_i c_i \upsilon_i = 1 \tag{4.68}$$

Cette relation montre que les molarités des espèces en solution ne sont pas indépendantes. La molarité de l'eau est exprimée en fonction de celle des autres espèces en utilisant des valeurs de υ_k calculées par l'équation (4.67) (cf. tableau 4.4).

Il est nécessaire de souligner que la cristallisation du sel modifie la structure poreuse du matériau. Elle diminue la porosité et donc modifie les propriétés de transport du matériau. Notant ϕ_o la porosité du matériau sain, l'évolution de la porosité due à la cristallisation du sel NaCl est donnée par la loi suivante :

$$\phi = \phi_o - \nu_{\mathrm{NaCl}} s_{\mathrm{NaCl}} \tag{4.69}$$

où ν_{NaCl} [$\mathrm{m^3.mol^{-1}}$] est le volume molaire du NaCl.

Nous terminons cette partie en remarquant que la variation des propriétés de transport avec la saturation, origine de la non linéarité des équations constitutives, est la principale difficulté dans l'exploitation des lois des transport. Sur le plan mathématique, ceci oblige à traiter le problème par une méthode numérique. De plus, la détermination expérimentale des variations de tous ces coefficients demande beaucoup de travail et est même sans doute impossible. Aucun procédé expérimental ne permet, par exemple, d'isoler le transport en phase liquide de la diffusion de la vapeur, ou la diffusion du sel de celle de la vapeur.

4.6 Quelques simulations numériques et premières observations

Les sections précédentes ont permis d'établir les bases théoriques d'une modélisation relativement complète du couplage entre le transfert d'humidité et le transfert d'ions. Moyennant la connaissance des paramètres, le système d'équations présenté précédemment est d'ores et déjà utilisable. Dans cette partie, nous présentons quelques simulations numériques dans le but de clarifier certaines phénomènes physiques lors du couplage des transferts d'humidité et d'ions.

4.6.1 Pression de gaz constante ou variable ?

Une simplification communément admise consiste à dire que le mélange gazeux dans le matériau est en équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur [164]. Cet équilibre impose une pression totale de gaz dans le milieu poreux constante et égale à la pression atmosphérique au cours du séchage. Cette hypothèse est souvent utilisée pour les sols et repose sur une idée assez familière. De part la forte perméabilité au gaz en comparaison à celle de l'eau, la variation de la pression de gaz est dissipée instantanément par un transport darcéen rapide en comparaison à d'autres modes

de transport. Ceci impose une pression de gaz quasiment uniforme à tout instant. Les hypothèses pour une telle simplification sont :

– La pression de gaz reste proche de la pression atmosphérique.
– Le transport darcéen de la phase vapeur est négligeable devant le transport diffusif.

Ces hypothèses permettent de simplifier le terme diffusif et de négliger le terme de transport darcéen de la phase vapeur dans l'expression du flux de vapeur (cf. équation 4.27) puisque le moteur de la diffusion de la vapeur est le gradient de la concentration massique de la vapeur (E_v).

Pour valider ces hypothèses, il suffit de tracer des profils de la pression de gaz dans l'éprouvette pendant le séchage, et de comparer la cinétique de séchage calculée par le modèle complet et celle calculée avec le modèle simplifié (la pression de gaz est supposée constante) (cf. figure 4.20). En effet, la première hypothèse est vérifiée, puisque la pression de gaz apparaît stabilisée au tour de la pression atmosphérique après 7 jours de séchage d'une éprouvette de BO (cf. figure 4.20 de gauche). Une dépression faible des pores au début du séchage est rapidement dissipée. Ceci est engendré par l'abaissement du taux de saturation dû au transport par capillarité de la phase liquide. Ces résultats remettent en cause les conclusions avancées par Mainguy [100] concernant l'existent une surpression de gaz importante lors du séchage d'un matériau faiblement perméable et qui est très lentement atténuée. Ce qui implique que l'hypothèse de pression de gaz constante n'est pas valide. Les différences entre nos résultats et ceux obtenus par Mainguy [100] peuvent être expliqué par le fait que dans son modèle, l'utilisation de l'expression proposée par Millington pour estimer la résistance à la diffusion du milieu a provoqué une surestimation du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau. En effet, la pression partielle de la vapeur d'eau est contrôlée par l'équilibre liquide-vapeur, la contre-diffusion d'air sec qui accompagne la diffusion de vapeur d'eau vers l'extérieur engendre donc une surpression de gaz. Ce résultat est en accord avec le calcul de Thiery *et al.* [170]

De plus, comme illustré dans la figure 4.20 de droite, les cinétiques de séchage obtenues par le modèle simplifié (pression de gaz constante) et par le modèle complet se superposent. Cela signifie que la contribution du transport darcéen de la phase vapeur à la vitesse de séchage reste très faible, ce qui valide la seconde hypothèse.

En conclusion, on retient que l'hypothèse d'une pression de gaz constante est satisfaisante pour décrire le séchage. Cette hypothèse sera donc utilisée dans la suite de ce travail.

4.6.2 Influence du sel sur le comportement du séchage

Pour comprendre les phénomènes physiques qui interviennent dans le mileu poreux lors du couplage des transferts hydriques et ioniques, nous présentons ici quelques simulations réalisées par les outils numériques que nous avons développés. Le comportement au séchage de deux types de matériau est étudié : un matériau cimentaire possédant des pores fins et un matériau de construction qui a des pores plus gros.

4.6.2.1 Matériaux cimentaires

Dans un premier temps, nous présentons les simulations d'un essai de séchage d'un béton BO initialement saturé, soit par une solution saline de concentration 500 mol.m^{-3} NaCl, soit par l'eau pure.

La figure 4.21 regroupe les profils de concentration en chlorures à différentes échéances de séchage d'une éprouvette de béton BO initialement saturé par une solution saline. Il est nécessaire de rappeler ici que les ions se déplacent selon deux mécanismes différents : diffusion et advection. La diffusion des ions vers l'intérieur de l'éprouvette est en concurrence avec l'advection vers la surface sous l'effet du séchage. L'observation des résultats sur la figure 4.21 nous fait penser à une première

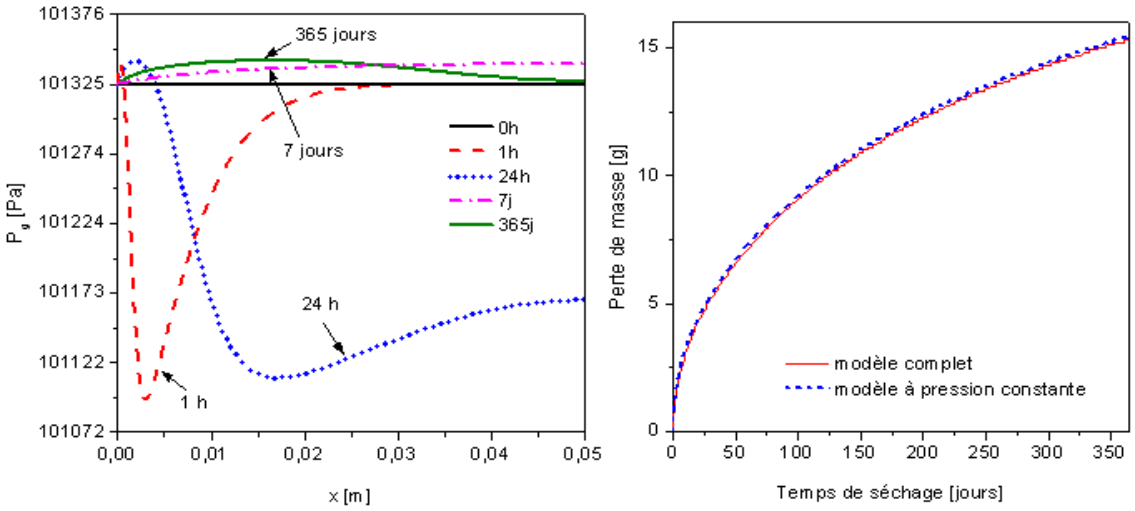


Figure 4.20: *(a) Profils de pression de gaz prédites par le modélisation complète à différentes échéances de séchage d'une éprouvette de béton BO exposé à une humidité extérieure de 50% et présentant inititalement une humidité relative de 90%. (b) Cinétique de séchage de BO calculé par le modèle à pression constante et par la modélisation complète.*

explication telle que : au début du séchage, l'advection est dominante, les ions sont transportés vers la surface de séchage. Après un certain temps, la diffusion devient dominante et les ions se déplacent vers l'intérieur, la concentration en ions à la surface diminue.

Afin de vérifier cette conclusion, les ordres de grandeur des termes diffusif et advectif ont été comparés. L'importance du transport advectif peut être mise en évidence à partir du rapport des termes associés aux transports advectif et diffusif dans l'expression (4.29) de la vitesse massique de l'ion chlorure. Ce rapport fournit ainsi un nombre sans dimension de Péclet relatif à l'ion chlorure sous la forme :

$$P_e = \frac{\rho_{\mathrm{Cl^-}} \frac{K_l}{\eta_l} k_{rl}\left(S_l\right) \nabla p_l}{M_{\mathrm{Cl^-}} D_{\mathrm{Cl^-}} \left[\nabla c_{\mathrm{Cl^-}} + z_{\mathrm{Cl^-}} c_{\mathrm{Cl^-}} \frac{F}{RT} \nabla \psi\right]} \tag{4.70}$$

Les résultats illustrés dans la figure 4.22 montrent que le processus de transport des ions dans le matériau est beaucoup plus compliqué que ce que l'on a imaginé au début. Premièrement, après 3 mois de séchage, l'advection reste toujours primordiale (*i.e.* $|P_e| \gg 1$). Les ions chlorures sont transportés vers l'extérieur. Cela ne permet pas d'expliquer la diminution de la concentration en chlorure à la surface de séchage et l'évolution de la concentration en chlorure à l'intérieur de l'éprouvette comme l'indique la figure 4.21. Une autre explication plausible est que l'eau pure se déplace vers la surface de séchage plus rapidement que les ions puisque ces derniers sont ralentis par leurs mouvements diffusifs. L'eau pure qui arrive à la surface de séchage y va diluer la solution. Deuxièmement, après 6 mois de séchage, il apparaît une zone près la surface de séchage où $|P_e|$ est inférieur à 1. La diffusion devient dominante, les ions sont transportés vers l'intérieur de l'éprouvette. La concentration en ions de la solution dans cette zone diminue donc rapidement et le profil de concentration en ions devient horizontal, comme présenté sur la figure 4.21. D'ailleurs, l'évolution de la concentration en chlorure à l'intérieur du milieu peut être expliquée par la non uniformité du profil de taux d'échange liquide-vapeur puisque c'est l'évaporation de la vapeur d'eau qui a fait augmenter la concentration en ions de la solution interstitielle. Cette explication est justifiée par le résultat présenté sur la figure 4.23.

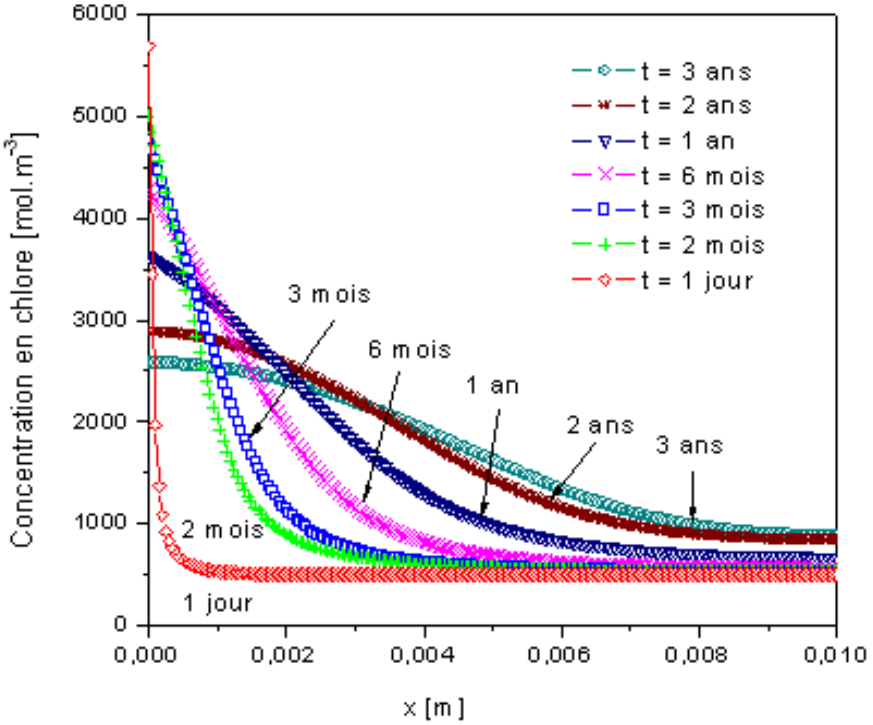


Figure 4.21: *Prifils de concentration en chlorure à différentes échéances de séchage d'une éprouvette de béton BO initialement saturée par une solution saline de concentration 500 mol.m*$^{-3}$ *NaCl.*

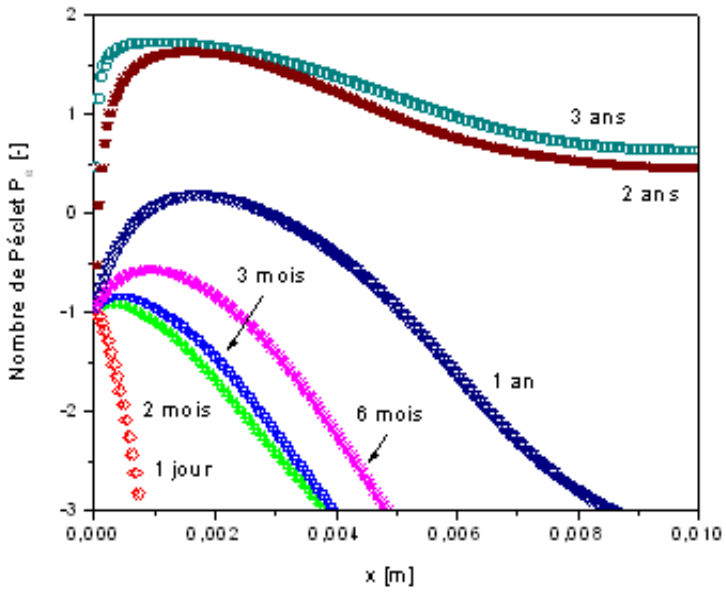


Figure 4.22: *Nombre de Péclet relatif à l'ion chlore. Séchage d'une éprouvette de béton BO initialement saturée par une solution saline de concentration 500 mol.m*$^{-3}$ *NaCl.*

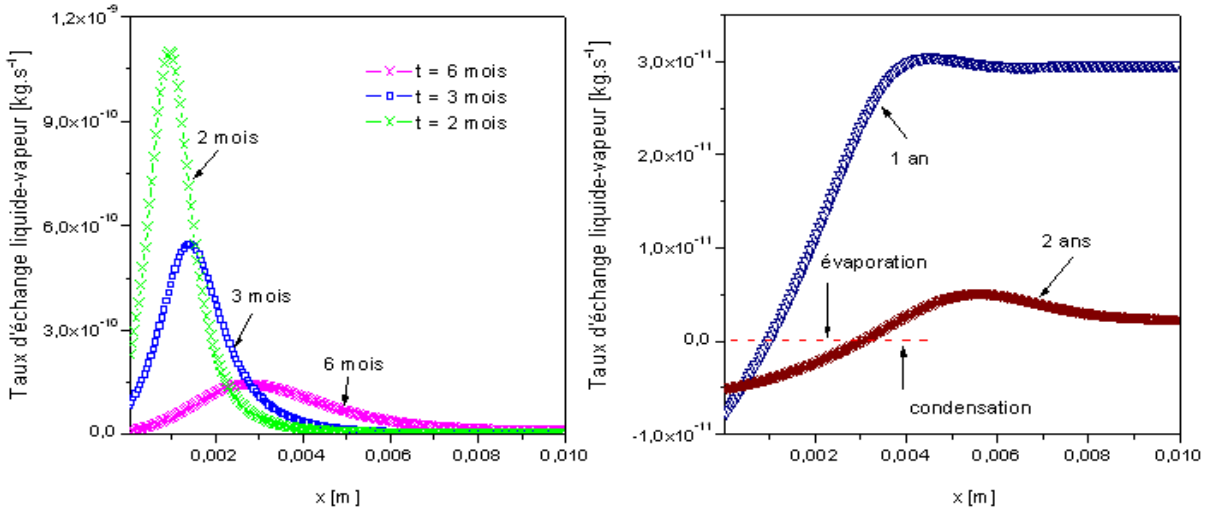


Figure 4.23: *Evolution du taux d'échange liquide-vapeur au cours du séchage ($h_r^{ext} = 50\%$).*

On remarque également qu'après un an de séchage, l'advection est dominante mais étonnamment, la direction de l'advection a changé. Ce changement favorise le mouvement des ions vers l'intérieur du matériau (*i.e.* $P_e > 0$). En ce temps, le phénomène qui se produit est inverse à celui observé dans la période de séchage de 0 à 1 an. Les ions se déplacent vers le cœur du matériau plus rapidement que l'eau pure. Les ions avancés vont augmenter la concentration en ions de la solution à l'intérieur du matériau comme l'indique la figure 4.21. Cependant, pourquoi l'eau se déplace vers l'intérieur au cours du séchage ?.

La figure 4.23 présente les profils du taux d'échange liquide-vapeur $\dot{m}_{l-v}$ à différentes échéances de séchage. Il est nécessaire de rappeler que la modélisation présentée ici prend en considération les phénomènes d'évaporation $\dot{m}_{l-v} > 0$ et de condensation $\dot{m}_{l-v} < 0$. On observe que dans la première période de séchage ($t < 1$ an), une évaporation a lieu dans l'ensemble de l'éprouvette (*i.e.* $\dot{m}_{l-v} > 0$). De plus, la vitesse de l'évaporation est relativement faible dans la zone près de la surface de séchage à cause de la présence des ions en forte concentration (cf. figure 4.23 de gauche). Par contre, après un an de séchage, il apparaît dans l'éprouvette deux zones distinctes : zone de condensation près de la surface de séchage et zone d'évaporation à l'intérieur de l'éprouvette. Le résultat obtenu est sans surprise. En effet, grâce au déséquilibre en humidité relative dans le matériau, il y a un flux de vapeur d'eau qui se déplace de l'intérieur vers l'extérieur de l'éprouvette. A la rencontre d'une zone très concentrée en sel près de la surface de séchage, la vapeur d'eau va y être adsorbée car la présence du sel facilite la condensation de la vapeur d'eau (cf. équation 4.35). En conséquence, l'eau de l'éprouvette est retenue près de la surface de séchage. La re-humidification de cette zone provoque un flux d'eau vers l'intérieur du matériau. Cela explique la forme étrange des profils de taux de saturation comme l'indique la figure 4.24. Ces résultats ont répondu la question relevée au dessus.

La figure 4.25 représente l'évolution du flux d'humidité (sous forme liquide et vapeur) sortant de l'éprouvette en fonction du temps. On remarque que le flux de vapeur d'eau sortant, dans le cas de l'éprouvette initialement saturé par une solution saline, est plus faible que celui obtenu dans le cas de l'éprouvette initialement saturé par l'eau pure (cf. figure 4.25 de droite). Ce résultat est logique puisque la pression de la vapeur au-dessus d'une solution saline est plus faible que celle au-dessus de l'eau pure, la différence de la pression de vapeur entre l'intérieur et l'extérieur de l'éprouvette et donc le flux diffusif de vapeur, dans le cas de solution interstitielle saline, est plus faible que ceux obtenus dans le cas de l'eau pure.

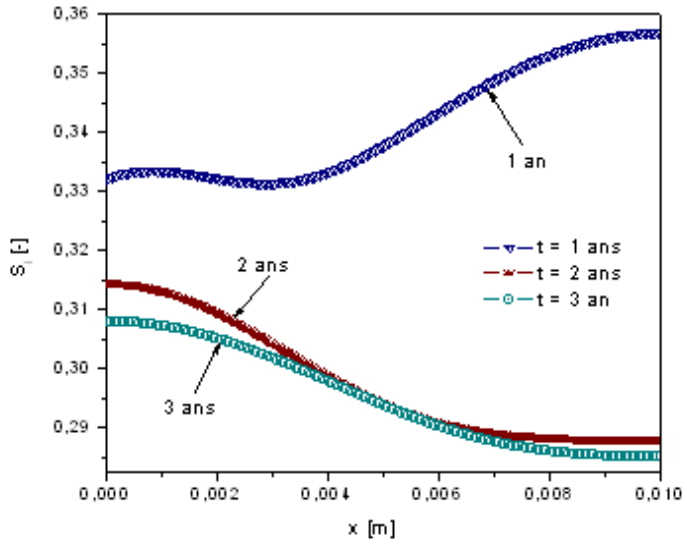


Figure 4.24: *Profils de taux de saturation à différentes échéances de séchage ($h_r^{ext} = 50\%$) d'une épouvette de béton BO initialement saturé par une solution saline.*

En revanche, nous pouvons constater qu'au cours du séchage, le flux d'eau liquide sortant pour le cas de l'éprouvette initialement saturé par une solution saline est plus important que celui initialement saturé par l'eau pure (cf. figure 4.25 de gauche). Ce résultat est imprévu puisque la présence du sel augmente la viscosité de la phase liquide, ce qui provoque une diminution de la perméabilité au liquide. Une explication plausible proviendrait de l'évolution de la perméabilité à l'eau liquide en fonction du taux de saturation (cf. équation 4.62). En effet, la perméabilité liquide est une fonction croissante du taux de saturation. Or, ce dernier augmente avec la concentration en sel de la solution interstitielle (cf. figure 4.26). Ceci implique un flux massique d'eau liquide plus important dans un matériau contenant une solution interstitielle saline (cf. figure 4.25 de gauche).

De plus, l'augmentation rapide du taux de saturation à la surface de séchage a bouleversé l'évolution du séchage du matériau. Celle-ci provoque en fait une augmentation du flux d'eau liquide et une diminution du flux de vapeur d'eau. Après cette période, l'évolution des flux sortant dans les deux cas (initialement saturé par l'eau pure ou par une solution saline) est similaire mais avec différentes amplitudes comme l'indique la figure 4.25.

La figure 4.26 illustre les évolutions de la concentration en chlorures et du taux de saturation au premier nœud du maillage (juste à la surface de séchage) en fonction du temps de séchage. Les ions sont transportés par advection de la phase liquide à la surface de séchage, et s'y accumulent. La concentration en ions y augmente de plus en plus jusqu'à la solubilité du sel. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la concentration en ions chlorures entraîne l'accroissement du degré de saturation au nœud considéré. Ceci est en accord avec la relation (4.35).

Les figures 4.27 et 4.28 représentent l'évolution de la quantité de sel cristallisé au premier nœud du maillage au cours du séchage. Premièrement, il est intéressant d'observer que le modèle est capable de prédire l'apparition du sel cristallisé à ce point. La concentration en ions à la surface de séchage augmente de plus en plus jusqu'à la solubilité du sel. Lorsque la solubilité est atteinte, le sel se cristallise. La quantité de sel cristallisé augmente progressivement provoquant une diminution de la porosité. La surface d'évaporation se réduit et implique la diminution de la vitesse de séchage car le flux d'eau liquide et le flux de vapeur d'eau sont des fonctions croissantes de la porosité (cf. équations 4.20 et 4.64). Deuxièmement, le sel cristallisé se dissout sous l'effet de la diminution de

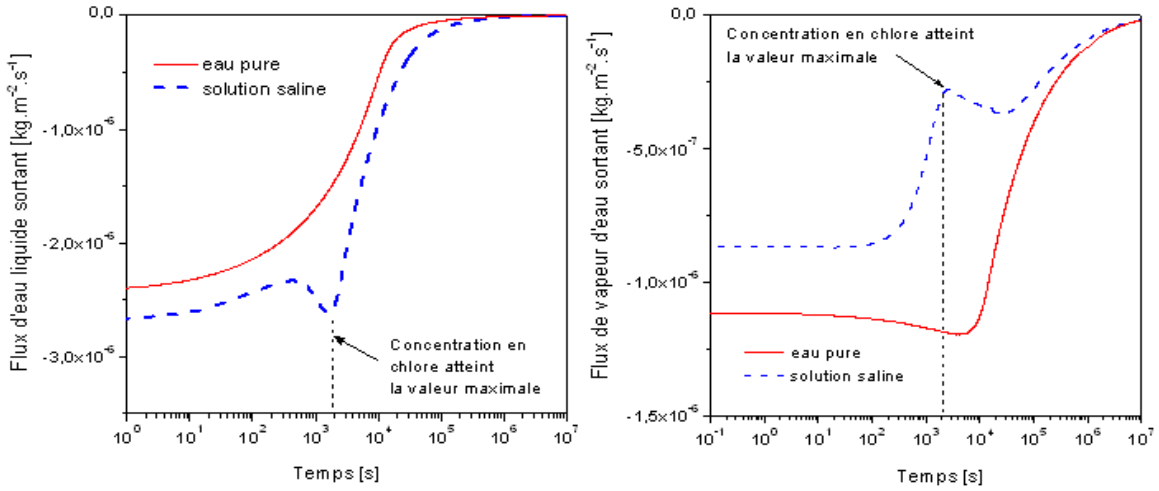


Figure 4.25: *Flux massiques d'humidité sortant pour BO en fonction du temps prenant en compte ou non la présence du sel.*

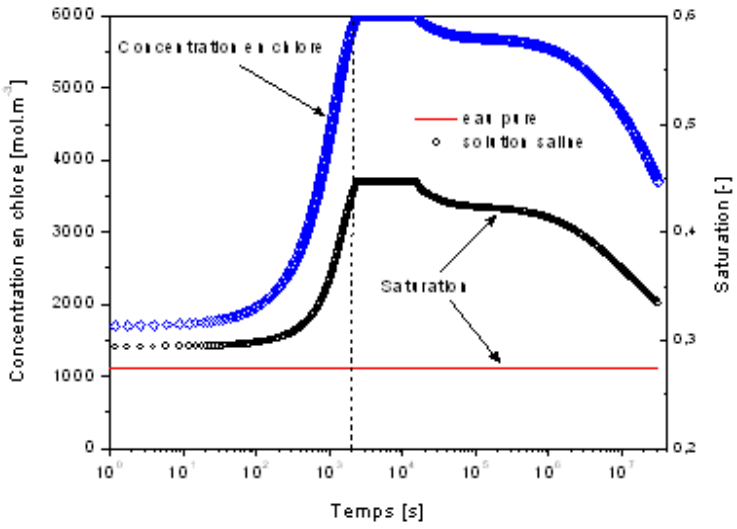


Figure 4.26: *Evolution de la concentration en sel et du taux de la saturation au cours du séchage pour le béton BO.*

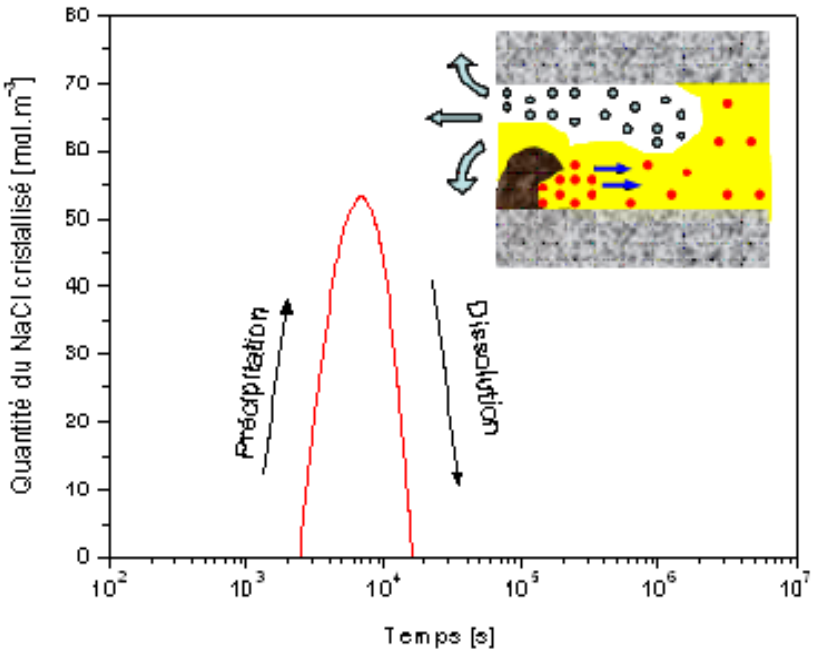


Figure 4.27: *Evolution de la quantité du sel cristallisé au bord de l'éprouvette du béton BO au cours du séchage ($h_r^{ext} = 50\%$).*

la concentration en ions. Ce phénomène a été expliqué précédemment.

D'ailleurs, on remarque que la quantité de sel cristallisé dépend fortement de la condition de séchage. Le séchage à 50% d'humidité relative permet d'obtenir une quantité de sel cristallisé au premier nœud du maillage beaucoup plus faible que celle obtenue dans le cas de séchage à 25% d'humidité relative (cf. figures 4.27 et 4.28).

Les calculs présentés au-dessus nous permettent de comprendre quelques phénomènes physiques de couplage des transferts d'humidité et d'ions. Pourtant, on ne sait pas encore quel est le facteur qui a la plus forte influence sur le comportement au séchage parmi les couplages du transfert ionique et hydrique considérés dans cette étude : influence de la présence des ions sur l'équilibre liquide-vapeur, changement de la viscosité dynamique du fluide interstitielle dû au sel, colmatage des pores dû à la cristallisation des sels. Pour répondre à cette question, on présente sur la figure 4.29 le ratio de la variation de masse de l'éprouvette (calculée en considérant que la solution interstitielle est l'eau pure) sur celle calculée par le modèle complet, en fonction de l'humidité relative h_r^{ext} imposée à l'extérieur. Les calculs sont menés au bout d'un temps très long de séchage (3 ans). Ces simulations numériques montrent que la présence du sel dans la solution interstitielle influence fortement la cinétique de séchage, notamment en augmentant l'humidité relative extérieure (cf. figure 4.29). Ceci peut être expliqué par le fait qu'avec une pression de vapeur donnée, la présence des ions dans la solution influence directement la pression de liquide ou la pression capillaire (cf. équation 4.35). Lors du séchage à haute humidité relative, une faible variation de la pression capillaire implique une modification importante du taux de saturation (cf. figure 4.13). Cela signifie que la présence du sel peut influencer fortement l'état hydrique du milieu. Lors du séchage à faible humidité relative, on observe l'inverse. L'influence du sel devient moins importante.

Il convient également de noter que la vitesse de séchage est plus faible dans le cas où l'échantillon est initialement saturé par une solution saline. La prise en compte de la variation de la viscosité en fonction de la concentration en ions et de la cristallisation des sels semblent avoir une faible influence sur les résultats (cf. figure 4.13). L'effet de la présence des ions sur l'équilibre est un

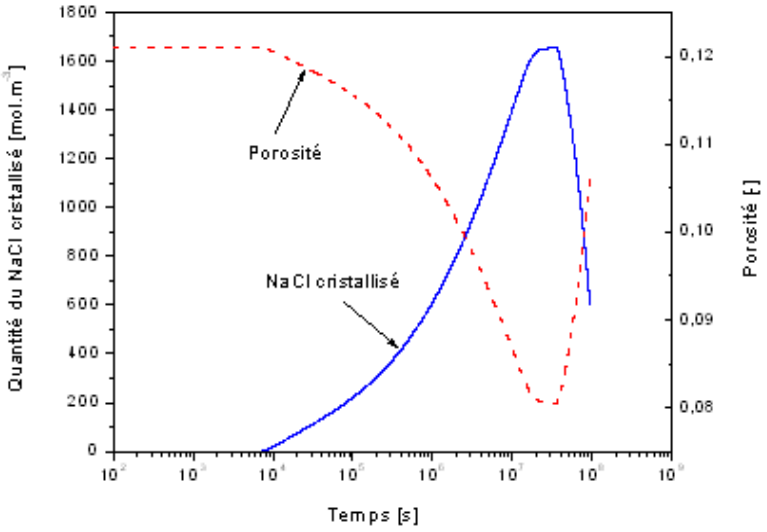


Figure 4.28: *Evolution de la quantité du sel cristallisé au bord de l'éprouvette de béton BO au cours du séchage ($h_r^{ext} = 25\%$)..*

phénomène majeur qui affecte le transfert hydrique.

4.6.2.2 Matériaux de construction

Un autre exemple intéressant est également présenté. Il s'agit de la modélisation du séchage isotherme d'une éprouvette de plâtre qui est beaucoup plus poreuse que les bétons. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 500 mol.m^{-3} ou 4000 mol.m^{-3} NaCl. Une humidité de 50% à l'extérieur est assurée au cours de l'expérience. La figure 4.30 illustre des profils de concentration en chlorures dans la solution interstitielle pour différentes échéances de séchage. Apparemment, on trouve que la diffusion des ions dans une éprouvette initialement saturée par une solution de 4000 mol.m^{-3} NaCl est plus importante que la diffusion dans une éprouvette saturée par une solution de 500 mol.m^{-3} NaCl. Ceci signifie que les ions chlorures rediffusent vers l'intérieur de l'éprouvette saturée par la solution plus concentrée en NaCl beaucoup plus rapidement que dans l'autre éprouvette. De plus, après quelques heures de séchage, dans l'éprouvette saturée par la solution moins concentrée, il apparaît une zone où la concentration en ions a atteint la solubilité du sel alors que dans l'autre éprouvette, il y a seulement un point à la surface de séchage où la concentration en chlorure a atteint la solubilité du sel.

Cependant, il est nécessaire de rappeler qu'il y a deux processus différents qui peuvent provoquer une évolution de la concentration en ions dans le matériau : diffusion et évaporation. Pour expliquer la forme des profils de concentration en ions sur la figure 4.30, il faut tracer des profils du nombre de Péclet relatif à l'ion chlorure au cours du séchage (cf. figure4.31) ainsi que des profils du taux d'échange liquide-vapeur $\dot{m}_{l-v}$ (cf. figure 4.32). On observe que dans le cas de l'éprouvette saturée par une solution de 500 mol.m^{-3} NaCl, les deux mécanismes concourent à la forme des profils de concentration en chlorure. Dans le cas de l'éprouvette saturée par une solution plus concentrée, l'advection est beaucoup plus importante que la diffusion. Les ions sont transportés très rapidement à la surface de séchage, s'y accumulent et se cristallisent. Seule la non uniformité de la vitesse de l'évaporation permet d'expliquer la variation de la concentration en ions dans la solution (cf. figure 4.30 de droite).

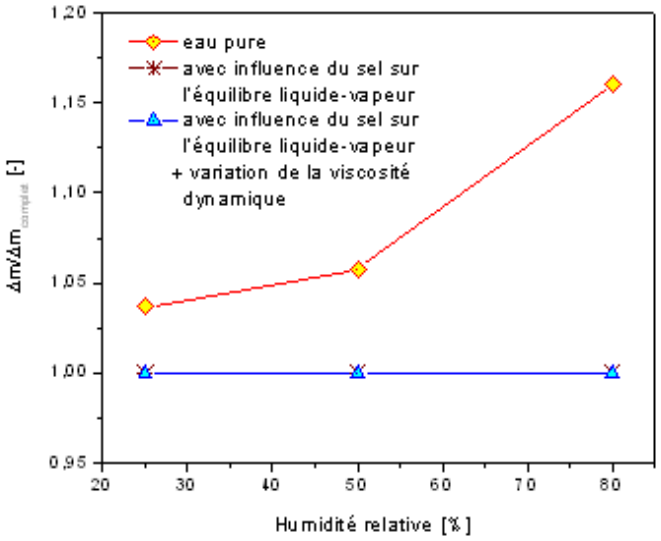


Figure 4.29: *Ratio de la variation de masse totale calculée avec les modèles simplifiés : sans prise en compte la présence du sel (eau pure) ; ne prise en compte que l'effet du sel sur l'équilibre liquide-vapeur ; sans prise en compte la cristallisation du sel) sur la variation total cacalculée avec le modèle complet (prise en compte l'effet du sel sur l'équilibre liquide-vapeur, la variation de la viscosité dynamique en concentration en sel et la cristallisation du sel).*

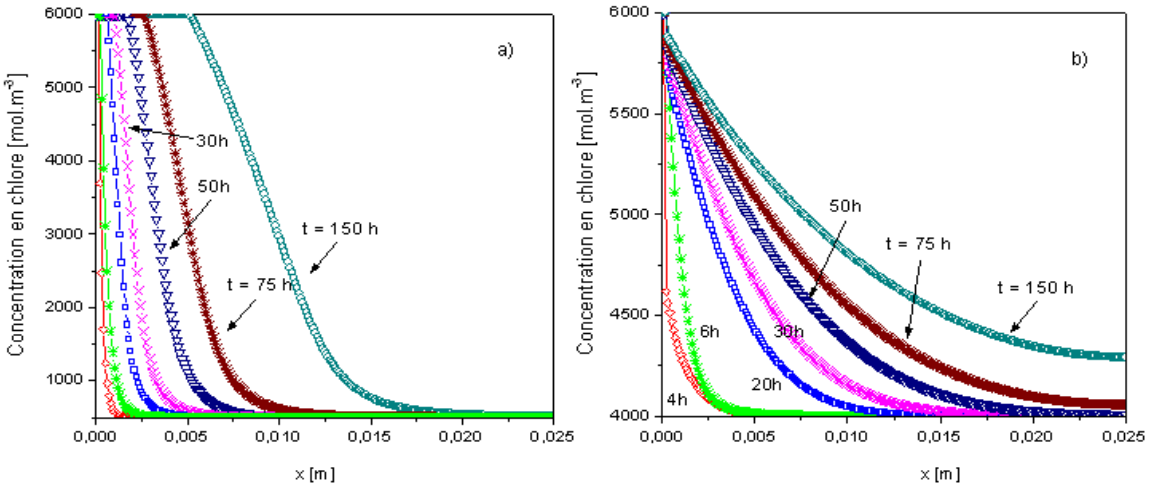


Figure 4.30: *Profils de concentration en chlorure dans la solution à différentes échéanges de séchage d'une éprouvette de plâtre initialement saturée par une solution de NaCl. L'humidité relative de l'environnement extérieur est imposé à 50% : a)* $c^{ini}_{NaCl} = 500\ mol.m^{-3}$ *; b)* $c^{ini}_{NaCl} = 4000\ mol.m^{-3}$.

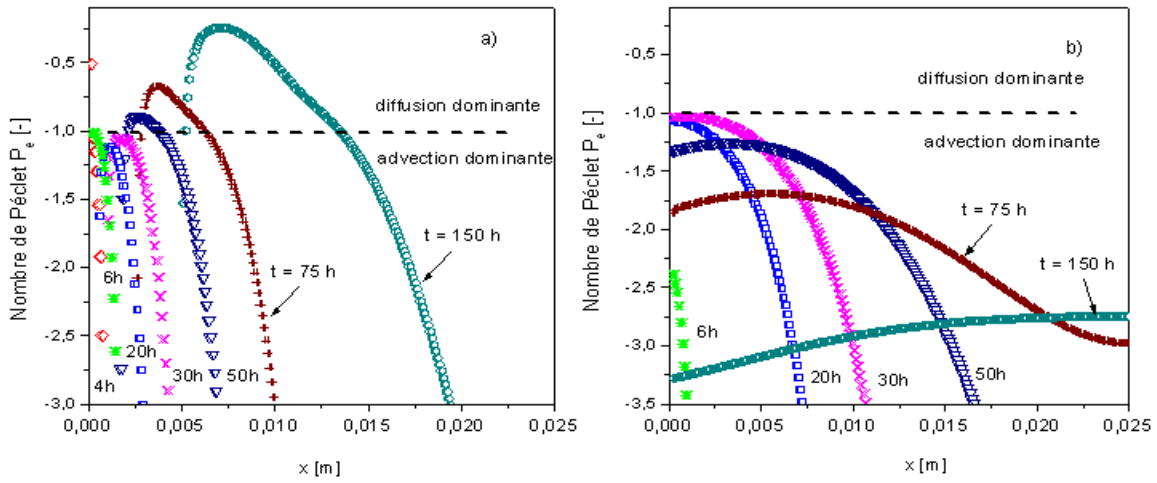


Figure 4.31: *Nombre de Péclet relatif à l'ion chlore. Séchage à* $h_r^{ext} = 50\%$ *d'une éprouvette de plâtre initiallement saturé par une solution saline : a)* $c_{NaCl}^{ini} = 500\ mol.m^{-3}$ *; b)* $c_{NaCl}^{ini} = 4000\ mol.m^{-3}$.

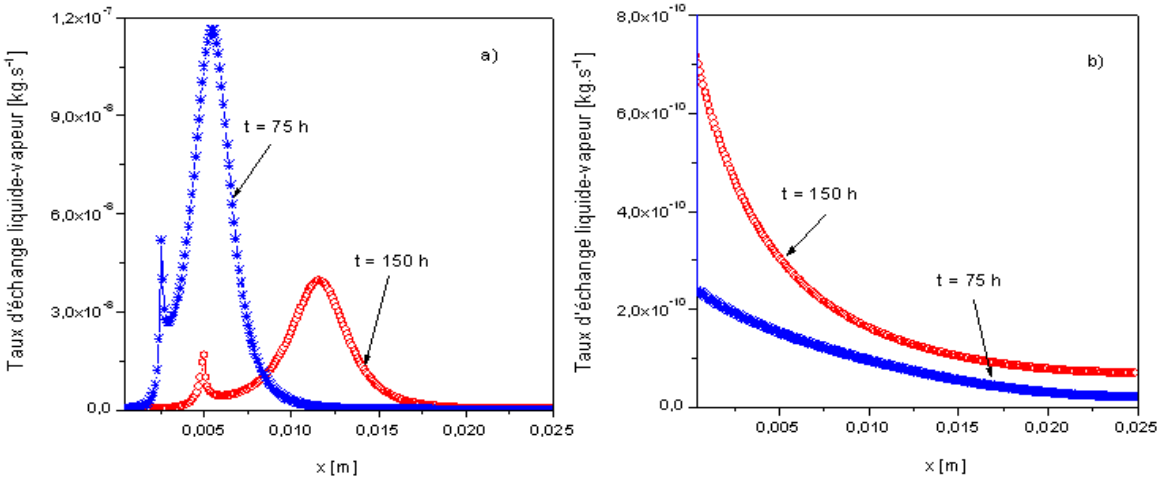


Figure 4.32: *Evolution du taux d'échange liquide-vapeur au cours du séchage* ($h_r^{ext} = 50\%$) *d'une éprouvette en plâtre initialement saturé par une solution saline : a)* $c_{NaCl}^{ini} = 500\ mol.m^{-3}$ *; b)* $c_{NaCl}^{ini} = 4000\ mol.m^{-3}$.

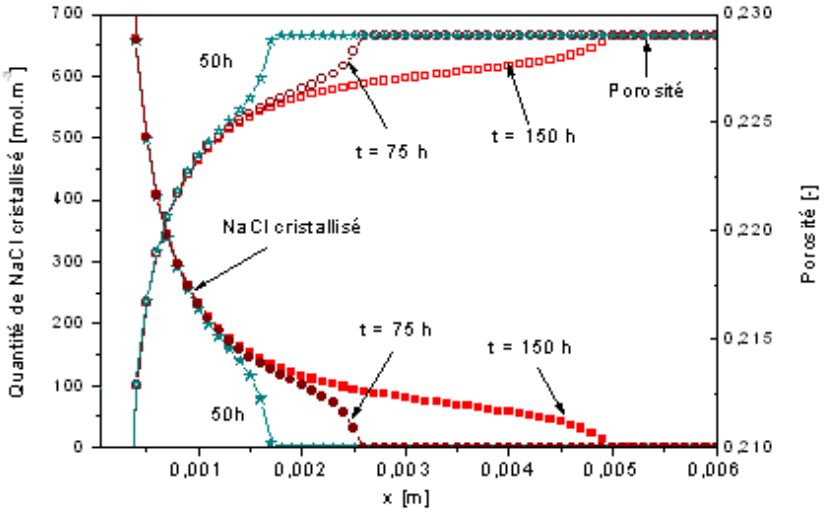


Figure 4.33: *Profils du teneur en sel cristallisé et de la porosité aux diffétentes échéances de séchage ($h_r^{ext} = 50\%$) d'une épouvette de plâtre initialement saturé par une solution saline de 500 mol.m^{-3} NaCl.*

La figure 4.33 montre le profil de teneur en sel cristallisé, ainsi que la modification de la porosité dans le matériau à différentes échéances de séchage d'une éprouvette en plâtre initialement saturée par une solution saline de 500 mol.m^{-3} NaCl. On remarque qu'une énorme quantité de sel se cristallise juste après la surface de séchage provoquant une chute de la porosité, ce qui influence énormément la vitesse de séchage (cf. équation 4.25). Il est nécessaire de rappeler que dans cette étude, on ne tient pas compte de l'apparition d'une contrainte lors de la cristallisation du sel. En effet, cette contrainte supplémentaire pourrait affecter la microstructure du matériau.

Afin de quantifier l'effet de chaque couplage sur la prédiction de l'état hydrique d'une éprouvette en présence du sel, nous avons réalisé des prédictions en ajoutant progressivement des éléments de complexité (influence de la présence des ions sur l'équilibre liquide-vapeur, modification de la viscosité dynamique du fluide interstitielle due aux sels, colmatage des pores dû à la cristallisation du sel) dans la modélisation. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 4.34 et 4.35. Ils montrent que la présence du sel influence considérablement le comportement hydrique du matériau. Dans le cas de l'éprouvette initialement saturée par une solution saline de 500 mol.m^{-3} NaCl, on remarque que, parmi les effets considérés, l'effet du sel sur l'équilibre liquide-vapeur a un rôle principal dans la prédiction des profils de taux de saturation au cours du séchage.

Par contre, dans le cas de l'éprouvette initialement saturée par une solution plus concentrée, l'effet de la cristallisation du sel devient le plus important (cf. figure 4.35). Les sels cristallisés à la surface de séchage modifient non seulement la vitesse de séchage mais encore la forme des profils de taux de saturation. Comme l'indique la figure 4.36, après un certain temps de séchage, la porosité près de la surface diminue significativement à cause de la cristallisation du sel. Le flux d'humidité sortant du matériau est donc réduit (cf. figure 4.37). Le profil du taux de saturation a une forme plate comme l'indique la figure 4.35. Si on ne prend pas en compte l'effet de la cristallisation du sel, le taux de saturation dans l'éprouvette baisse rapidement, surtout à la surface de séchage, à cause à l'évaporation de la vapeur d'eau. Après 30 heures de séchage, un front d'évaporation peut être observé (cf. figure 4.35).

En conclusion, les calculs numériques présentés au-dessus ont montré que le traitement du cou-

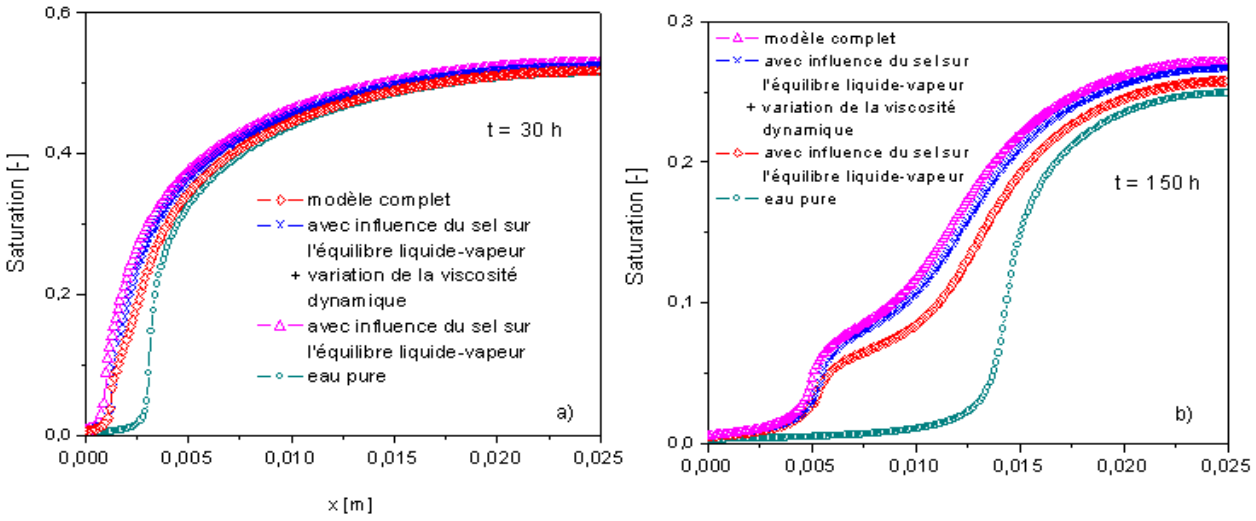


Figure 4.34: *Influence du raffinement du modèle sur la prédiction des profils de taux de saturation à différentes échéances de séchage ($h_r^{ext} = 50\%$) d'une épouvette de plâtre initialement saturé par une solution saline de 500 mol.m^{-3} NaCl : a) t = 30 h ; b) t = 150 h.*

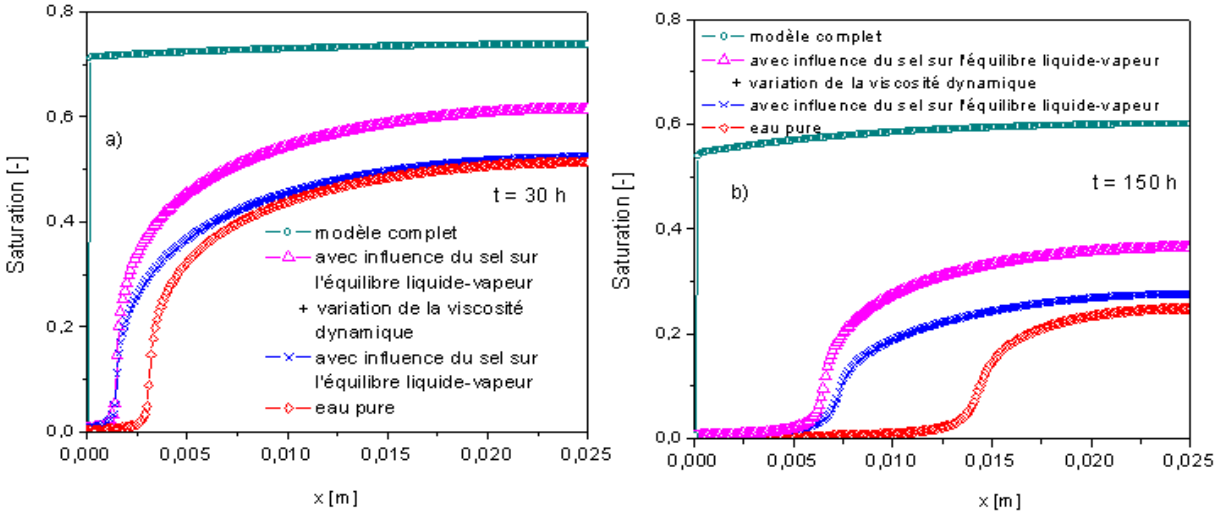


Figure 4.35: *Influence du raffinement du modèle sur la prédiction des profils de taux de saturation à différentes échéances de séchage ($h_r^{ext} = 50\%$) d'une épouvette de plâtre initialement saturé par une solution saline de 4000 mol.m^{-3} NaCl : a) t = 30 h ; b) t = 150 h.*

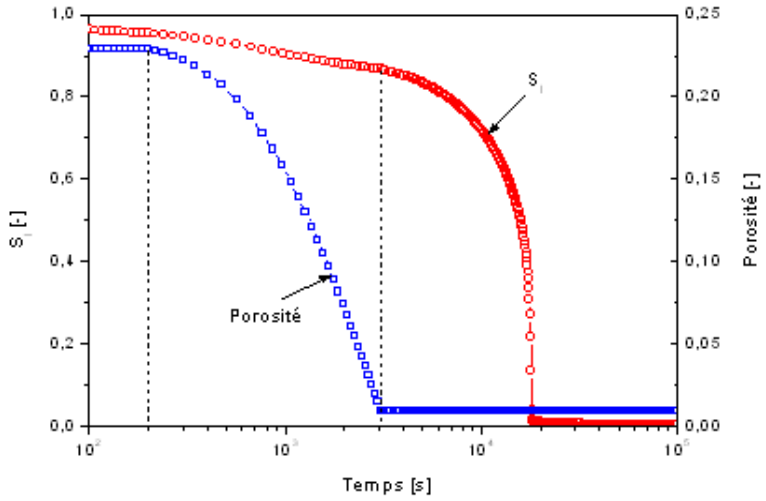


Figure 4.36: *Evolution du taux de saturation et de la porosité au bord de l'éprouvette de plâtre initialement saturée par une solution de 4000 mol.m*$^{-3}$ *NaCl au cours du séchage* ($h_r^{ext} = 50\%$).

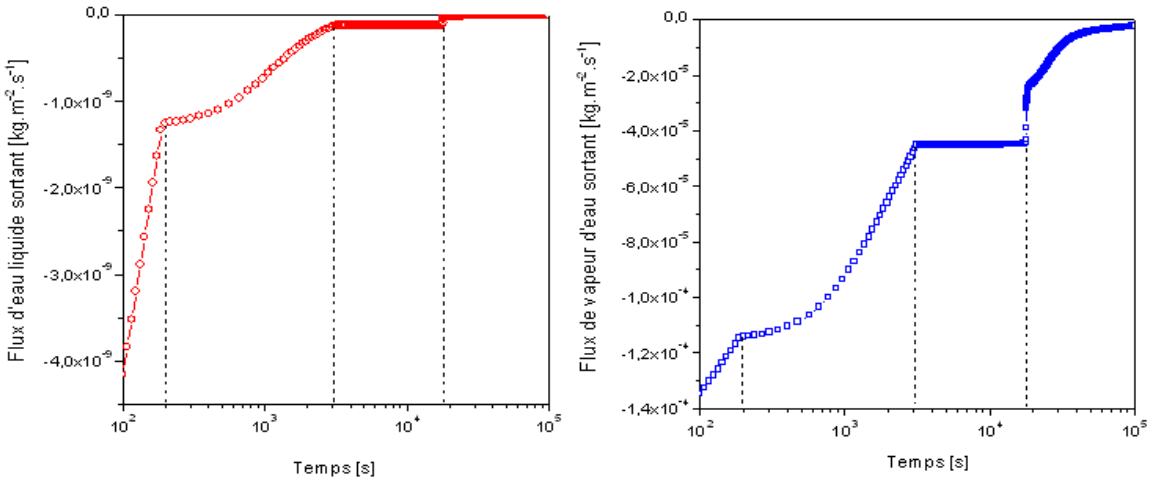


Figure 4.37: *Flux massiques d'humidité sortant pour une éprouvette de plâtre initialement saturée par une solution saline de 4000 mol.m*$^{-3}$ *NaCl.*

plage entre les transferts ioniques et hydriques est nécessaire pour comprendre les phénomènes qui réagissent dans le milieu poreux lors du séchage en présence des ions dans la solution interstitielle. La suite de ce chapitre est tout particulièrement dédiée à la validation du modèle proposé par les résultats d'essais de séchage réalisés sur des matériaux de construction.

4.7 Modélisation de transferts hydriques et ioniques dans des matériaux poreux de construction

Dans les ouvrages courants, les plâtres sont souvent utilisés comme une couche de finition. En effet, le plâtre résistant au sel fonctionne selon un de deux mécanismes suivants :

- soit la couche de plâtre accumule les sels à l'intérieur de laquelle il y a assez d'espace offerte pour la cristallisation des sels ;
- soit la couche permet de transporter les sels à la surface de laquelle, l'efflorescence se produit.

La performance de la couche de plâtre résistant au sel n'est cependant pas toujours bonne. Par exemple, dans certains cas, les sels se cristallisent à l'interface entre deux matériaux (maçonnerie et plâtre), faisant détacher la couche de plâtre. Le sel cristallisé peut endommager la peinture, comme la formation des soufflures ou des épluchages. Une meilleure connaissance des propriétés du plâtre (composition, propriétés physiques et comportement de transport d'humidité) ainsi que des conditions *in situ* (humidité et teneur en sel dans la couche substrat, conditions environnementales) peut donc aider à éviter ces dommages. Pour mieux comprendre ces phénomènes, nous allons étudier pourquoi le transport et l'accumulation des sels dans un plâtre dépend de la couche de maçonnerie inférieure. L'objet de cette partie est donc de modéliser le transport d'humidité et d'ions dans des systèmes de plâtre/substrat. Le modèle est validé en comparant les simulations numériques aux résultats expérimentaux obtenus par le scanneur de résonance magnétique nucléaire (RMN) sur différents matériaux testés [198].

4.7.1 Données d'entrée du modèle : propriétés du matériau

Le modèle décrit au-dessus est appliqué pour simuler des essais de séchage réalisés par Petkovic [198]. Les expériences ont été effectuées sur un système constitué de deux couches (plâtre/brique Bentheimer ou plâtre/brique de calcium-silicate) de propriétés physico-chimiques très différentes, dans le but d'étudier l'influence des caractéristiques de la couche de substrat sur le transport du sel. Il est nécessaire de souligner qu'il n'y a pas d'interactions entre les ions et la matrice solide de ces matériaux. Des échantillons cylindriques de 19 mm de diamètre et de 50 mm de longueur ont été coupés. Les échantillons ont été initialement saturés en étant immergés dans de l'eau pure ou dans une solution de 4 mol.L^{-1} en NaCl pendant 20 heures. Pour réaliser un séchage en 1D, les éprouvettes ont été couvertes par une couche de télfon sur tous les côtés sauf le sommet (l'interface du plâtre et de l'air), où l'humidité relative était constante et égale à 1% (cf. figure 4.38). Afin de mesurer des profils de teneurs en eau et en sel dans ces éprouvettes, une technique non destructive a été employée utilisant le scanneur RMN.

Le schéma de calcul est présenté sur la figure 4.38. La pression de la vapeur à la position $x = 0$ est imposée égale à la pression de la vapeur de l'environnement extérieur. Cette condition s'accompagne nécessairement d'une condition de flux extérieur nul en ions. Le domaine 1D est discrétisé à l'aide d'un maillage uniforme composé de 500 mailles : 250 mailles pour le plâtre et 250 mailles pour le substrat. On suppose que ces deux couches de matériaux ont un contact parfait, les pressions étant continues au niveau de l'interface. Ceci impose une discontinuité sur les profils du taux de saturation car ces deux matériaux ont des courbes de pression capillaire-degré de saturation très différentes (cf. figure 4.39).

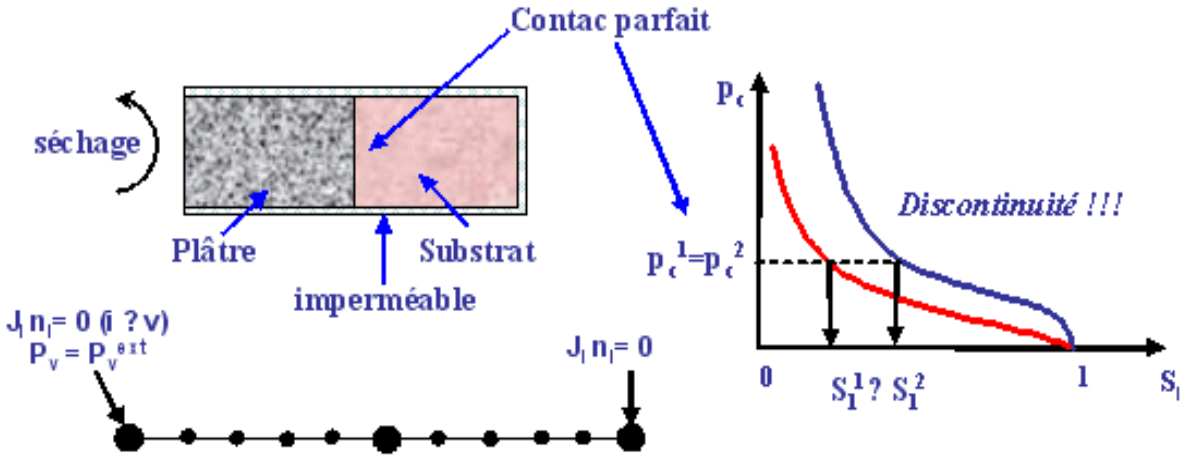


Figure 4.38: *Schéma de calcul des essais de séchage d'un système bicouche composé de plâtre et d'un substrat.*

Tableau 4.5: *Propriétés physiques des matériaux de construction utilisés dans la simulation*

Donnée d'entrée	**Plâtre**	**Bentheimer**	**Calcium-silicate**
ϕ_o [%]	$22,9$	$17,2$	$27,6$
k_l^o [m^2]	5×10^{-17}	$5,5 \times 10^{-13}$	$1,4 \times 10^{-13}$
$D_{\mathrm{Cl^-}}$ [m^2.s^{-1}]	$1,5 \times 10^{-11}$	8×10^{-11}	5×10^{-11}
λ [-]	$1,9$	$0,45$	$1,5$
Courbe $p_c\,(S_l)$:			
a [Pa]	$2,048 \times 10^5$	$6,94 \times 10^3$	$1,8 \times 10^5$
n [-]	$1,96$	$7,2$	$2,4$

Les caractéristiques physiques des matériaux sont regroupées dans le tableau 4.5. Ces données nous seront utiles pour résoudre le système d'équation mis en place. Les perméabilités intrinsèques à l'eau liquide initiale k_l^o sont estimées selon des valeurs proposées par Christopher et William [199]. Le coefficient de diffusion des matériaux à l'état saturé $D_{\mathrm{Cl^-}}(S_l = 1)$ est rapporté dans les travaux de Buchwald [154]. La courbe de sorption des matériaux est déterminée à partir des résultats de l'essai de porosimétrie par intrusion de mercure (cf. figures 4.39 et 4.40). Les paramètres ajustés pour différents matériaux sont regroupés dans le tableau 4.5.

Il convient de noter que dans les simulations, la porosité des matériaux varie en fonction de la profondeur en raison de la méthode de fabrication des échantillons [198]. Le profil de porosité initiale est donc déduit de la mesure du profil de la teneur en eau à l'instant $t = 0$.

4.7.2 Simulation numérique d'un essai de séchage d'un système de plâtre/brique de Bentheimer

On choisit de détailler en particulier les résultats de simulation numérique du séchage d'un système de plâtre et brique de Bentheimer.

D'abord, le comportement au séchage des systèmes de plâtre/brique saturés par de l'eau pure a été étudié. Les figures 4.41 et 4.42 représentent les comparaisons entres les profils de teneur en

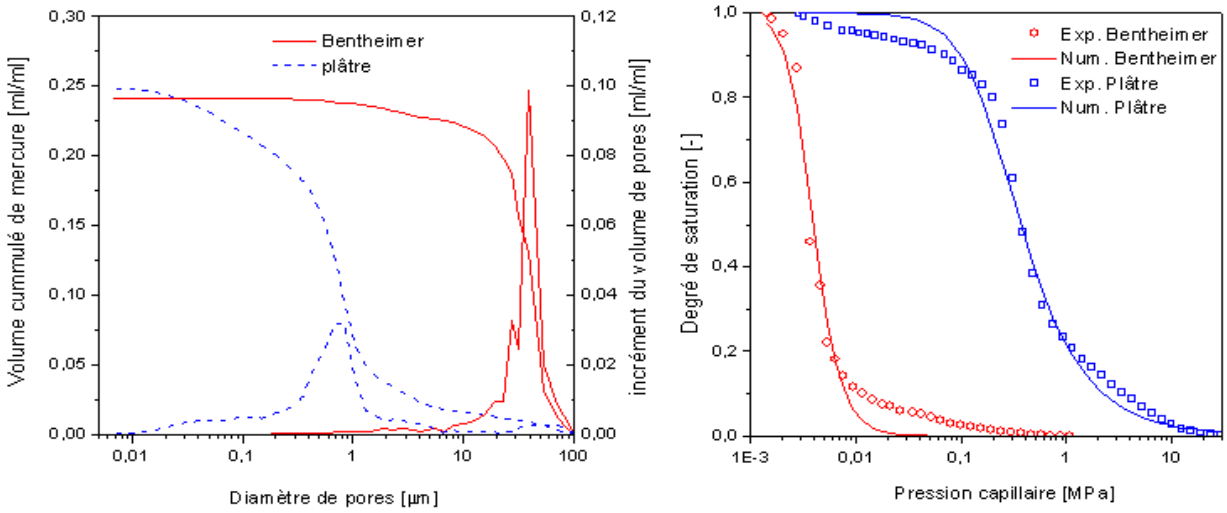


Figure 4.39: *a) Distributions des tailles de pores des matériaux dans un système de bicouche plâtre/sandstone ; b) Courbes de pression capillaire-degré de saturation.*

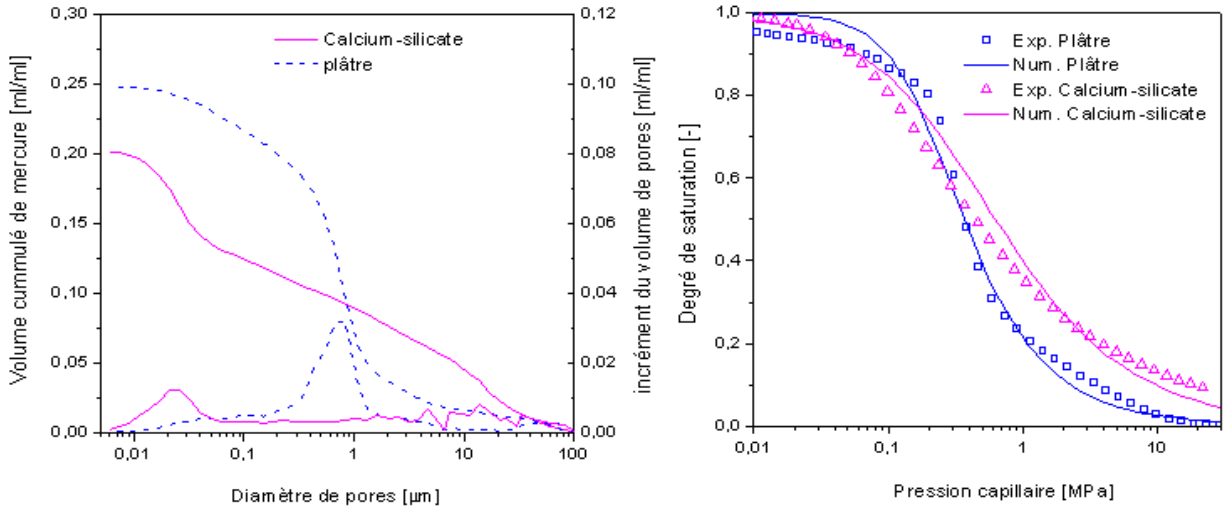


Figure 4.40: *a) Distributions des tailles de pores des matériaux dans un système de bicouche plâtre/calcium-silicate ; b) Courbes de pression capillaire-degré de saturation.*

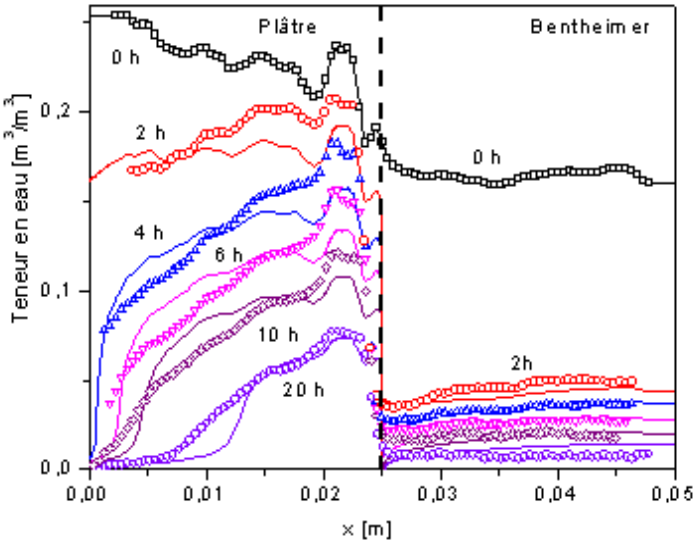


Figure 4.41: *Profils de teneur en eau prédits (lignes continues) et mesurés (symboles) dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par l'eau pure.*

eau et les cinétiques de séchage pour chaque matériau. Une bonne concordance entre la théorie et les expériences est notée. Le modèle numérique proposé est capable de prédire l'existence de deux périodes de séchage qui ont été observés expérimentalement. Durant la première période, le plâtre demeure saturé alors que la brique de Bentheimer est sèche. Une chute importante de la teneur en eau après une heure de séchage dans la brique de Bentheimer est observée. Le plâtre commence à sécher dans la deuxième période ($t > 1$ h, voir la figure 4.42). Ce comportement au séchage peut être expliqué par la dépendance de la pression capillaire de la taille des pores de ces deux matériaux. Pendant la phase de séchage, l'eau reste dans les pores les plus petits où la pression capillaire est la plus élevée. La brique de Bentheimer ayant des pores plus grande que le plâtre, c'est celle-ci qui sèche en premier. En plus, les résultats numériques obtenus confirment l'observation expérimentale que, le front de séchage a pénétré dans la couche de plâtre au bout de six heures de séchage.

Les déviations des résultats numériques avec les expériences peuvent s'expliquer par la variation de la taille des pores en fonction de la profondeur. Dans notre modèle, nous avons supposé que la taille des pores est homogène et que seule la porosité varie (la distribution de la porosité est le premier profil de la figure 4.41 à l'instant $t = 0$ h, lorsque l'échantillon est totalement saturé avec de l'eau pure). Cette hypothèse n'est peut être pas raisonnable dans le cas du plâtre car on a observé que la taille des pores près du substrat peut être réduite par la déformation de retrait du plâtre lors de l'absorption de l'eau par la brique [200].

Pour étudier le transport du sel dans le système de plâtre/brique de Bentheimer, un échantillon a été initialement saturé par une solution de NaCl de concentration 4 mol.L^{-1}. Les comparaisons entre les profils de teneur en eau prédits par le modèle et ceux mesurés expérimentalement à différentes échéances durant le processus de séchage sont présentées (cf. figure 4.43). La figure 4.44 présente les cinétiques de séchage pour chaque matériau dans le système. Comme dans le premier cas où les échantillons sont initialement saturés par de l'eau pure, l'existence de deux périodes de séchage a été observée. On observe sur la figure 4.44 qu'un certain temps (25 h d'environ) est nécessaire pour que le plâtre commence à se sécher. De plus, les résultats du modèle confirment l'observation expérimentale que le séchage de l'échantillon saturé par une solution saline est plus lent

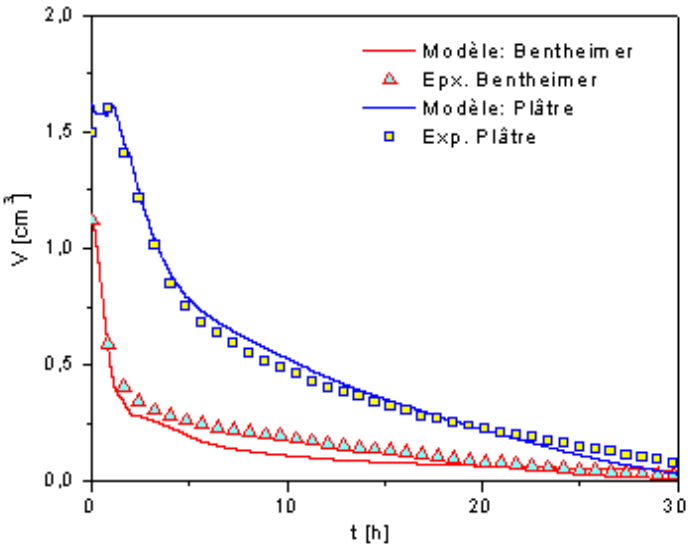


Figure 4.42: *Volume total de l'eau présente dans le système de plâtre/brique de Bentheimer au cours du temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par l'eau pure.*

en comparaison avec l'échantillon saturé par de l'eau pure. Cela peut être, d'une part, expliqué par la dépendance de la vitesse de séchage de l'humidité relative (cf. équation 4.35). En effet, la présence du sel diminue la pression de vapeur près de l'interface liquide-air et aussi la perméabilité à l'eau liquide en modifiant la viscosité dynamique de la solution interstitielle, et par conséquent, diminue la vitesse de séchage. D'autre part, le modèle a pris en compte la diminution de la vitesse de séchage due au colmatage des pores par la cristallisation des sels, ce qui réduit la surface efficace d'évaporation. La cristallisation des sels au sein du matériau (cf. figure 4.45) contribue à la diminution locale de la porosité et donc modifie les propriétés de transport du matériau. La cohérence entre les prédictions et les expériences (cf. figures 4.43 et 4.44) est excellente et confirme la pertinence des hypothèses utilisées pour modéliser le problème.

Les profils de la quantité de NaCl cristallisé sont présentés dans la figure 4.45. Ils montrent que le sel se cristallise principalement dans la couche de plâtre. Il y a cependant une certaine quantité de sel cristallisé dans la brique de Bentheimer près de l'interface entre les deux matériaux. En fait, l'advection est en compétition avec la diffusion des ions qui a lieu vers l'intérieur du matériau. Dans ce cas, l'advection est le processus de transport dominant au cours du séchage (cf. figure 4.46). Les ions sont transportés par advection de la brique vers le plâtre où ils s'accumulent et se cristallisent (cf. figure 4.45).

La figure 4.47 illustre les profils du taux d'échange liquide-vapeur à différentes échéances de séchage. Dans la première période de séchage ($t < 25$ h, le plâtre reste saturé), la diminution du taux de saturation dans la brique de Bentheimer y crée des espaces vides. Ces dernières provoquent une évaporation d'eau dans ce matériau (cf. figure 4.47 de gauche). En outre, sachant que la vitesse de diffusion de la vapeur dépend du taux de saturation, la couche de plâtre, qui est beaucoup plus saturée que la couche de Bentheimer et donc présente une faible espace pour la diffusion de la vapeur d'eau (cf. figure 4.43), va ralentir la vitesse de diffusion de la vapeur d'eau se dirigeant de la couche Bentheimer vers l'extérieur. Les flux de vapeur d'eau ralentissant à l'interface plâtre/brique de Bentheimer se condensent (4.47 de droite). En conséquence, la concentration en ions dans la couche de plâtre près de l'interface diminue, alors que celle dans la couche de Bentheimer près de l'interface augmente à cause de l'évaporation de la vapeur d'eau. Ce mécanisme est la cause de la

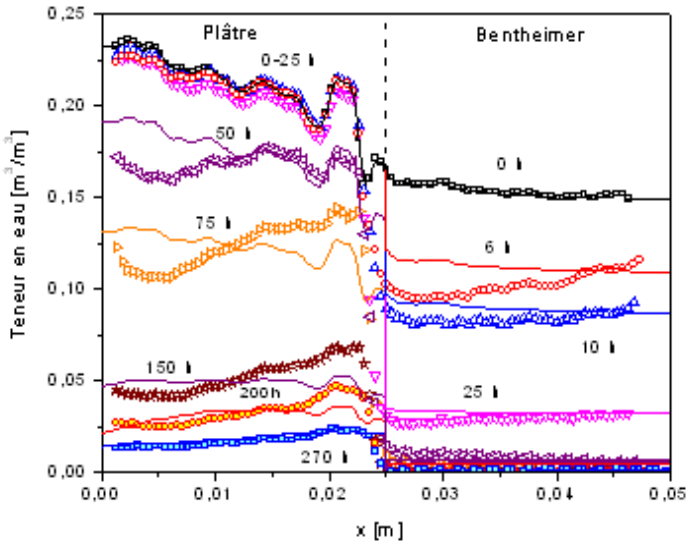


Figure 4.43: *Profils de teneur en eau prédits (lignes continues) et mesurés (symboles) dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L*$^{-1}$.

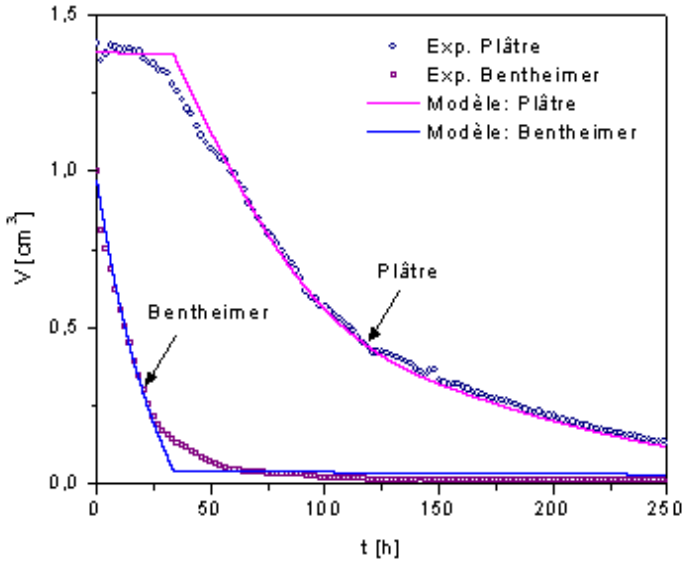


Figure 4.44: *Volume total de l'eau présente dans le système de plâtre/brique de Bentheimer au cours du temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L*$^{-1}$.

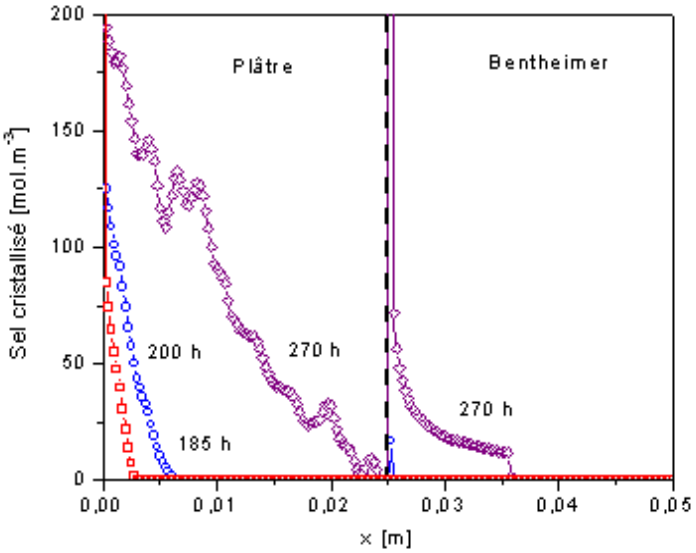


Figure 4.45: *Quantité du sel NaCl cristallisé, prédite par le modèle numérique dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage.*

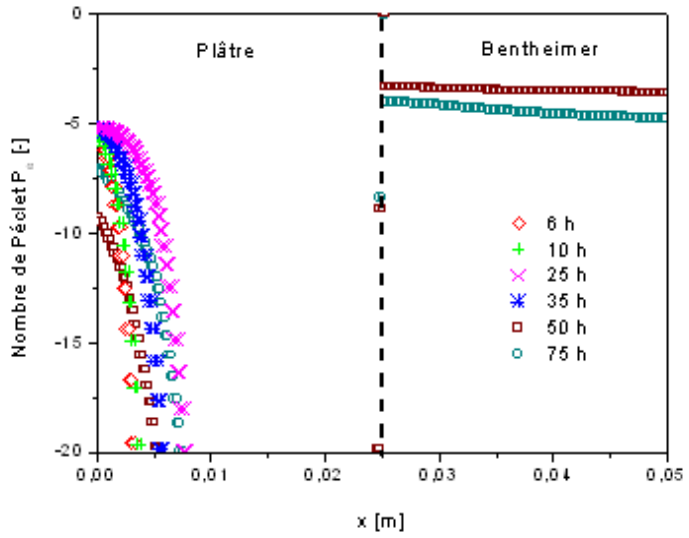


Figure 4.46: *Distrubution du nombre de Péclet relatif à l'ion chlore dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L*$^{-1}$.

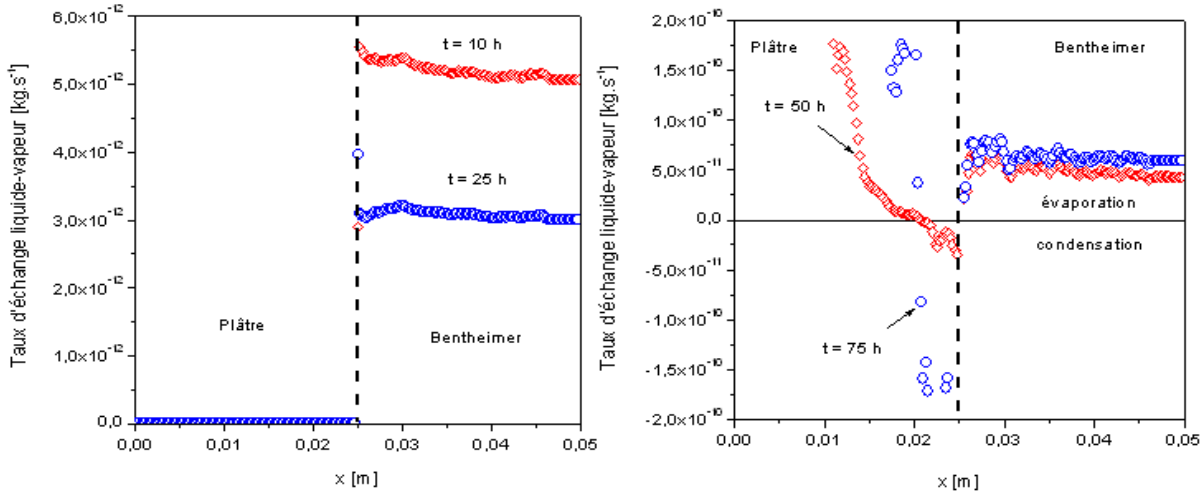


Figure 4.47: *Evolution du taux d'échange liquide-vapeur dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L*$^{-1}$.

discontinuité des profils de concentration en ions chlorures au niveau de l'interface plâtre/brique de Bentheimer (cf. figure 4.48). L'augmentation de la concentration en ions chlorures dans la couche de brique de Bentheimer explique l'apparition de la cristallisation du sel dans cette couche près de l'interface (cf. figure 4.45).

Les comparaisons entre les profils de teneur en chlorures dissous prédits par le modèle et ceux mesurés expérimentalement à quelques échéances durant le processus de séchage sont montrées sur la figure 4.49. Les simulations numériques sont approximativement en accord avec les mesures dans la couche de brique. Ce n'est cependant pas le cas dans la couche de plâtre. En effet, pour les matériaux dont la taille des pores est assez grande tels que la brique, aucune perte de signal (RMN) de l'ion n'est observée. En revanche, dans le cas du plâtre, en raison de la relaxation transversale rapide des ions Na dans les petits pores [198], il est impossible de mesurer toute la quantité de ces ions dans la solution interstitielle par RMN. La perte de signal dans le plâtre peut être corrigée en multipliant le signal mesuré par un facteur de correction qui est le rapport entre la concentration réelle des ions chlorures et la concentration mesurée par NMR avant le séchage. Petković [198] fait l'hypothèse que le facteur de correction ne varie pas en fonction de la teneur en eau. Le profil corrigé [198] et celui issus de la modélisation numérique sont assez proches (cf. figure 4.50).

Après le séchage, l'échantillon a été coupé en 8 tranches et la teneur totale en chlorures de chacune des tranches a été mesurée par une technique d'analyse chimique. Le profil de teneur en chlorures est normalisé par la quantité totale des chlorures dans l'échantillon. La figure 4.51 regroupe les profils de teneur en chlorures mesurés expérimentalement et ceux prédits par le modèle. Une bonne concordance entre la théorie et les expériences est notée. De plus, les résultats numériques prévoient que le sel s'accumule et se cristallise principalement dans la couche de plâtre, ce qui a été également observé dans les expériences. Cette cohérence est en fait un bon argument pour valider le modèle proposé.

4.7.3 Simulation numérique d'un essai de séchage réalisé sur un système de plâtre/brique de Calcium-silicate

Une autre combinaison de plâtre et brique de Calcium-silicate est aussi étudiée. Dans un premier temps, la simulation du processus de séchage de ce système initialement saturé par l'eau pure est

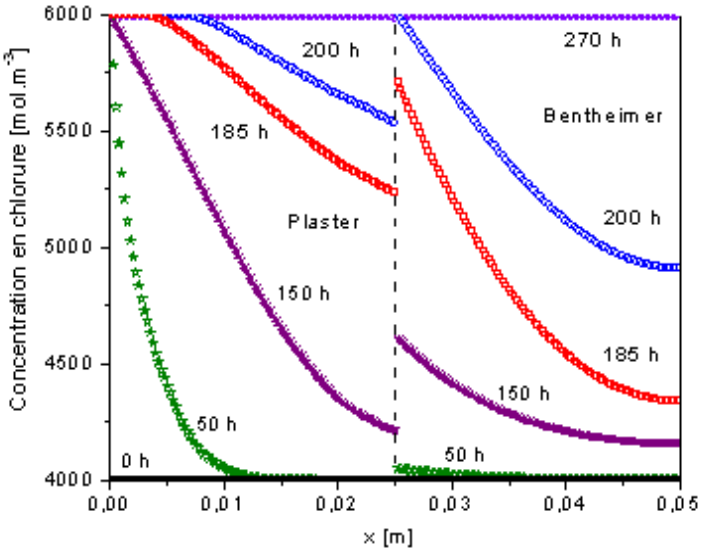


Figure 4.48: *Système de plâtre/Bentheimer. Profils numériques de concentration en chlorure dans la solution interstitielle, à quelques temps de séchage.*

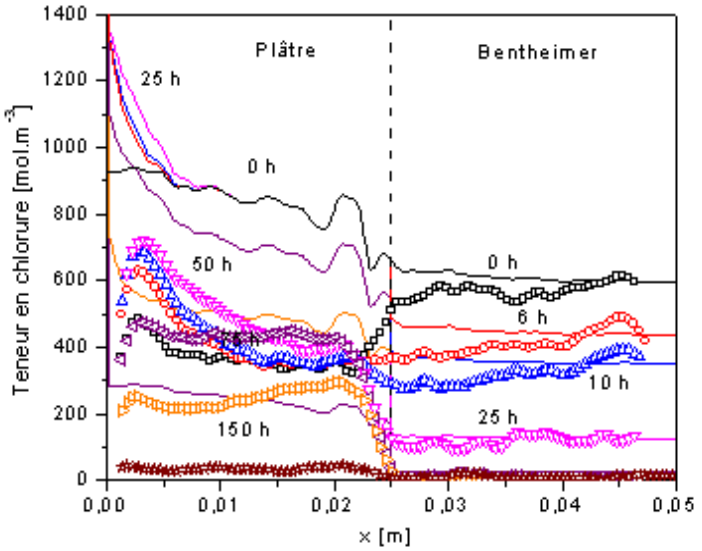


Figure 4.49: *Profils de teneur en ions chlorures prédits (lignes continues) et mesurés (symboles) dans le système de plâtre/brique de Bentheimer à quelques temps de séchage.*

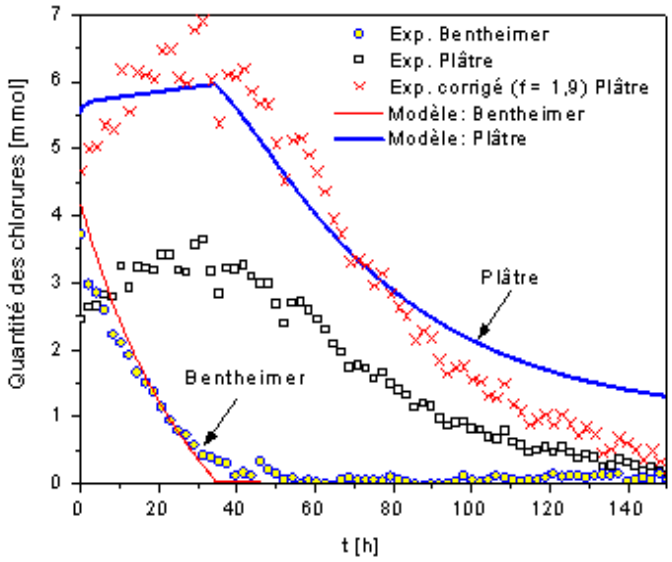


Figure 4.50: *Quantité totale d'ions chlorures dans le système de plâtre/brique de Bentheimer en fonction du temps de séchage.*

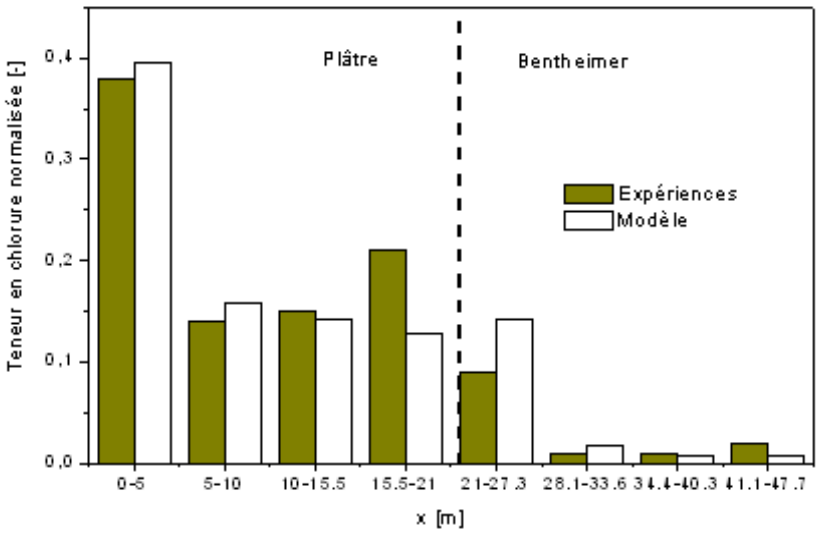


Figure 4.51: *Quantité d'ions chlorures dans 8 tranches de plâtre/brique de Bentheimer calculée par le modèle et mesurée par l'analyse chimique.*

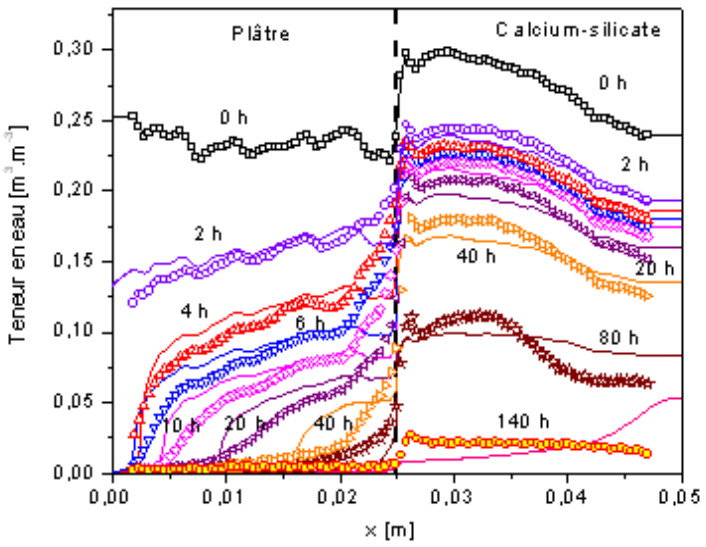


Figure 4.52: *Profils de teneur en eau prédits (lignes continues) et mesurés (symboles) dans le système de plâtre/brique de calcium-silicate à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par l'eau pure.*

réalisée. Les profils de teneur en eau obtenus à différentes échéances de séchage sont présentés sur la figure 4.52. Les cinétiques de séchage pour chaque matériau sont regroupées sur la figure 4.53. On compare les résultats mesurés par RMN avec ceux prédits par le modèle. Globalement, les résultats des simulations numériques sont en accord avec les mesures expérimentales [198]. On note trois étapes de séchage. Durant la première période ($t < 4$ h), le plâtre et la brique de Calcium-silicate sèchent rapidement. La deuxième période de séchage (4 h $< t <$ 40 h) est caractérisée par le séchage totale de la couche de plâtre tandis que la teneur en eau dans la couche de calcium-silicate diminue légèrement. La brique continue à sécher dans la dernière période ($t >$ 40 h, voir la figure 4.52). L'origine de ce comportement est l'existence de plusieurs familles de pores dans la microstructure de la brique de calcium-silicate (cf. figure 4.40). Dans ce matériau, la taille des pores peut être égale ou plus petite que celle de la couche de plâtre. En conséquence, c'est l'eau dans les grands pores de ces deux matériaux qui disparaît lors des premières heures de séchage. Les petits pores de la brique ne commencent à sécher qu'une fois les grands pores complètement secs.

La figure 4.54 représente les profils de teneur en eau obtenus à différentes échéances de séchage d'un système de plâtre/brique de calcium-silicate initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L^{-1}. L'évolution de la quantité totale d'eau dans le plâtre et la brique de calcium-silicate au cours de séchage est montrée dans la figure 4.55. Les résultats de cette modélisation ont été comparés avec succès avec des mesures expérimentales obtenues par RMN [198]. Conformément aux explications de la section précédente, le sel ralentit le séchage par rapport au cas de l'éprouvette saturé avec l'eau pure (cf. figure 4.52).

Les figures 4.56 et 4.58 représentent les profils de concentration en chlorures de la solution interstitielle et de la quantité du sel cristallisé. Premièrement, les sels dans la brique sont transportés dans le plâtre par advection, où ils s'accumulent et se cristallisent à la surface du plâtre. Après d'environ 150 h de séchage, la concentration en ions dans la solution interstitielle du plâtre augmente rapidement grâce à l'évaporation de la vapeur d'eau (cf. figure 4.57). Cependant, l'advection est toujours dominante. Les ions dans la solution plus concentrée du plâtre ne peuvent pas retourner vers la brique. Après 200 h de séchage, le sel a cristallisé partout dans le plâtre (cf. figure 4.58) alors que

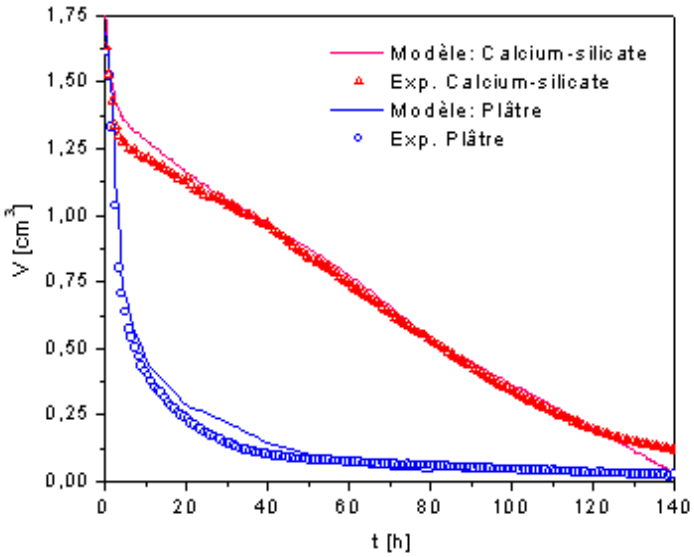


Figure 4.53: *Volume total de l'eau présente dans le système de plâtre/brique de calcium-silicateau cours du temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par l'eau pure.*

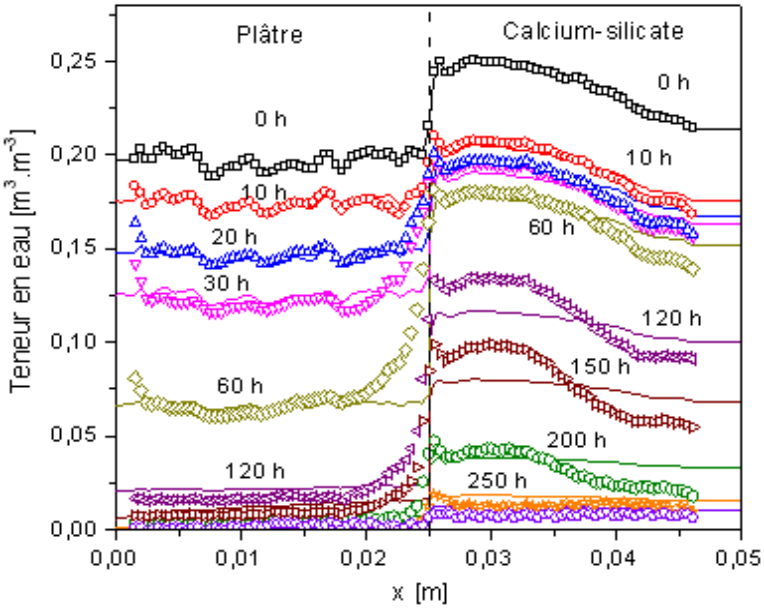


Figure 4.54: *Profils de teneur en eau prédits (lignes continues) et mesurés (symboles) dans le système de plâtre/brique de calcium-silicate à quelques temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L*$^{-1}$.

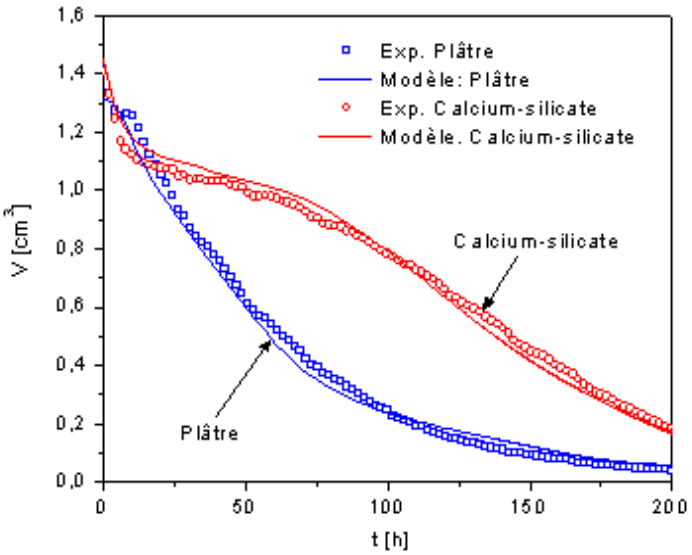


Figure 4.55: *Volume total de l'eau présente dans le système de plâtre/brique de calcium-silicate au cours du temps de séchage. L'échantillon est initialement saturé par une solution saline de 4 mol.L*$^{-1}$.

la concentration en ions dans la brique n'atteint pas encore la solubilité du sel. L'évolution de la concentration en ions de la solution interstitielle est principalement due à l'évaporation d'eau (cf. figure 4.57). Il est légitime de constater qu'il n'y a pas de discontinuité dans les profils de concentration en ions comme dans le cas précédent (cf. figures 4.48 et 4.56). Ceci peut être expliqué par le fait que, le plâtre, en séchant rapidement, a facilité la diffusion de la vapeur d'eau. Cette dernière ne s'est pas condensé à l'interface comme dans le système plâtre/brique de Bentheimer (cf. figure 4.57).

La distribution des sels dans l'éprouvette après le séchage prédite par le modèle est ensuite comparée avec celle mesurée expérimentalement (cf. figure 4.59). Les résultats numériques montrent que les sels se trouvent principalement dans le plâtre alors que les mesures expérimentales ont remarqué une répartition presque uniforme de la cristallisation des sels dans l'éprouvette. Ce désaccord entre théorie et expérience n'a pas reçu d'explication pour le moment.

4.8 Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre a permis de valider une modélisation des phénomènes de transport et de cristallisation du sel dans un milieu poreux. Pour ce faire, il a été nécessaire de bien quantifier l'effet des ions sur l'équilibre liquide-vapeur à travers une modélisation pertinente de l'activité de l'eau. Ce modèle suffit à bien représenter les isothermes de sorption du matériau. Le phénomène de colmatage des pores dû à la cristallisation des sels ainsi que son influence sur les propriétés de transport du matériau ont été considérés. Les simulations ont bien montré que la présence des ions a une influence significative sur la cinétique de séchage dans les milieux poreux. Pour les matériaux cimentaires, l'effet des ions sur l'équilibre liquide-vapeur a le rôle le plus important dans la prédiction de l'état hydrique du milieu. Pour les matériaux de construction, celle-ci peut être affectée par tous les effets tels que : influence des ions sur l'équilibre liquide-vapeur, colmatage des pores dû à la cristallisation du sel et variation de la viscosité du fluide interstitielle en fonction

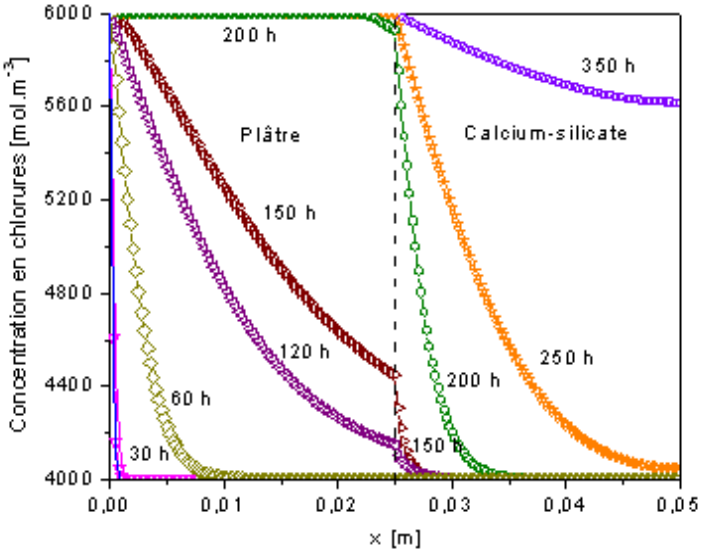


Figure 4.56: *Système de plâtre/Calcium-silicate. Profils numériques de concentration en chlorure dans la solution interstitielle, à quelques temps de séchage.*

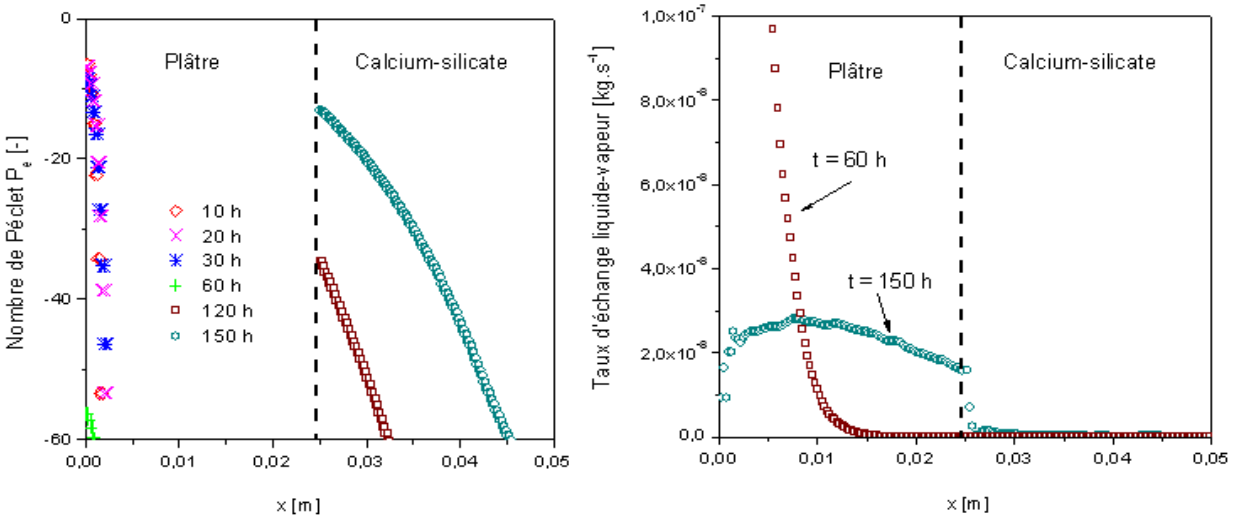


Figure 4.57: *Système de plâtre/brique de calcium-slicate. a) Distrubution du nombre de Péclet relatif à l'ion chlore ; b) Evolution du taux d'échange liquide-vapeur.*

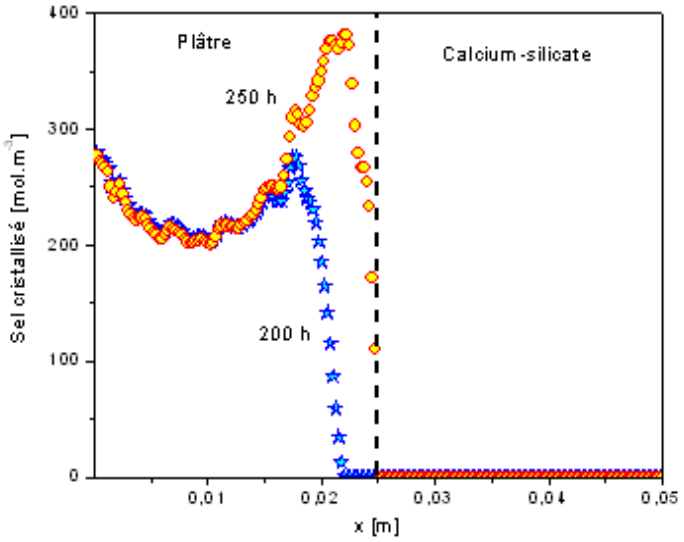


Figure 4.58: *Quantité du sel NaCl cristallisé, prédite par le modèle numérique dans le système de plâtre/brique de calcium-slicate après 200 h et 250 h de séchage.*

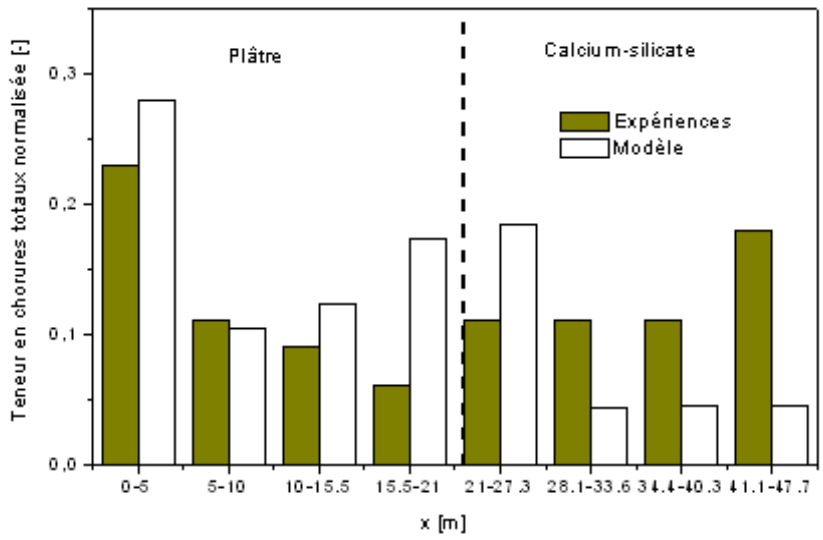


Figure 4.59: *Quantité d'ions chlorures dans 8 tranches de plâtre/brique de calcium-slicate calculée par le modèle et mesurée par l'analyse chimique.*

de la concentration en ions.

Le modèle proposé a été validé par les résultats des essais de séchage sur des échantillons de matériau de construction saturés par une solution saline ou par l'eau pure. De plus, le modèle a permis de mettre en évidence le phénomène de la cristallisation du sel à l'interface des deux matériaux du côté le plus poreux (plâtre/brique Bentheimer).

Il convient de noter qu'une extension du modèle en prenant compte des interactions physico-chimiques entre les ions chlorures avec la matrice cimentaire est nécessaire pour prédire la pénétration des ions chlorures dans le béton non saturé. Une description convenable des conditions aux limites est aussi indispensable afin de modéliser les effets des cycles séchage/humidification qui interviennent *in situ* sur la pénétration des ions chlorures dans des ouvrages non immergés. Ces études feront l'objet du chapitre suivant.

Chapitre 5

Modélisations du transfert des chlorures dans le béton non saturé

Sommaire

5.1 Introduction 168
5.2 Interactions ions-matrice dans un milieu cimentaire non saturé 170
5.3 Influence de la présence du sel sur la cinétique de séchage d'une pâte de ciment 171
5.3.1 Propriétés des matériaux d'étude 172
5.3.2 Influence des ions chlorure sur la mesure de la teneur en eau par gamma-densimétrie 173
5.3.3 Confrontation des simulations numériques avec les résultats expérimentaux 180
5.4 Pénétration des ions chlorures dans les bétons partiellement saturés en eau 187
5.5 Simulation des essais en "wick action" 192
5.6 Influence du cycle d'humidification-séchage sur la vitesse de pénétration des ions chlorure dans le béton 198
5.7 Conclusion 202

5.1 Introduction

Aujourd'hui, les recherches sur la durabilité du béton doivent avoir, pour objectifs, la compréhension, la description et la modélisation, à des fins prédictives, des effets combinés des processus de transport liés à l'humidité, aux chlorures, et ainsi qu'à la carbonatation. Chacune de ces étapes est nécessaire non seulement pour estimer de façon plus rigoureuse la durée de vie d'un ouvrage donné, mais aussi pour améliorer les méthodes de formulation des bétons.

En outre, les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion, dans de nombreux matériaux à base de ciment, sont maintenant relativement bien connues dans des conditions de saturation hydrique. D'autre part, des progrès notables ont été réalisés sur la connaissance des propriétés d'équilibre hydrique, du comportement hygroscopique et des transferts d'humidité (liquide ou vapeur) dans les matériaux à base de ciment. Par exemple, les isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau ont été quantifiées expérimentalement et analysées sur différents bétons et pâtes de ciment durcis. Il en est de même pour la diffusivité hydrique de ces matériaux, qui a été déterminée dans toute la gamme des humidités relatives. Par conséquent, la modélisation de la pénétration des chlorures en conditions insaturées semble désormais envisageable.

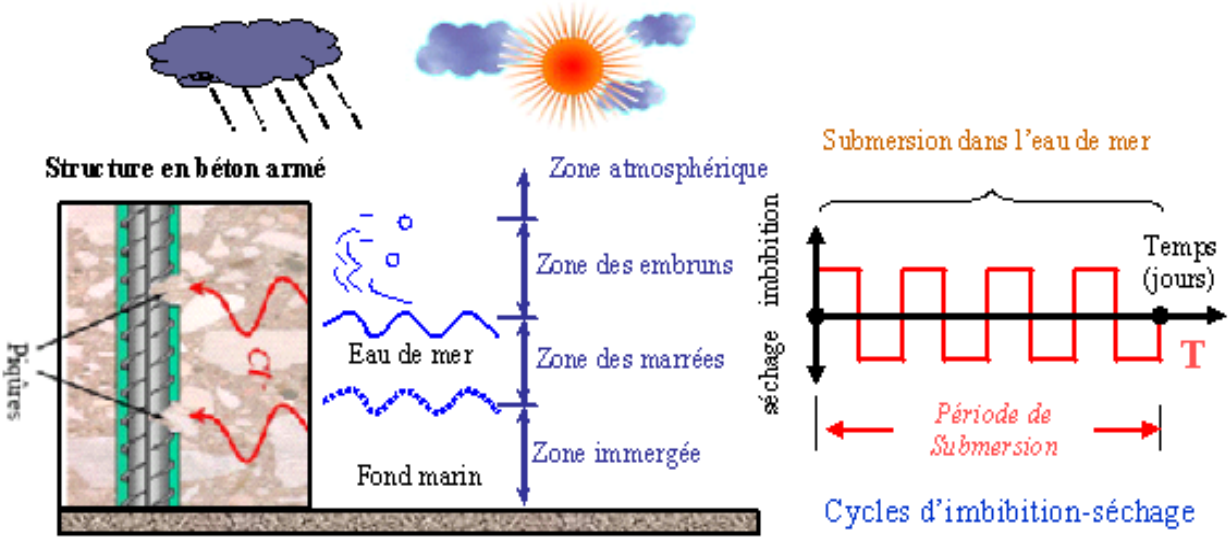


Figure 5.1: *Sollicitation d'un ouvrage en milieu marin.*

La pénétration des chlorures dans le béton dans des conditions *in situ* (*i.e.* ouvrages exposées aux marées, embruns et sels de déverglaçage) est généralement un processus combiné de diffusion et d'advection. En effet, les chlorures peuvent être transportés vers la surface par advection lors du séchage des surfaces du béton. Ils s'y accumulent à cause de l'évaporation de l'eau. En outre, les cycles d'imbibition/séchage peuvent amplifier la vitesse de corrosion des armatures. D'une part, ils peuvent provoquer une augmentation de la concentration en ions chlorures par évaporation de l'eau pendant la phase de séchage. D'autre part, lorsque le seuil de chlorure est atteint au niveau des armatures, le séchage du béton facilite la disponibilité de l'oxygène exigée pour la corrosion des aciers. Afin de mieux comprendre les phénomènes qui entrent en jeu, nous allons prendre un exemple concret avec un ouvrage situé en milieu marin (cf. figure 5.1). On peut distinguer trois parties différentes dans cet ouvrage. A ces différents types de conditions d'environnement, correspondent différents processus de transfert :

- une partie totalement immergée : l'ouvrage est saturé en eau en permanence. Les ions chlorures vont se propager à travers le matériau seulement à cause d'un gradient de concentration en ions chlorures.
- une partie immergée cycliquement grâce aux marées : le phénomène de transfert des ions chlorures est plus complexe. Dans le cas de la marée montante, le matériau est imbibé. Le mouvement des ions chlorures se décompose en deux parties : diffusion due au gradient de concentration en ions chlorures et advection due au mouvement de la phase liquide. Dans le cas du séchage (marée descendante), le problème est encore plus complexe. En effet, les ions se déplacent par diffusion ou par advection seulement si la phase liquide est continue. Or dans le cas du séchage, le mouvement de l'eau se fait d'abord sous la forme liquide, puis à une certaine teneur en eau, la phase liquide n'est plus continue et le transfert se fait sous forme vapeur.
- une partie exposée aux embruns : dans cette zone, le matériau adsorbe l'humidité par condensation capillaire et par capillarité. Le sel présent dans le matériau vient de la zone exposée aux marées. Il s'est propagé par diffusion et advection.

La modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux à base de ciment a été présentée dans le chapitre 3 dans le cas des milieux saturés en permanence. Les deux derniers cas ont été abordé théoriquement dans le chapitre 4. Disposant d'un code numérique permettant de décrire les transferts hydriques et ioniques dans les matériaux, nous montrons sa capacité à

reproduire diverses expériences de transferts simultanés de l'eau et des ions. Nous nous attachons, dans ce chapitre, à analyser un transport couplé d'humidité et d'ions chlorures dans béton. Il s'agit de simuler un certain nombre d'essais expérimentaux qui caractérisent spécifiquement le couplage entre les transferts ioniques et hydrique dans les bétons non saturés. Une confrontation des données de sortie du modèle avec les résultats expérimentaux permet d'examiner l'efficacité prédictive du modèle. On réalise dans un premier temps des simulations numériques des essais de séchage d'une pâte de ciment contenant initialement des sels dans la solution interstitielle, le but étant d'appréhender les effets du sel sur le processus de séchage. Dans un second temps, pour comprendre certains points obscurs du mécanisme de pénétration des ions chlorures dans les béton non saturés sous les effets de sorption capillaire et de diffusion, des essais d'imbibition ont été effectués. Ensuite, les simulations des essais en *wick action* sont également présentées. Nous terminons ce chapitre par une étude des influences des cycles d'imbibition-séchage sur la pénétration des ions chlorures dans le béton.

Il convient de noter que l'étude des transferts hydriques dans les bétons suscite depuis longtemps de nombreux travaux. Les domaines d'applications concernés par ce sujet dépassent en effet très largement le cadre des matériaux touchés par l'étude des transferts hydriques et plus particulièrement leurs couplages avec les effets mécaniques. Peu de travaux se sont attachés à modéliser le transport couplé des ions chlorures et de l'eau dans les milieux poreux non saturés. La première contribution importante à l'analyse de ce couplage est celle de Saetta *et al.* [66], Martin-Pérez [201]. Ces auteurs supposent que le mécanisme de transport de l'humidité à l'intérieur du matériau a lieu sous forme liquide et que les ions chlorures se déplacent par diffusion selon la loi de Fick et par advection avec le flux d'humidité. Les propriétés de transport du matériau sont en fonction de la teneur en eau. Nilsson [202] et Francy [15] séparent le flux d'humidité en un flux vapeur et un flux liquide. Ils considèrent que, lorsque la teneur en eau est inférieure à une teneur en eau critique, la phase liquide n'est plus continue et le flux liquide est négligé. Dans ces modèles, un seul ion chlorure est considéré et la concentration en ions chlorures de la solution interstitielle n'a aucune influence sur les propriétés de transport de l'humidité. Récemment, Marchand *et al.* [106], Johannesson [38, 152] et Wang *et al.* [203] développent des modèles plus complets qui permettent de prendre en compte l'influence de la présence des autres ions dans la solution interstitielle sur le transport des ions chlorures. Dans ces modèles, les transferts hydriques sont décrits par l'équation de Richard qui ne considère que le mouvement d'humidité sous forme liquide. Toutefois, l'influence de la présence des ions sur l'équilibre liquide-vapeur n'a pas été prise en compte [204].

5.2 Interactions ions-matrice dans un milieu cimentaire non saturé

Le souci est à ce niveau de connaître l'influence de la teneur en eau sur les interactions entre les ions chlorures avec la matrice cimentaire pour qu'on puisse estimer la capacité de fixation des ions chlorures dans un milieu non saturé. Peu d'information sont disponibles dans la littérature à ce sujet et on imagine assez mal une expérience capable de caractériser cette influence [205].

Il est naturel de penser que la capacité de fixation du matériau vis-à-vis des ions chlorures est directement liée à la surface spécifique en contact avec la solution interstitielle. Elle diminue donc avec l'humidité interne [92]. Mais toutes les conséquences de la diminution de la teneur en eau ne vont pas dans ce sens. Le matériau cimentaire contient des pores de diamètres variables, s'étendant des pores de gel (dont le diamètre est de l'ordre de nanomètres) aux pores capillaires (dont le diamètre est généralement supérieur à 10 nm) (cf. figure 2.10). Si le béton est soumis au séchage, les pores commencent à se vider graduellement en commençant par les plus gros. Ainsi, il est raisonnable de supposer que la quantité de chlorures fixés principalement dans les gels de C-S-H, dépend faiblement du degré de saturation, puisque ceux-ci constituent les pores les plus fins du béton.

En outre, il est clair que sur une grande plage d'humidité, la surface des pores est toujours baignée par une épaisseur non négligeable d'eau. De plus, les molécules d'eau dans les premières couches adsorbées sont fortement liées aux parois des pores. Il en résulte une augmentation de la densité apparente de la solution au voisinage des parois qui diminue d'autant la mobilité des ions chlorures. Pour de faibles teneurs en eau, on aura donc des chlorures piégés dans une mince pellicule d'eau, et qu'on pourra considérer comme fixés. Quoi qu'il en soit, du point de vue de la modélisation macroscopique, l'annulation du coefficient de diffusion aux ions et de la perméabilité au liquide, en dessous de 50% de taux de saturation (cf. figure 4.18), fait qu'on peut s'affranchir presque allègrement de ce problème. Effectivement, pour les fortes teneurs en eau, là où la diffusion est possible, la capacité de fixation varie peu ; et pour les faibles teneurs en eau, l'impossibilité pour les ions de migrer rend alors la distinction des ions libres ou fixés sans grand intérêt.

On se demande si les mouvements d'eau peuvent gêner la fixation des ions chlorures ? Francy [15] a mis en évidence une cinétique de fixation anormale des ions chlorures durant les expériences d'imbibition. Il remarque que la vitesse de fixation lors des expériences d'imbibition sur matériaux secs est beaucoup plus lente que lors des expériences d'immersion. La teneur en ions chlorure mesurée au voisinage de la surface est nettement inférieure à celle calculé théoriquement. Il apporte une explication à ce phénomène : la vitesse du flux liquide empêche une partie des ions de se fixer instantanément sur la paroi poreuse. En effet l'eau va beaucoup plus vite que pendant les expériences d'immersion, et certains ions destinés initialement à se fixer sont entraînés plus loin dans la structure poreuse avant que l'équilibre ne soit atteint. En fait le flux d'eau rapide les empêche d'accéder à des pores plus petits ou de trouver instantanément un site libre sur la paroi des pores. Il est très difficile de privilégier l'une ou l'autre de ces possibilités. Même si ce problème manque de réalisme, et que jamais un ouvrage réel ne sera soumis à un tel flux de liquide, l'interrogation quant à la nature physique du phénomène demeure. Par chance, comme on vient de le signaler, l'effet est moins important lorsqu'on imbibe des matériaux dont la teneur en eau est relativement importante, ce qui est le cas des ouvrages réels.

A la lumière de ces remarques, l'influence de la non-saturation du milieu sur la fixation des ions chlorures ne sera pas prise en compte dans la suite de cette étude.

5.3 Influence de la présence du sel sur la cinétique de séchage d'une pâte de ciment

Le séchage a lieu lors d'un abaissement de l'humidité relative de l'atmosphère environnant l'échantillon. Le déséquilibre initial en humidité relative entraîne la diffusion de la vapeur d'eau. Ce processus de diffusion rompt l'équilibre thermodynamique initialement présent dans le matériau et provoque ainsi une évaporation au sein du milieu poreux. La pression de la phase liquide présente alors des gradients importants entre le bord du matériau et son cœur, qui génèrent un mouvement d'eau sous forme liquide. Les ions quant à eux se déplacent par diffusion et advection avec la phase liquide. Par ailleurs, la présence des ions dans la solution interstitielle influence fortement l'équilibre liquide-vapeur de l'eau et mène à une modification de la vitesse de séchage. Ainsi, des simulations numériques du processus de séchage des matériaux cimentaires, prenant en compte l'effet du sel sur l'équilibre liquide-vapeur, sont réalisées afin de comprendre des phénomènes des transports ioniques et hydriques. Cette étude vise à prédire le comportement hydrique des bétons lorsqu'ils sont contaminés par des chlorures (sels de déverglaçage, ambiance marine, etc.). En effet, ce sujet a été traité partiellement dans le chapitre 4.7 pour des matériaux de construction.

En premier lieu, les propriétés physico-chimiques des matériaux testés (porosité, courbe de pression capillaire, etc.) sont détaillées. La perméabilité intrinsèque au liquide du matériau est considérée comme inconnue et sera déterminée en cherchant la valeur de ce paramètre qui permet, en absence de sel (pâte de ciment CO), la meilleure restitution des pertes en poids mesurées au cours des

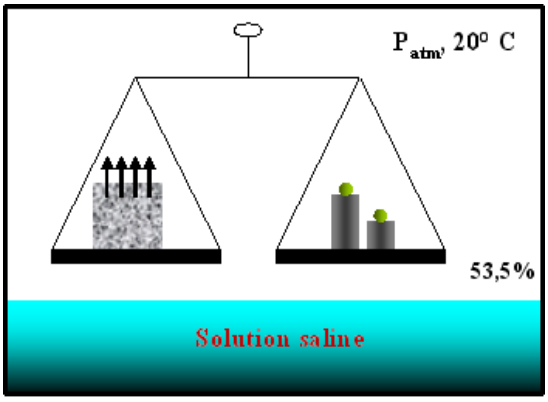


Figure 5.2: *Expérience de séchage isotherme.*

expériences de séchage. Une amélioration de la précision des profils de séchage mesurés par un banc gammamétrique en tenant compte de la variation du coefficient d'absorption en fonction de la concentration en ions dans la solution interstitielle est ensuite présentée. Les profils de teneur en eau obtenus sont enfin validés par comparaison avec les résultats numériques du modèle pour les deux pâtes de ciment CO-1,5% et CO-3% contenant initialement des sels dans la solution interstitielle.

5.3.1 Propriétés des matériaux d'étude

Cette étude se limite aux pâtes de ciment qui présentent l'avantage d'être plus homogène du fait de l'absence de granulat. Par ailleurs, un premier travail [158] sur l'autodessiccation avait montré que le comportement des pâtes de ciment, en présence ou non de chlorure de sodium, était quasiment identique à celui de bétons de microstructure analogue.

Les pâtes de ciment ont été préparées à partir de ciment CPA-CEM I dont la composition est donnée dans [6]. Le rapport E/C est de 0,35. Trois formulations ont été fabriquées :

- témoin sans NaCl, noté CO-0%,
- avec 1,5% de NaCl par rapport à la masse de ciment, notée CO-1,5%
- avec 3% de NaCl par rapport à la masse de ciment, notée CO-3%.

Le dispositif expérimental est représenté de façon simplifiée sur la figure 5.2. Des éprouvettes cylindriques de 7 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur sont placées dans une étuve. L'humidité relative au sein de cette étuve est contrôlée par une solution saline. Dans le cas présent, une humidité de 53,5% était assurée au cours de l'expérience. La température de l'expérience est constante et fixée à 20° C. Enfin, la pression au sein de l'étuve est considérée égale à la pression atmosphérique.

Les contours des éprouvettes sont protégés des transferts hydriques par du papier d'aluminium. Il est alors supposé que les transferts de masse ne s'effectuent que dans la direction de l'axe de l'éprouvette (*i.e.* le séchage est unidirectionnel). Des pesées ainsi que des mesures de gammadensimétrie ont été réalisées à différents temps afin de caractériser l'état hydrique des matériaux à ces instants. Ces données sont utilisées par la suite comme points de comparaison avec la modélisation.

Après leur fabrication, les éprouvettes sont enfermées dans des dessiccateurs étanches pendant un an. A l'issue de cette période, la réaction d'hydratation est terminée et le matériau a atteint un équilibre hydrique. L'humidité relative au sein du matériau est alors uniforme, et sa valeur (notée h_r^i) est mesurée au moyen d'un capteur hygrométrique [206]. En effet, la valeur de l'humidité relative interne d'une éprouvette dépend en particulier de la teneur en sel dans la solution interstitielle. Les valeurs initiales de l'humidité relative et de la masse de chacun des matériaux testés sont regroupées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1: *Humidité relative interne et masse de chaque matériau au début des expériences*

Matériaux	CO-0%	CO-1,5%	CO-3%
Humidité relative interne [%]	90	80	75
Masse [kg]	0,796	0,789	0,797

Tableau 5.2: *Concentration initale des ions dans la solution interstitielle des pâtes de ciment CO, CO-1,5% et CO-3%*

Matériaux	Concentration [mol.m^{-3}]			
	Cl^-	OH^-	Na^+	K^+
CO-0%	0	440	123	317
CO-1,5%	856	468	986	338
CO-3%	1685	456	1812	329

Le deuxième type de condition initiale porte sur la concentration en ions dans la solution interstitielle au départ du séchage. Cette dernière est supposée uniforme dans les matériaux et a été déterminée par analyse chimique [206] (cf. tableau 5.2).

Le coefficient de diffusion est estimée autour de $3,8 \times 10^{-12}$ [m^2.s^{-1}] qui est la valeur que mesure Caré *et al.* [207] en utilisant un essai de diffusion en régime permanent. La courbe de pression capillaire-degré de saturation est déterminée à partir de l'isotherme de désorption mesurée par Baroghel-Bouny [6] (cf. figure 4.13).

La porosité ϕ du matériau et la teneur des phases solides peut être estimées à partir du modèle d'hydratation présenté dans la section 2.3.1.

Le tableau 5.3 récapitule pour la pâte CO les données physico-chimiques servant de données d'entrée aux simulations numériques des essais de séchage.

Il est nécessaire de rappeler que les conditions aux limites imposées aux surfaces planes de l'éprouvette sont une humidité relative $h_r = 53,5\%$ et le flux nul en ions.

5.3.2 Influence des ions chlorure sur la mesure de la teneur en eau par gammadensimétrie

La gammadensimétrie est une méthode d'essai non destructive, utilisée couramment pour contrôler la densité de matériaux de génie civil. La mesure de la masse volumique par gammadensimétrie est fondée sur l'absorption des rayons gamma γ issus d'une source radioactive (cf. figure 5.3). Cette absorption suit la loi de Lambert :

$$N = N_o \exp\left(-\mu\rho d\right) \tag{5.1}$$

où N_o est le nombre de photons incidents dans l'air et N le nombre de photons ayant traversé l'éprouvette d'épaisseur d [cm] et de masse volumique ρ [g.cm^{-3}], et où μ [cm^2.g^{-1}] est le coefficient d'absorption massique.

Connaissant μ et d et mesurant N et N_o par gammamétrie, il est possible d'obtenir la masse volumique du matériau ρ d'une tranche de l'éprouvette :

Tableau 5.3: *Caractéristiques physico-chimiques de la pâte de ciment CO*

Donnée d'entrée	**CO**
ϕ [%]	29,36
k_l [m^2]	$7{,}5 \times 10^{-22}$
D_{Cl^-} [$m^2.s^{-1}$]	$3{,}8 \times 10^{-12}$
λ [-]	6,0
Courbe $p_c(S_l)$:	
a [MPa]	3,755
n [-]	1,86
C-S-H [$mol.m^{-3}$]	2430
C_3A [$mol.m^{-3}$]	36,3

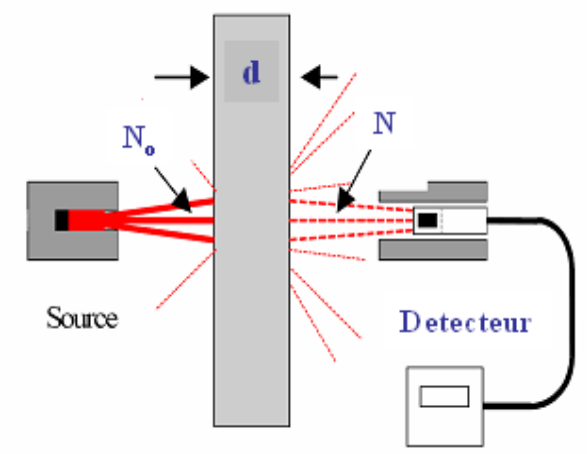


Figure 5.3: *Schéma du dispositif de gammadensimétrie*

$$\rho = \frac{1}{\mu d} \ln\left(\frac{N_o}{N}\right) \tag{5.2}$$

Cependant, le coefficient d'absorption massique du matériau dépend de la composition chimique du matériau, la teneur en eau et ainsi que la concentration en ions de la solution interstitielle. En effet, si le milieu adsorbant est un matériau hétérogène, comme c'est le cas pour un milieu poreux humide, la loi d'absorption (5.1) peut être généralisée. La méthode de calcul est schématisée sur la figure 5.4. L'absorption du rayonnement γ à travers le matériau saturé d'eau se décompose alors en négligeant l'absorption du faisceau par l'air, comme suit :

$$\ln\left(\frac{N_o^{sat}}{N^{sat}}\right) = \left[\rho_s \mu_s \left(1-\phi\right) + \rho_w \mu_w \phi\right] d \tag{5.3}$$

avec μ_s et μ_w les coefficients d'absorption massique du solide et de l'eau ($\mu_w = 0,0857$ cm^2.g^{-1} et μ_s est déterminé à partir de l'analyse chimique des constituants). Mais on peut calculer le taux de saturation en s'affranchissant du calcul du coefficient d'absorption massique de la phase solide.

L'absorption du rayonnement γ à travers le matériau séché à 105° C est :

$$\ln\left(\frac{N_o^{\text{sec}}}{N^{\text{sec}}}\right) = \rho_s \mu_s \left(1-\phi\right) d \tag{5.4}$$

Pour une éprouvette non saturé contenant des ions dans la solution interstitielle on a :

$$\ln\left(\frac{N_o}{N}\right) = \left[\rho_s \mu_s \left(1-\phi\right) + \rho_l \mu_l \phi S_l\right] d \tag{5.5}$$

Dans l'équation (5.5), on a négligé l'influence des chlorures, fixées chimiquement et physiquement sur matrice solide, sur la capacité d'absorption des photons à cause de la faible valeur de leur fraction massique.

En regroupant les équations (5.3), (5.4) et (5.5), on obtient :

$$S_l = \frac{\rho_w \mu_w}{\rho_l \mu_l} \frac{\ln\left(\frac{N_o}{N}\frac{N^{\text{sec}}}{N_o^{\text{sec}}}\right)}{\ln\left(\frac{N_o^{sat}}{N^{sat}}\frac{N^{\text{sec}}}{N_o^{\text{sec}}}\right)} \tag{5.6}$$

Dans le cas où la solution interstitielle est l'eau pure ou diluée (*i.e.* $\rho_l \mu_l \approx \rho_w \mu_w$), le taux de saturation est donné par :

$$S_l = \frac{\ln\left(\frac{N_o}{N}\frac{N^{\text{sec}}}{N_o^{\text{sec}}}\right)}{\ln\left(\frac{N_o^{sat}}{N^{sat}}\frac{N^{\text{sec}}}{N_o^{\text{sec}}}\right)} \tag{5.7}$$

Dans le cas d'un matériau humide dont la solution interstitielle contient des sels hautement solubles tels que chlorure sodium, ceux-ci modifient significativement les valeurs de ρ_l et μ_l. En effet, ils dépendent tous deux de la concentration en ions de la solution interstitielle. Le problème devient alors complexe pour déterminer exactement le profil du taux de saturation car il y aurait nécessité de connaître en chaque endroit la concentration en ions de la solution interstitielle.

Le coefficient d'absorption massique de la solution aqueuse (supposée homogène) est calculé à partir de sa composition chimique de la manière suivante :

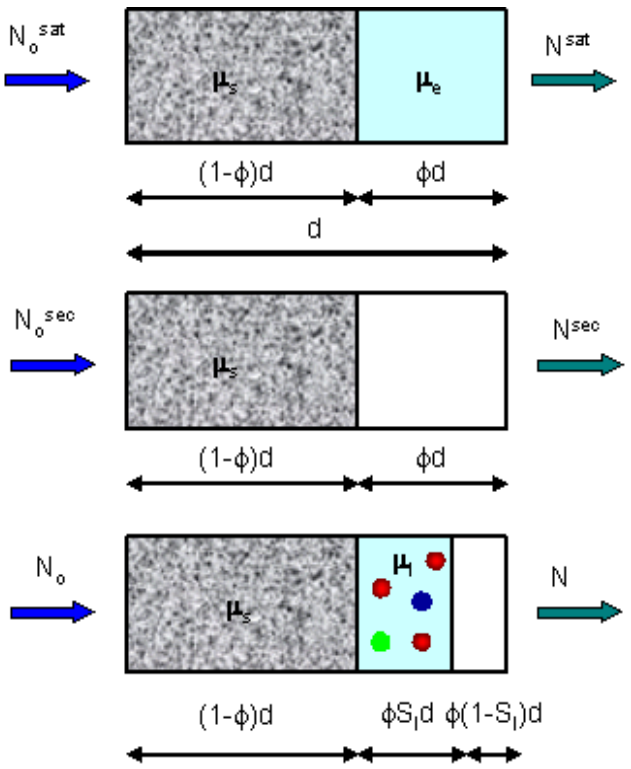


Figure 5.4: *Schéma explicatif du calcul du taux de saturation S_l.*

Tableau 5.4: *Coefficients d'adsorption des espèces chimiques dans la solution interstitielle*

Espèces	$\mathbf{H_2O}$	$\mathbf{Na^+}$	$\mathbf{K^+}$	$\mathbf{Cl^-}$	$\mathbf{OH^-}$	$\mathbf{H^+}$
Cs^{137}	0,0857	0,074	0,0761	0,075	0,082	0,154
Am^{241}	0,2059	0,227	0,5678	0,044	0,199	0,326

$$\rho_l \mu_l = \sum_i \rho_i \mu_i = M_w c_w \mu_w + \sum_{i \neq w} M_i c_i \mu_i \neq \rho_w \mu_w \tag{5.8}$$

où μ_i, ρ_i, c_i et M_i est le coefficient d'absorption massique, masse volumique et concentration, masse molaire de l'espèce chimique i. μ_i ne dépend que de l'énergie du photon émis (i.e. la source radioactive). Sa valeur peut être trouvée dans la ref. [208] et reporté dans le tableau 5.4.

La figure 5.5 représente l'évolution des valeurs du coefficient $\rho_l \mu_l$ normalisées en fonction de la concentration en NaCl de la solution. Les valeurs sont calculées par l'équation (5.8) en utilisant les valeurs de μ_i indiquées dans le tableau 5.4. La confrontation aux résultats expérimentaux tirés de la littérature [30, 209] est satisfaisante (cf. figure 5.5).

Le coefficient $\rho_l \mu_l$ de la solution interstitielle est d'autant plus grand (par rapport à celui de l'eau pure), que la concentration en ions est importante. La variation de la concentration en ions modifie de manière significative le coefficient global d'absorption de la solution de la solution interstitielle. Pour obtenir une mesure précise du profil de degré de saturation, il n'est donc plus souhaitable d'utiliser $\rho_l \mu_l$ constant : il convient de recalculer le coefficient d'absorption modifié à chaque échéance de mesure et pour chaque hauteur d'auscultation. En effet, comme un séchage unidirectionnel est

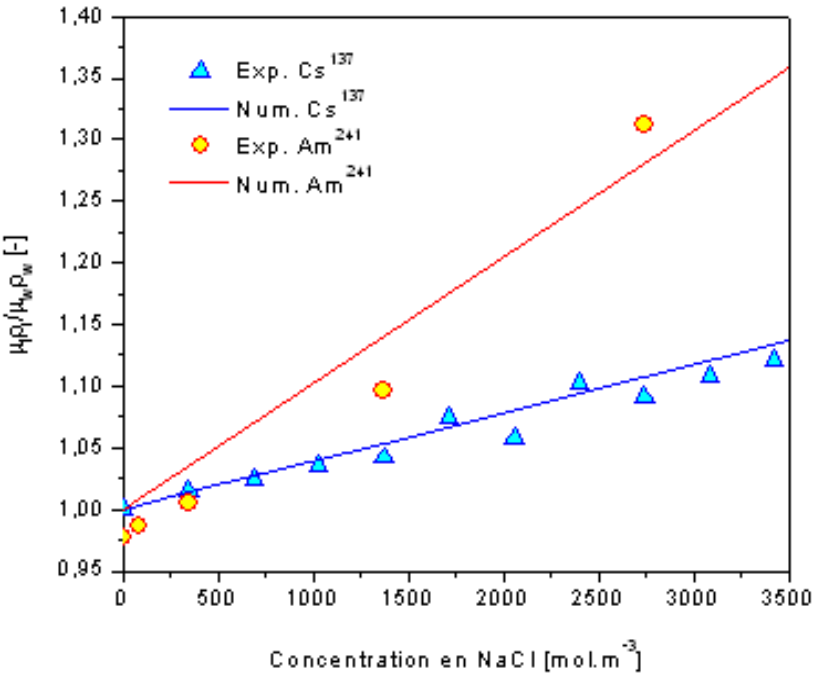


Figure 5.5: *Evolution de $\mu_l\rho_l$ en fonction de la concentration en NaCl de la solution.*

assuré par du papier d'aluminium adhésif sur le pourtour des éprouvettes cylindriques, la concentration en ions est plus importante près des surfaces exposées au séchage (cf. figure 5.15) et la correction sur $\rho_l\mu_l$ est donc plus importante.

Etant donné que la détermination expérimentale de la distribution des concentrations ioniques dans la solution interstitielle au cours de séchage présente beaucoup de difficultés et faute de données pour interpréter les mesures par gammadensimétrie, nous proposons d'utiliser les profils de concentrations en ions issus de la modélisation numérique pour déduire les profils du taux de saturation à différentes échéances de séchage.

La figure 5.6 illustre l'écart entre le coefficient $\rho_l\mu_l$ de l'eau pure et celui calculé en utilisant les profils de concentration en ions de la solution interstitielle après 2 ans de séchage d'une pâte de ciment CO-3% à l'humidité relative de 50% et la formule (5.8). La différence avoisine les 5% au sein de l'éprouvette et peut dépasser les 10% près de la surface. Cette correction sur $\rho_l\mu_l$ a un impact notable sur le calcul du taux de saturation, comme l'indique la figure 5.7. Elle devient de plus en plus importante car la concentration en ions de la solution interstitielle augmente au cours de séchage.

Par contre, le calcul sur la pâte de ciment CO a montré que la quantité initiale des ions dans la solution interstitielle influence peu les résultats mesurés par gammadensimétrie. On illustre avec la figure 5.8 l'écart entre le coefficient d'absorption calculé par l'équation (5.8) en utilisant des profils de concentration en ion issus de la modélisation numérique (cf. figure 5.12) et celui de l'eau pure. On peut constater que la différence est faible : 2% d'environ près de la surface et 1% au cœur de l'éprouvette. La correction sur $\rho_l\mu_l$ n'apporte pas de modifications significatives sur les profils du taux de saturation comme l'indique la figure 5.9. Au vu de ces observations, nous pouvons utiliser les profils gammadensimétriques calculés par l'équation (5.7) dans les cas sans sel initial dans la solution interstitielle.

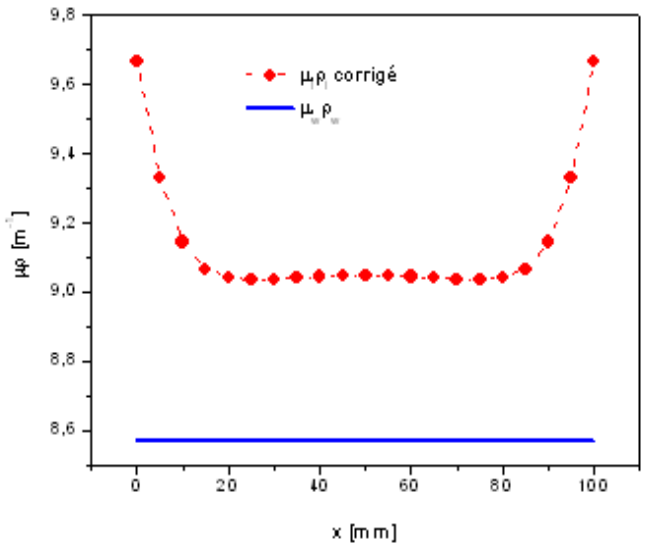


Figure 5.6: *Ecart entre le coefficient $\mu_l\rho_l$, homogène dans l'éprouvette, égale à celle pour l'eau pure et la valeur calculée en prenant en compte la présence des ions dans la solution interstitielle à l'échéance de 2 ans de séchage sur pâte de ciment CO-3%.*

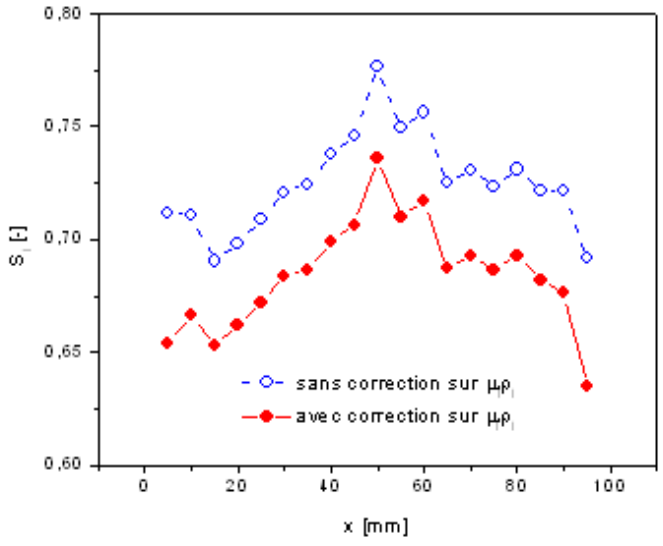


Figure 5.7: *Profil du taux de saturation mesuré après 2 ans de séchage d'une pâte de ciment CO-3% à l'humidité relative de 53,5%, avec et sans correction du coefficient d'absorption.*

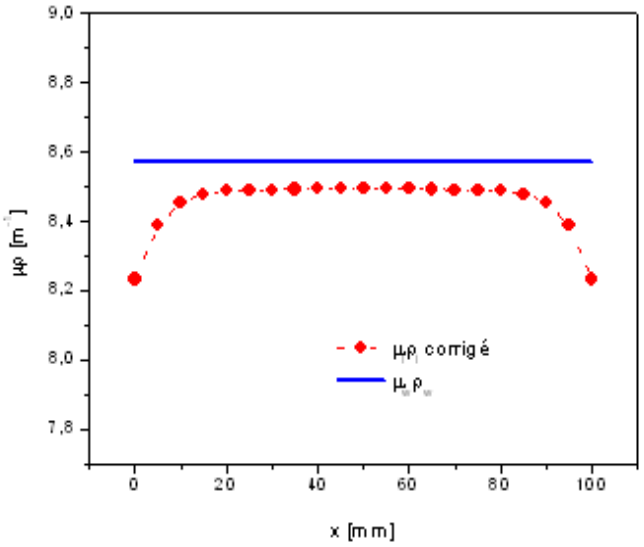


Figure 5.8: *Ecart entre le coefficient $\mu_l \rho_l$, homogène dans l'éprouvette, égale à celle pour l'eau pure et la valeur calculée en prenant en compte la présence des ions dans la solution interstitielle à l'échéance de 2 ans de séchage sur pâte de ciment CO-0%.*

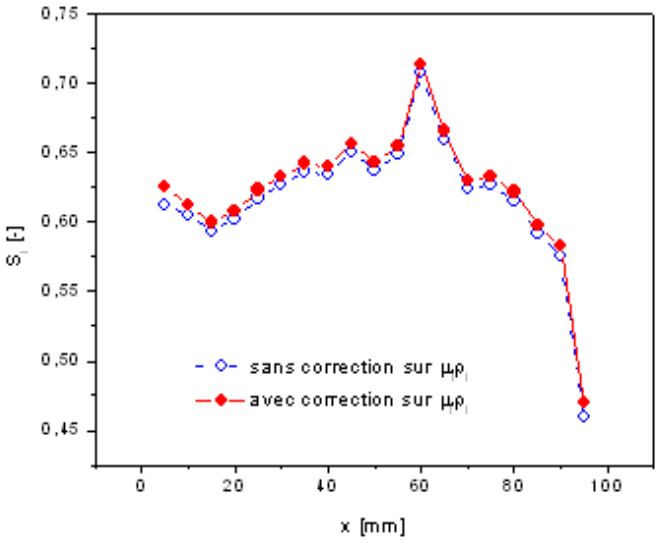


Figure 5.9: *Profil du taux de saturation mesuré après 2 ans de séchage d'une pâte de ciment CO-0% à l'humidité relative de 53,5%, avec et sans correction du coefficient d'absorption.*

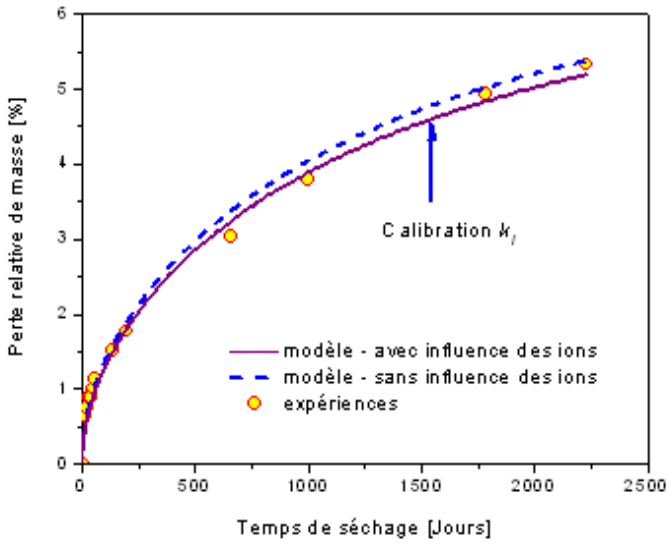


Figure 5.10: *Calibration de k_l par analyse inverse des cinétiques de perte de masse de la pâte de ciment CO-0% exposée à l'humidité relative de 53,5% [32].*

5.3.3 Confrontation des simulations numériques avec les résultats expérimentaux

En premier lieu, on tente d'identifier la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide k_l de la pâte de ciment CO qui reste la seule inconnue à ce stade de l'étude. On propose une estimation indirecte de k_l à partir d'une analyse inverse des cinétiques expérimentales de séchage. Cette identification est réalisée en cherchant la valeur de ce paramètre qui permet la meilleure restitution des pertes en poids mesurées au cours des expériences de séchage [32] à partir des pertes de masse prédites numériquement par le modèle numérique. Le résultat de la calibration est présenté sur la figure 5.10 : on trouve $k_l = 7,5 \times 10^{-22}$ m^2. Il existe un ordre de grandeur de différence entre la valeur de k_l identifiée par analyse inverse avec celle estimée par la méthode de Katz-Thompson. Ceci est cohérent avec les résultats de Baroghel-Bouny *et al.* [210]. On représente également sur la figure 5.10 la cinétique de perte de masse prédite par le modèle sans tenir en compte de la présence initiale des ions dans la solution interstitielle. On remarque que cette dernière n'a pas une influence importante sur le résultat de calibration.

On constate que le modèle proposé permet une excellente reproduction des cinétiques de perte de masse expérimentales à partir d'un seul paramètre k_l. Ce résultat, même s'il s'agit d'un calage, n'est *a priori* pas évident étant donné que pour ce matériau, les moteurs du séchage sont complexes : ils correspondent en effet non seulement au transport de l'eau liquide, mais aussi à la diffusion de vapeur d'eau et de l'eau liquide de manière non négligeable (cf. figure 5.13).

On remarque également la qualité de la simulation sur la figure 5.11 qui compare les profils de variations relatives de taux de saturation simulés et ceux mesurés par gammadensimétrie. Les résultats montrent une bonne concordance entre les expériences et la modélisation. En particulier, la modélisation retranscrit bien la forme des profils hydriques et donc les modes de transferts de l'humidité dans les matériaux.

La figure 5.12 regroupe les profils calculés de concentration des espèces chimiques dans la solution interstitielle à différentes échéances de séchage. L'évaporation de l'eau au cours du séchage justifient les augmentations de la concentration en ions dans la zone près de la surface de séchage. Ces

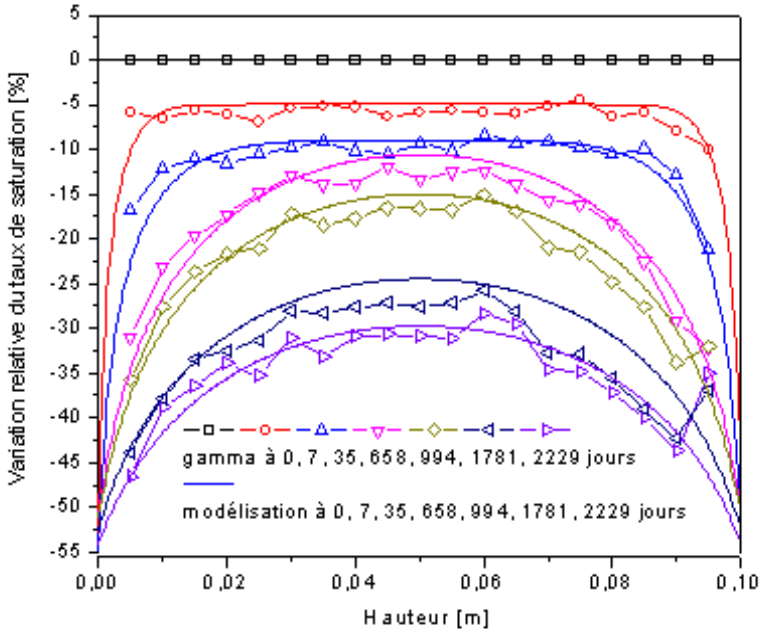


Figure 5.11: *Simulations des variations relatives du taux de saturation dans la pâte de ciment CO-0% et confrontation avec les profils gammadensimétrique [32].*

augmentations provoquent une diminution de la concentration en eau dans la solution qui est en accord avec l'équation (4.68). Cependant, la modification de la solution interstitielle ne provoque qu'une faible perturbation dans la mesure par gammadensimétrie comme l'a montré la figure 5.9.

Il est intéressant de noter que la diffusion des ions vers l'intérieur du matériau implique un flux diffusif de l'eau liquide vers la surface de séchage. Ceci est aussi un des moteurs du séchage. En outre, selon les équations (4.26) et (4.27) le flux massique total d'humidité peut se diviser en trois termes :

$$\mathbf{w}_{\text{total}} = \mathbf{w}_w + \mathbf{w}_v = \mathbf{w}_w^{\text{advectif}} + \mathbf{w}_w^{\text{diffusif}} + \mathbf{w}_v \tag{5.9}$$

L'importance du mode de transport de l'humidité pendant le séchage peut être mis en évidence à partir du rapport entre le flux massique de vapeur ($\mathbf{w}_v$) ou le flux diffusif massique de l'eau liquide ($\mathbf{w}_w^{\text{diffusif}}$) et le flux massique total d'humidité ($\mathbf{w}_{\text{total}}$). Ces rapports prédits numériquement par le modèle sont représentés sur la figure 5.13 pour la pâte de ciment CO-0% en fonction de la hauteur et à différents temps. Ces figures montrent que, d'une part, la contribution à la perte de masse par séchage du flux diffusif de l'eau liquide est faible (cf. figure 5.13 de gauche). D'autre part, le flux de diffusion de vapeur d'eau joue un rôle de plus en plus important au cours du séchage (cf. figure 5.13 de droite). Il s'avère que le transport de l'humidité en phase gazeuse est primordial.

Le paramètre k_l du matériau ayant été identifié à partir de la cinétique de séchage obtenue sur la pâte de ciment CO-0%, le modèle peut maintenant être confronté avec les données expérimentales de séchage obtenues sur les pâtes de ciment CO-1,5% et CO-3%.

Sur la figure 5.14, on présente les courbes expérimentales de perte de masse de la pâte de ciment CO contenant initialement une teneur en NaCl variable, ainsi que les cinétiques simulées. L'influence du NaCl sur le séchage est mise en évidence. En effet, la perte d'eau est d'autant plus faible que la teneur en NaCl est grande. Ce phénomène peut être expliqué à la fois par une augmentation

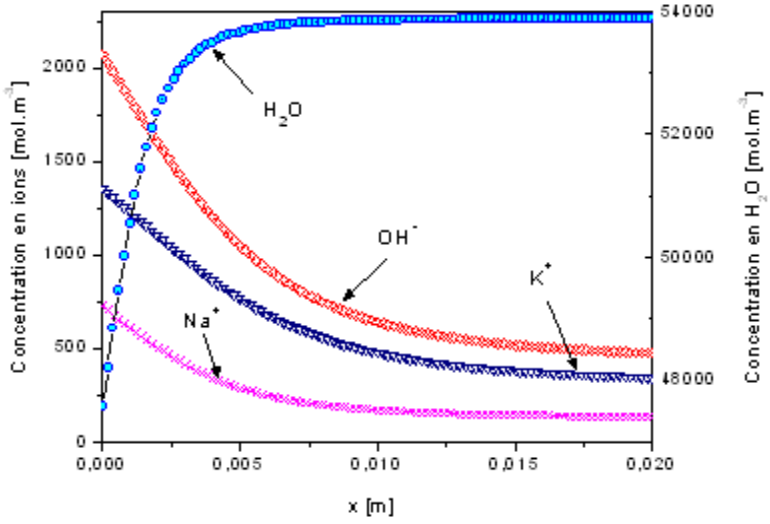


Figure 5.12: *Profils de concentration des espèces chimiques dans la solution interstitielle à différentes échéances de séchage pour la pâte de ciment CO-0%.*

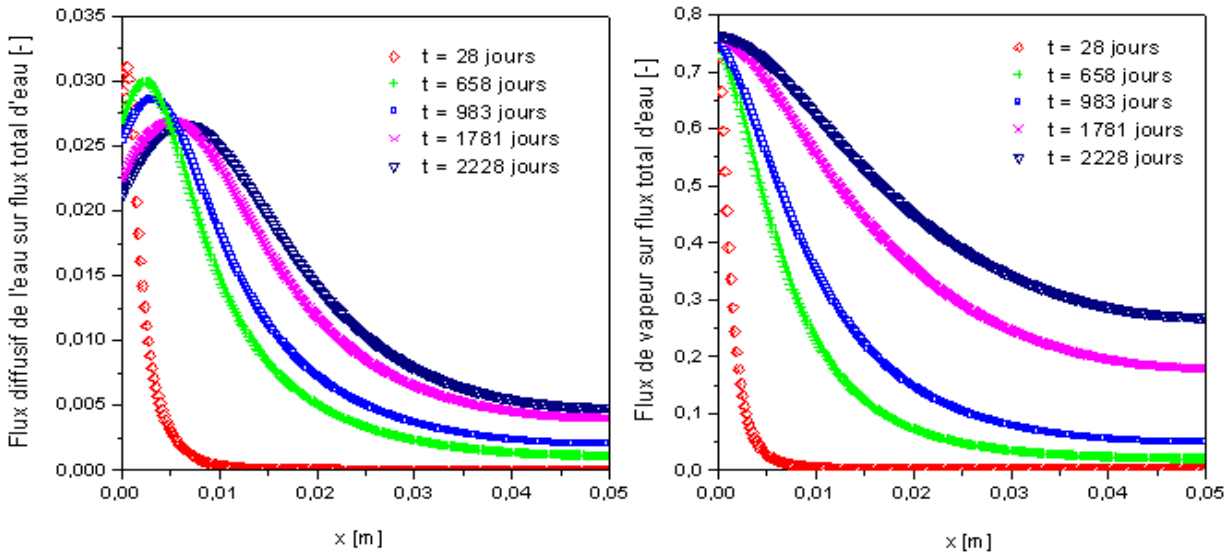


Figure 5.13: *Rapport des flux diffusifs d'eau liquide, flux de vapeur et flux d'humidité totale pour la pâte de ciment CO-0%.*

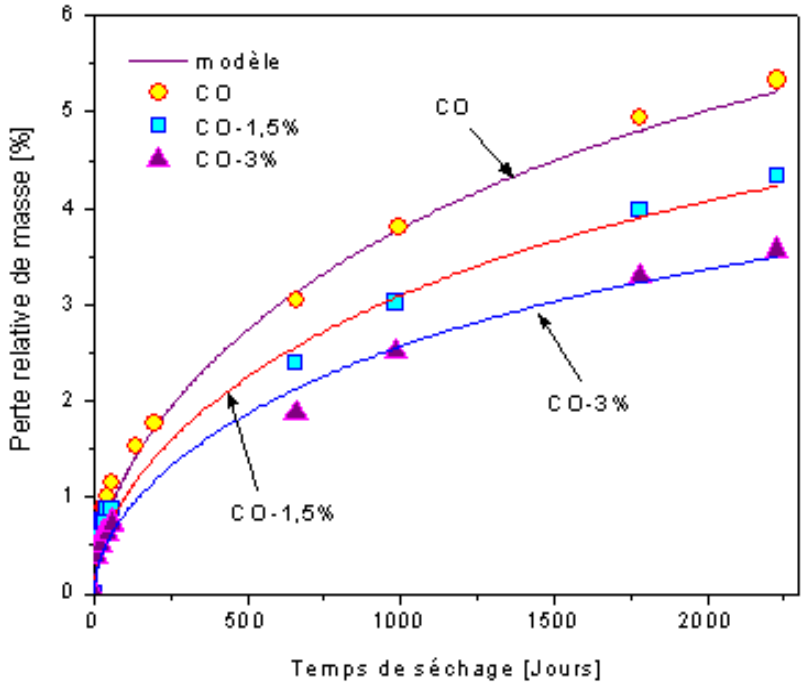


Figure 5.14: *Comparaisons des cinétiques des pertes de masse des matériaux d'étude [32] avec celles prédites par le modèle numérique.*

de la viscosité dynamique de la solution interstitielle en présence de NaCl et par la diminution de l'humidité relative interne en fonction de l'augmentation de la teneur en NaCl. De plus, lorsque la teneur en NaCl augmente, l'humidité relative initiale diminue. En conséquence, la différence entre l'humidité interne et externe, moteur du flux, est plus faible. On constate également que ces influences sont de plus en plus importante du fait que la concentration en ions de la solution interstitielle augmente au cours du séchage (cf. figure 5.15).

Il est intéressant de remarquer que la capacité du modèle à prévoir le comportement hydrique des matériaux est excellente (cf. figures 5.14, 5.19 et 5.20). En effet, seule la perméabilité au liquide est calée, les autres paramètres étant fixés par ailleurs. Malgré cela, la simulation des variations de masse et des profils hydriques s'avère très bonne, et ce sur une vaste gamme d'humidité.

La figure 5.15 regroupe les profils de concentration en chlorures dans la solution interstitielle pour différentes échéances de séchage d'éprouvettes CO-1,5% et CO-3%. On ne présente pas de validation expérimentale de ces profils compte tenu de la difficulté à mesurer les profils de concentration en ions au cours de séchage. En effet, le transfert d'ions dans le milieu non saturé est complexe car il est le résultat de la compétition entre la diffusion et l'advection. Lorsqu'un matériau humide, contenant des chlorures ou d'autres ions dans sa solution interstitielle sèche, seule l'eau pure s'évapore, les chlorures restant dans le matériau. La diffusion de vapeur d'eau implique un flux d'humidité depuis le cœur humide vers les surfaces exposées à une humidité relative de 53,5% et induit par conséquent une diminution de la teneur en eau. Ce processus peut entraîner une augmentation de la concentration en chlorures de la solution interstitielle dans la zone près la surface de séchage. Cette dernière induit quand à elle un flux d'ions chlorure des surfaces vers le cœur. Au début du séchage, l'advection est dominante ce qui provoque un déplacement des ions à la surface de séchage. Après environ 2 ans, la diffusion devient le phénomène majeur, les ions se dirigent donc vers l'intérieur impliquant une diminution de la concentration en ions à la surface (cf .figure 5.16).

En outre, il faut souligner que la concentration maximale en chlorures de la solution interstitielle

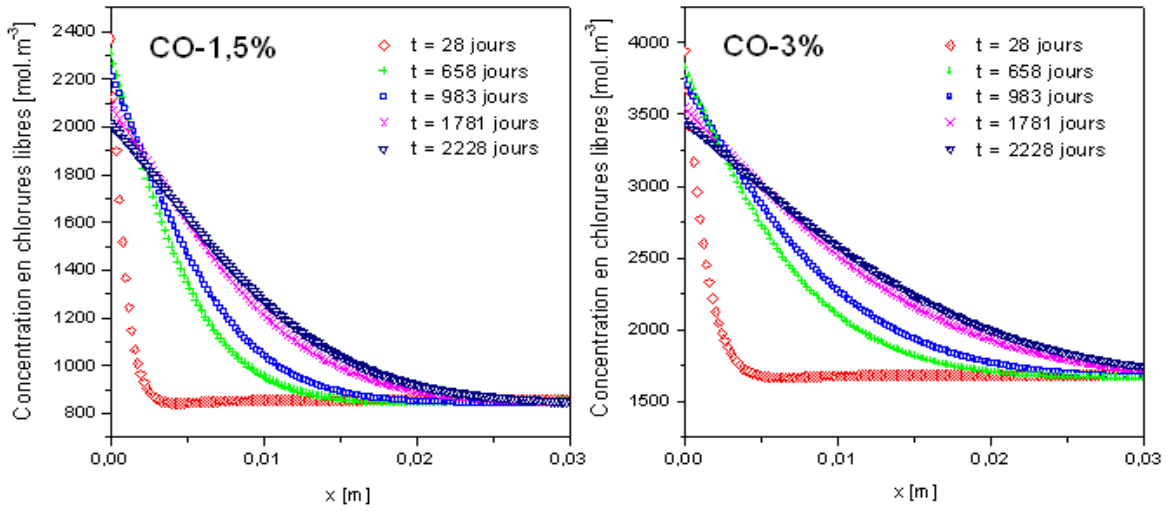


Figure 5.15: *Profils de concentration en chlorure à différentes échéances de séchage : a) CO-1,5% ; b) CO-3%.*

est environ 4000 mol.m^{-3} ce qui est plus faible que la solubilité du NaCl. La cristallisation du sel n'a donc pas eu lieu (cf. figure 5.15).

Les figures 5.17 et 5.18 représentent la comparaison entre les profils de taux de saturation prédits par le modèle et ceux mesurés expérimentalement par gammadensimétrie en utilisant un coefficient d'absorption constant. On remarque qu'apparemment le modèle sous-estime la quantité d'eau restant dans le matériau au cours du séchage. Ceci n'est pas cohérent avec les corrélations excellentes entre les cinétiques de séchage prédites numériquement et celles mesurées par pesée (cf. figure 5.14). En effet, l'utilisation d'un coefficient d'absorption constant pour la solution interstitielle a surestimé la quantité d'eau dans le matériau (cf. figure 5.7).

A la différence des figures 5.17 et 5.18, les figures 5.19 et 5.20 représentent les courbes de variation relative du taux de saturation mesurées expérimentalement en utilisant un coefficient d'absorption calculé à partir des profils de concentration en ions prédits numériquement (cf. figure 5.15). Ces courbes sont ensuite comparées avec les courbes simulées aux mêmes échéances. La corrélation est excellente et confirme la nécessité de corriger le coefficient $\rho_l \mu_l$ pour la déduction des profils de taux de saturation (cf. équation 5.6).

Au cours du séchage des matériaux d'étude, l'eau peut soit s'évaporer dans le matériau et le quitter par diffusion gazeuse, soit se déplacer par transport darcéen ou diffusif sous forme liquide jusqu'au bord où elle s'évapore ensuite au contact de l'atmosphère environnante. Afin de se rendre compte de l'importance du transfert diffusif de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse et de l'eau liquide dans la solution, les profils en fraction du flux diffusif massique de l'eau liquide et de la vapeur d'eau sur le flux massique total d'humidité sont représentés sur les figures 5.21 et 5.22 pour les pâtes de ciment CO-1,5% et CO-3%. Ces figures montrent que la contribution du flux diffusif de l'eau liquide à la perte de masse par séchage n'est pas négligeable. En effet, celle-ci avoisine les 10% dans le cas de séchage d'éprouvette CO-1,5% et peut dépasser les 20% pour la pâte de ciment CO-3%. De plus, on constate que l'effet du flux de vapeur sur la cinétique de séchage est atténué par une augmentation de la teneur initiale en NaCl. Ceci peut être expliqué par le fait que la rétention d'eau du milieu est d'autant plus forte que la teneur en sel est importante. En conséquence, à une échéance de séchage donnée, la pâte de ciment CO-3% possède un taux de saturation plus important que la pâte de ciment CO-1,5%. Autrement dit, la surface offerte à la diffusion de la vapeur d'eau dans la CO-3% est plus faible que celle dans la CO-1,5%. Ceci donne lieu à un flux diffusif de la vapeur d'eau plus

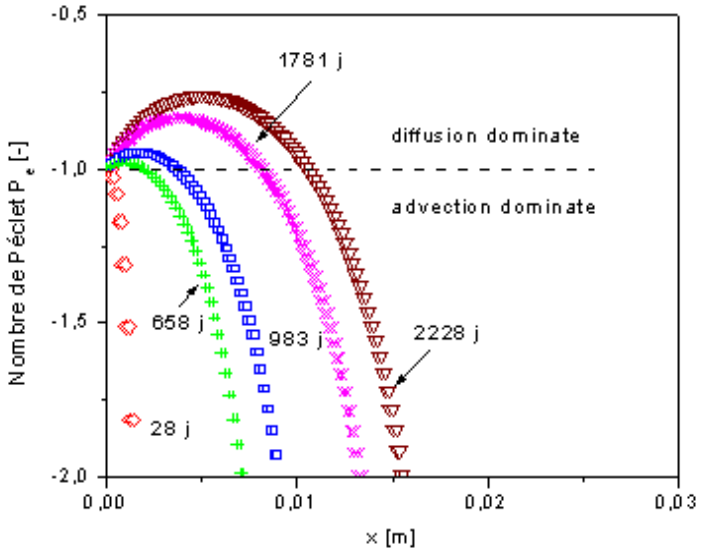


Figure 5.16: *Nombre de Péclet relatif à l'ion chlore. Séchage d'une éprouvette de pâte de ciment CO-1,5%.*

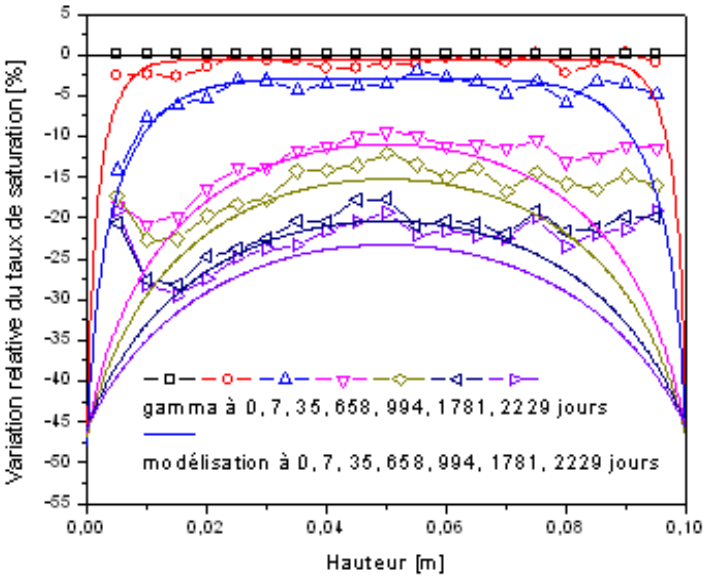


Figure 5.17: *Variation relative de taux de saturation dans la pâte de ciment CO-1,5% : résultats numérique et valeurs expériementales obtenues par gammadensimétrie [32] sans tenir en compte de la variation du coefficient d'absorption en fonction des teneurs en ions dans la solution interstitielle.*

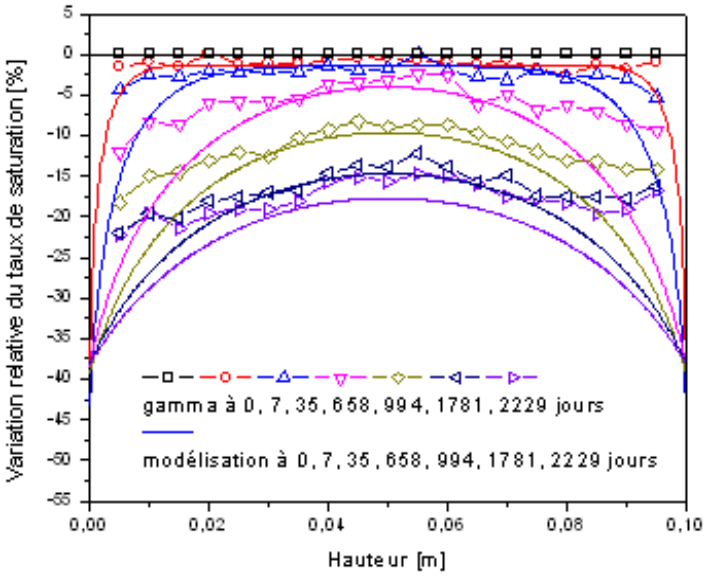


Figure 5.18: *Variation relative de taux de saturation dans la pâte de ciment CO-3% : résultats numérique et valeurs expériementales obtenues par gammadensimétrie [32] sans tenir en compte de la variation du coefficient d'absorption en fonction des teneurs en ions dans la solution interstitielle.*

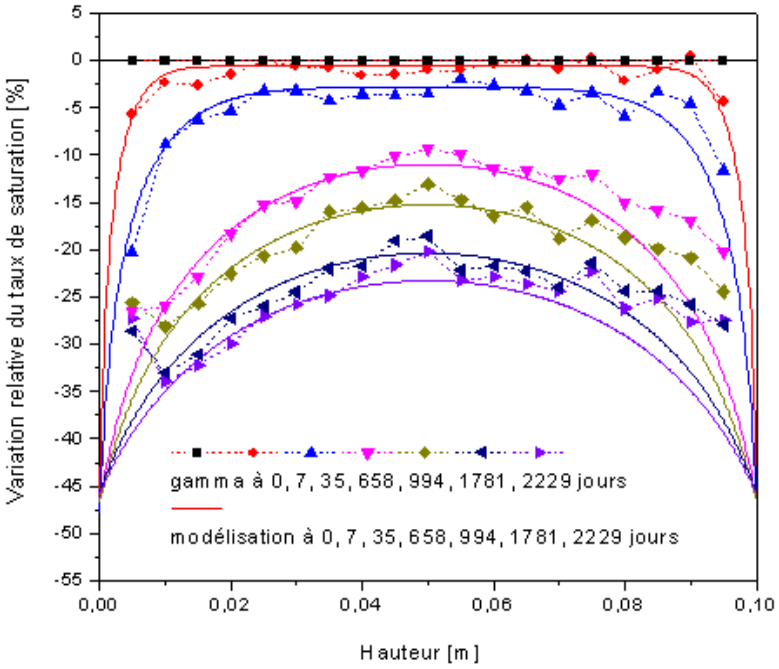


Figure 5.19: *Variation relative de taux de saturation dans la pâte de ciment CO-1,5% : résultats numérique et valeurs expériementales obtenues par gammadensimétrie [32] et les coefficients d'absorption corrigés.*

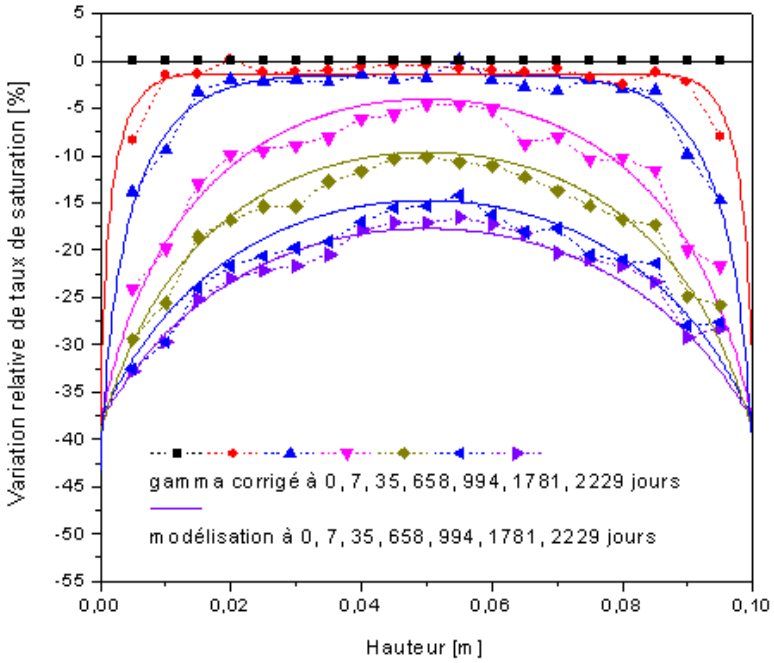


Figure 5.20: *Variation relative de taux de saturation dans la pâte de ciment CO-3% : résultats numérique et valeurs expériementales obtenues par gammadensimétrie [32] et les coefficients d'absorption corrigés.*

faible dans la pâte de ciment CO-3%. Donc le sel favorise le mode de transport en phase liquide. Là encore, ces observations mènent à la nécessité d'un traitement du couplage du transfert ionique et hydrique en vue de prédire correctement le comportement hydrique des matériaux contaminés par le sel.

Cette étude nous a permis de comprendre à la lumière des simulations numériques le comportement hydrique de pâtes de ciment en présence de chlorure de sodium.

5.4 Pénétration des ions chlorures dans les bétons partiellement saturés en eau

Toutes nos simulations ayant été conçues pour suivre simultanément les déplacements d'eau et de chlorure lors de cycles d'imbibitions-séchages nous présentons quelques premiers résultats concernant les profils en chlorures lors de sollicitations hydriques. L'imbibition est le phénomène inverse du phénomène de séchage. Le transfert hydrique est principalement dû au transport d'eau sous forme liquide.

A titre d'exemple, la simulation des essais d'imbibition capillaire rapporté par Cerny *et al.* [211] est réalisée. Des mortiers (E/C=0,5 ; S/C =3) sont préparés avec le ciment CEM I 42.5 R, dont les compositions chimiques et minéralogique sont données dans [211]. A l'issue d'une période de cure humide de 27 jours, les éprouvettes parallélépipédiques ($40 \times 40 \times 160$ mm) sont séchées dans une étuve à 20° C et 45% humidité relative jusqu'à la stabilisation de la masse. Ensuite, les surfaces latérales de ces éprouvettes ont été minutieusement enduites de résine époxy afin d'assurer autant que possible un transport monodimensionnel. L'imbibition verticale se déroule comme suit : une des extrémités de l'échantillon est placée sur un support dans une coupelle remplie d'une solution saline ($18,195$ g.L^{-1} Cl^{-}). Cet ensemble est placé dans une enceinte régulée thermiquement aux

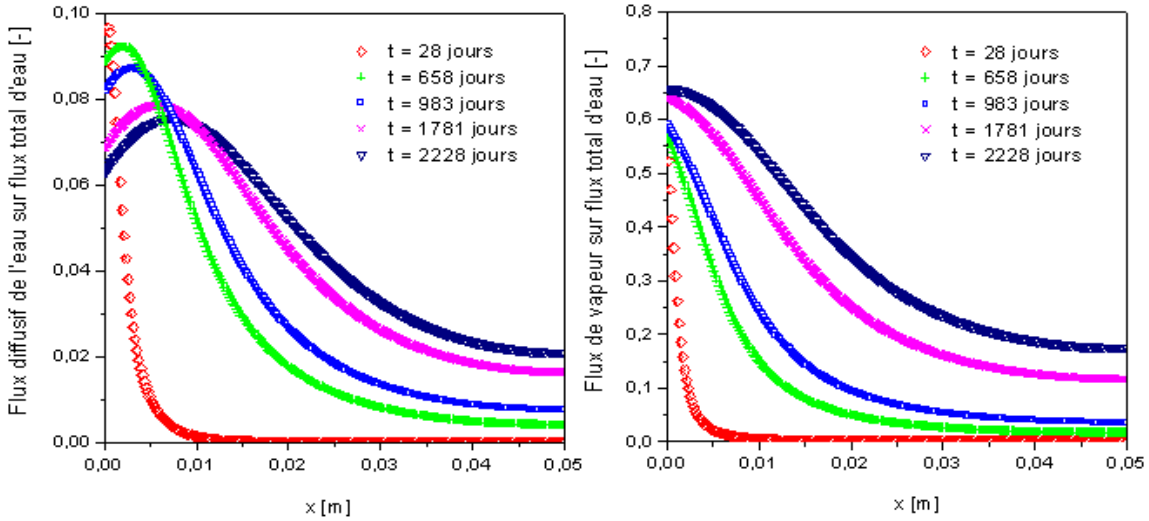


Figure 5.21: *Rapport des flux diffusifs d'eau liquide, flux de vapeur et flux d'humidité totale pour la pâte de ciment CO-1,5%.*

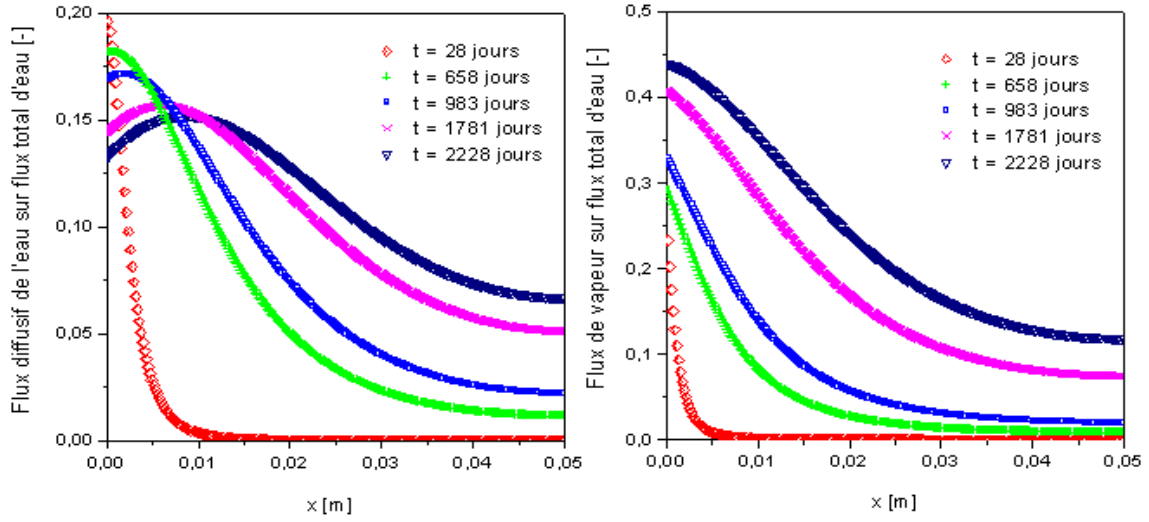


Figure 5.22: *Rapport des flux diffusifs d'eau liquide, flux de vapeur et flux d'humidité totale pour la pâte de ciment CO-3%.*

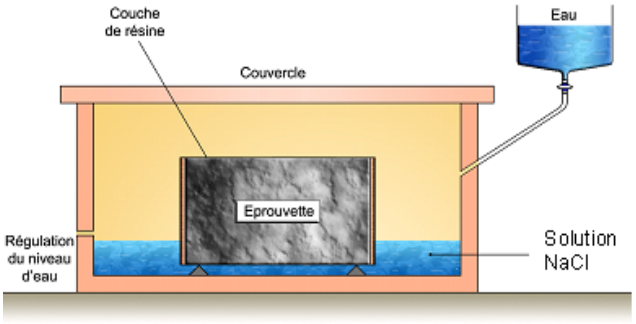


Figure 5.23: *Schéma de l'expérience d'imbibition verticale d'une éprouvette de mortier.*

conditions de l'expérience (cf. figure 5.23). La solution d'imbibition est régulièrement renouvelée afin de garder une concentration constante tout au long de l'imbibition (risque d'évaporation). Durant ces expériences l'évolution de la teneur en eau est suivie par gammadensimétrie, la teneur en chlorure est déterminée par titrage potentiométrique de solution. Il faut noter que pour pouvoir établir les profils expérimentaux en ions chlorure, on a procédé à un essai destructif sur les éprouvettes. Nous devons alors considérer que toutes les éprouvettes sont identiques.

On admet que l'état hydrique du matériau est homogène à l'issue de la phase de prétraitement (avant imbibition) correspondant à une mise à l'équilibre à HR = 45%. Les teneurs initiales en C-S-H et C_3A, la porosité du matériau ainsi que la concentration initiale en ions ont été estimées à partir du modèle d'hydratation présenté dans les sections 2.3.1 et 2.3.2. Faute de données, le coefficient de diffusion effectif de l'ion chlorure du matériau à l'état saturé est pris égale à $5,4 \times 10^{-12}$ $m^2.s^{-1}$ et sa perméabilité à l'eau liquide est estimée autour de $1,03 \times 10^{-21}$ m^2 qui est la valeur qu'indique Francy [15] pour un mortier M1N de même E/C et S/C, mais de ciment différent CEM I 52,5 PM HTS. La courbe de sorption du matériau est choisie comme étant celle de ce même mortier M1N équivalent [30]. Le tableau 5.5 regroupe les caractéristiques physico-chimiques du matériau étudié.

La figure 5.24 représente les profils calculés de taux de saturation à différentes échéances d'imbibition. Ils sont comparés avec les mesures réalisées par gammadensimétrie. La variation du coefficient d'absorption avec la concentration en ions a bien été considérée. Cependant les concentrations sont si faibles que cette variation est négligeable. Les profils simulés rejoignent assez bien les profils expérimentaux. La corrélation est parfaite après 7 jours d'imbibition.

La figure 5.25 illustre les profils de concentration en chlorures totaux calculés par le modèle au cours du temps d'imbibition. Les profils de concentration en chlorures totaux calculés après 7 jours d'imbibition coïncident très bien avec celui mesuré par titrage potentiométrique de solution. L'écart avec les résultats expérimentaux aux premières heures est attribué à l'absence de l'équilibre de fixation des chlorures. Ce phénomène, déjà évoqué auparavant (cf. section 5.2) montre qu'un jour d'imbibition serait nettement insuffisant pour atteindre l'équilibre de fixation des chlorures. En comparant des profils prédits et mesurés, on remarque, dans ces premières heures (< 24 heures), que les chlorures ne se sont pas encore fixés à la matrice solide mais qu'ils sont entraînés par le mouvement de l'eau. Ceci explique la surestimation de la quantité de chlorures près de la surface exposée et la sous-estimation de la profondeur de pénétration des ions chlorures à la première ou 24ème heure d'imbibition du modèle.

Il est intéressant de comparer de manière quantitative la profondeur de pénétration des ions chlorures et de l'eau. On constate que les ions chlorures pénètrent dans le matériau beaucoup plus lentement que l'eau (cf. figure 5.26). Le résultat obtenu est sans surprise. Il est en accord avec les

Tableau 5.5: *Donnée d'entrée du modèle pour simuler les essais d'imbibition d'une éprovette de mortier*

Donnée d'entrée	**Mortier E/C = 0,5 ; S/C =3**
ϕ [%]	17,0
k_l [m^2]	$1{,}03 \times 10^{-21}$
D_{Cl^-} [m^2.s^{-1}]	$5{,}4\times10^{-12}$
λ [-]	6,0
S_l^o [-]	HR=45% (profil homogène)
Courbe $p_c\,(S_l)$:	M1N (cf. section 4.5.1)
OH^- [mol.m^{-3}]	360
Na^+ [mol.m^{-3}]	100
K^+ [mol.m^{-3}]	260
C-S-H [mol.m^{-3}]	748
C_3A [mol.m^{-3}]	37

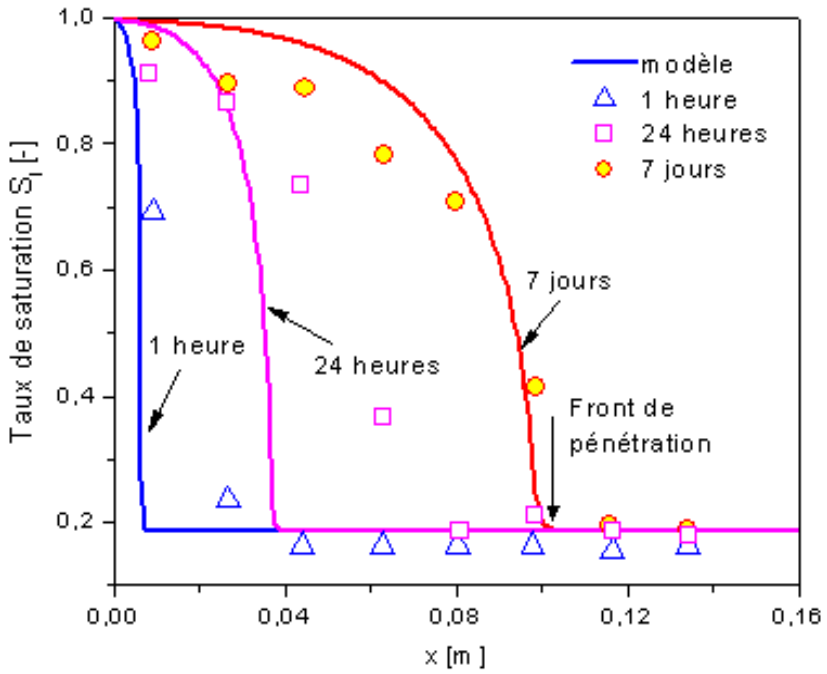


Figure 5.24: *Profils calculés de taux de saturation après 1 h, 24 h et 7 jours d'imbibition d'une éprouvette de mortier et profils expérimentaux obtenue par gammadensimétrie à mêmes échéances.*

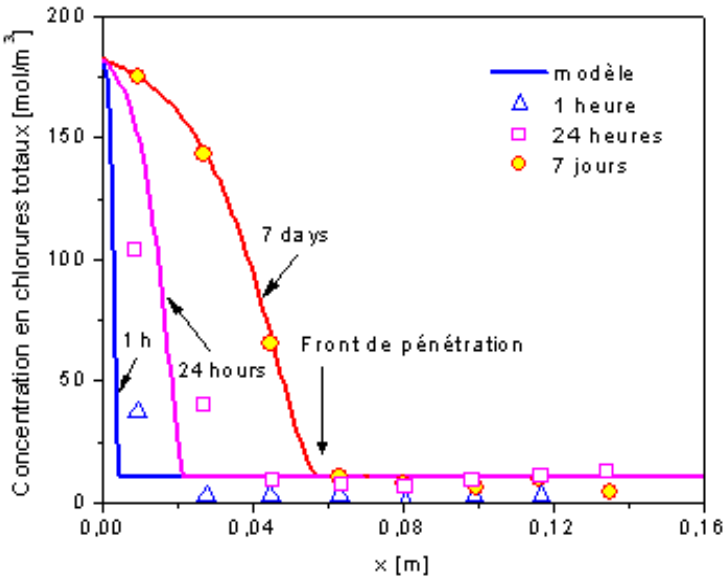


Figure 5.25: *Profils de concentration en chlorures totaux mesurés et calculés à différentes échéance d'imbibition d'une éprouvette de mortier.*

recherches expérimentales menées par McCarter *et al.* [212]. En effet, l'humidité entre très rapidement dans le matériau, tandis que des chlorures sont fixés à la matrice solide. La dilution de la solution saline causé par la pénétration des ions chlorures dans la solution interstitielle peut également contribuer partiellement à l'explication de ce résultat. Si l'interaction entre les ions chlorures avec la matrice cimentaire n'est pas prise en compte dans le calcul, les fronts de pénétration de l'eau et des ions chlorures se déplacent à des vitesses presque identiques, comme l'indique la figure 5.26.

Les profils de concentration en ions de la solution interstitielle après 7 jours d'imbibition sont donnés sur la figure 5.27. Pour mettre en évidence l'effet du mouvement de l'eau sur la pénétration des ions chlorures, nous avons également procédé au calcul numérique de l'évolution des profils ioniques dans un mortier initialement saturé. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.28. La comparaison entre les figures 5.27 et 5.28 montre qu'il existe de grandes différences sur les profils de concentration. Pour le cas d'échantillon initialement saturé, les ions se déplacent dans le matériau dus au gradient de concentration et le champ électrique local. Les concentrations des Na^+ et Cl^- dans la solution interstitielle augmentent à cause de leur concentration plus élevée dans la solution externe, tandis que les concentrations des K^+ et OH^- diminuent en raison de leurs concentrations inférieures dans la solution externe. Lorsque l'advection est présente, les changements des profils de concentration en ions dépendent de ce processus. En ce qui concerne des ions de sodium et de chlorure, puisque l'advection et la diffusion sont dans la même direction, le transport de ces deux espèces est beaucoup plus rapide que dans le cas de l'échantillon initialement saturé. En outre, on remarque qu'il y a une augmentation de concentration en ions hydroxyle dans la solution interstitielle (cf. figure 5.27). Ceci peut être expliqué par une adsorption instantanée des ions de chlorure sur des C-S-H ce qui provoque la libération des ions OH^- des C-S-H. D'ailleurs, la dilution de la solution due à la pénétration de l'eau liquide donne lieu à une diminution rapide de la concentration en K^+ et OH^-.

Etant donné que les ions Na^+ ne réagissent pas avec la matrice cimentaire, ils pénètrent dans le matériau plus rapidement que les ions Cl^-. Cependant, lorsque les ions Na^+ rencontrent le front de

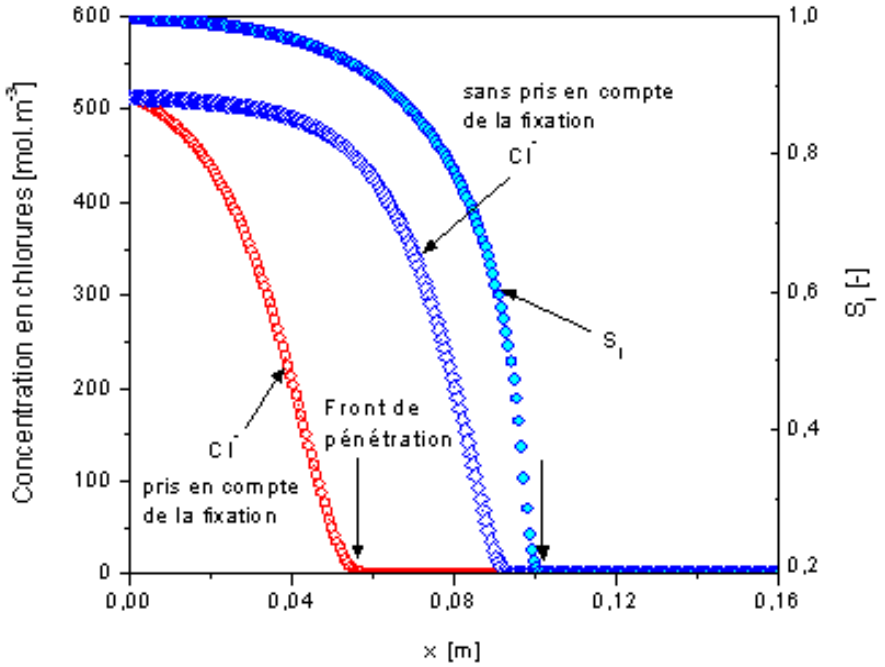


Figure 5.26: *Comparaison de la profondeur de pénétration des ions chlorures avec celle de l'eau liquide lors d'imbibition d'une éprouvette de mortier.*

pénétration de l'eau liquide qui distingue la zone humide et la zone sèche, cette dernière défavorise la diffusion des ions et les ions Na^+ sont ralentis. Ceci explique la forme du profil de concentration en Na^+ (cf. figure 5.27).

5.5 Simulation des essais en "wick action"

Evoqué par Buenfeld [213], ce processus se résume à un transfert de chlorure par advection entre une face imbibée par une solution saline et une face séchée. Cette partie est consacrée à l'interprétation des résultats des essais en *wick action* réalisés par Francy [15] à l'aide du modèle numérique proposé. Ces essais consistent à mettre en contact une éprouvette cylindrique d'épaisseur 25 mm initialement saturée avec une solution saline. Le tout placé dans une enceinte étanche, dont l'humidité est imposée par une solution saturée de KOH (9% HR). La face amont est imbibée par une solution à 20 $g.L^{-1}$ en chlorure et la face aval est exposée à l'ambiance de l'enceinte (cf. figure 5.29). Les essais ont été effectués sur deux mortiers M1N et M2N. Plus d'information sur la formulation et la composition chimique du ciment de ces mortiers peut être trouvées dans [15].

Le tableau 5.6 regroupe les caractéristiques physico-chimiques des deux mortiers étudiés. La courbe de désorption de ces matériaux a été obtenue expérimentalement dans le cadre des travaux de Bonnet [30]. L'évaluation de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide est menée ici en recherchant la valeur permettant la meilleure restitution des cinétiques de perte de masse expérimentales (cf. figure 5.30).

On choisit de détailler en particulier les simulations numériques de l'essai de wick action réalisé sur le mortier M1N.

La figure 5.31 représente les profils de concentration en ion de la solution interstitielle après 10 et 30 jours d'essai. A la face imbibée, les ions chlorures pénètrent dans le matériau sous l'effet du gradient de concentration. Ils sont transportés par diffusion et advection vers la face séchée.

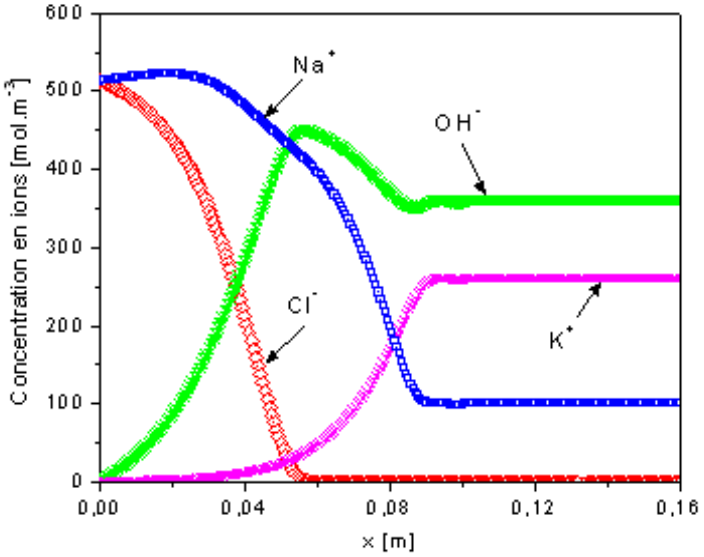


Figure 5.27: *Profils prédits de concentration en ions de la solution interstitielle après 7 jours d'imbibition d'une éprouvette de mortier (état hydrique initial HR=45%).*

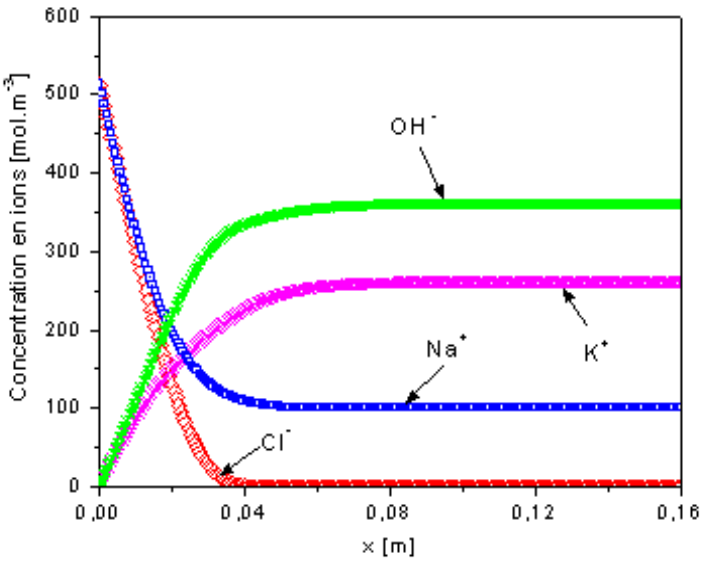


Figure 5.28: *Profils prédits de concentration en ions de la solution interstitielle après 7 jours d'imbibition d'une éprouvette de mortier (état hydrique initial HR=100%).*

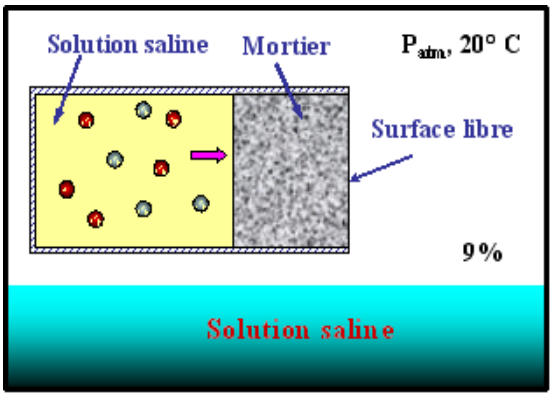


Figure 5.29: *Schéma de l'essai en "wick action".*

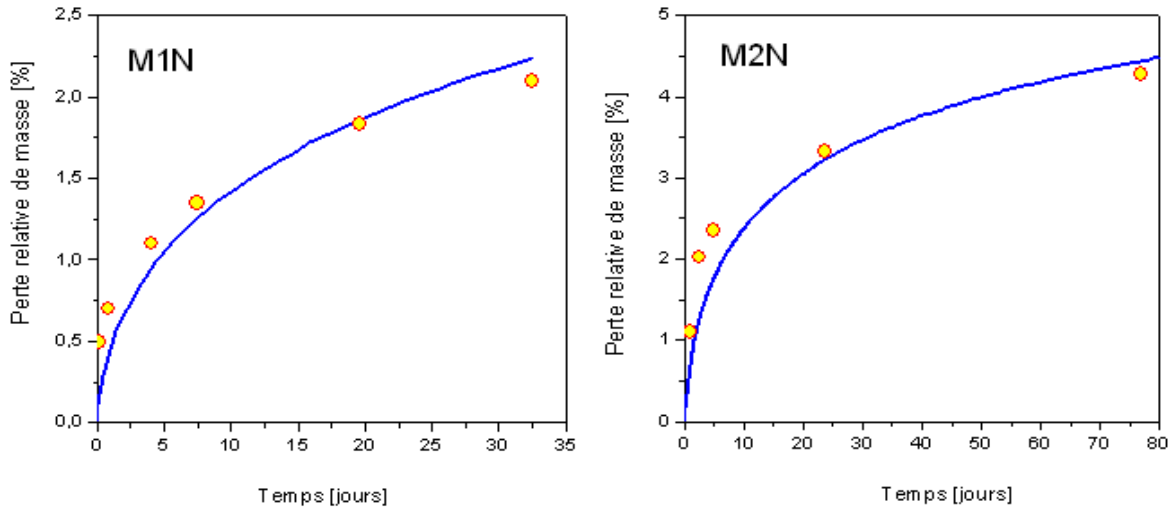


Figure 5.30: *Identification des perméabilités intrinsèques à l'eau liquide par comparasion des pertes de masse expérimentales et numériques lors d'un séchage : a) à 55% HR du mortier M1N ; b) à 4% HR du mortier M2N.*

Tableau 5.6: *Caractéristiques physico-chimiques des mortiers étudiés*

Donnée d'entrée	**M1N**	**M2N**
ϕ [%]	16,0	16,0
k_l [m^2]	$1{,}03 \times 10^{-21}$	$1{,}62 \times 10^{-21}$
D_{Cl^-} [$m^2.s^{-1}$]	$5{,}4 \times 10^{-12}$	$2{,}5 \times 10^{-12}$
λ [-]	6,0	6,0
S_l^o [-]	1	1
Courbe $p_c(S_l)$:		
a [Mpa]	29,09	19,421
n [-]	2,154	2,014
OH^- [$mol.m^{-3}$]	160	315
Na^+ [$mol.m^{-3}$]	100	200
K^+ [$mol.m^{-3}$]	60	115
C-S-H [$mol.m^{-3}$]	885	780
C_3A [$mol.m^{-3}$]	13,2	32,4

La faible humidité régnant à l'aval génère un flux de liquide très forte, et un transfert advectif des ions important. Les ions sont transportés à la face séchée et s'y accumulent. L'eau arrivant au voisinage de la surface de séchage s'évapore. Ceci fait apparaître une zone sèche près de la surface de séchage. Cette zone est apparemment trop sèche pour permettre un transfert des ions par diffusion ou advection. Ces derniers s'accumulent donc à la frontière des zones sèche/humide. Or, cette frontière évolue au cours du temps vers l'intérieur de l'éprouvette sous l'effet du séchage. Cela explique la forme étrange des profils de concentration en OH^- et Na^+ comme l'indique la figure 5.31.

La figure 5.32 illustre les profils de taux de saturation calculés par le modèle après différentes échéances. La grande différence de cinétique entre transferts de liquide et de vapeur donne lieu à l'apparition d'une zone sèche près de la surface de séchage où le taux de saturation S_l est inférieur à $0,5$. Ceci remet en cause les conclusions avancées par Francy [15]. Cet auteur a constaté que l'éprouvette est saturée en eau sur pratiquement toute son épaisseur. Pour arriver à cette conclusion, en utilisant un facteur de résistance aux gaz beaucoup plus faible par rapport à celui utilisé dans notre modèle (cf. figure 5.33), Francy a sous-estimé le flux de vapeur d'eau et donc surestimé la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide lorsqu'il calibre ce paramètre à partir de la cinétique de perte de masse au cours d'expériences de séchage.

De plus, nous pouvons constater qu'après un certain temps, le transfert hydrique est en régime stationnaire car le flux d'humidité liquide entrant est égal au flux de vapeur d'eau sortant. Par conséquent, le profil de taux de saturation n'évolue plus (cf. figure 5.32).

Le profil calculé de concentration en chlorures totaux à l'échéance d'un an est représenté sur la figure 5.34. Ce résultat a été comparé avec succès au résultat obtenu expérimentalement [15]. On remarque un point d'accumulation des ions chlorure relativement éloigné de la surface de séchage située à droite (cf. figure 5.34). En outre, la quantité des ions chlorures est quasiment nulle dans les 5 derniers millimètres car cette zone possède un taux de saturation trop faible pour assurer la continuité de la phase liquide du réseau des pores. Puisque les ions chlorures ne peuvent pas traverser cette zone, ils s'accumulent à la frontière entre les deux zones (fixée lorsque le transfert d'humidité est en régime permanent) avant de rediffuser vers l'aval.

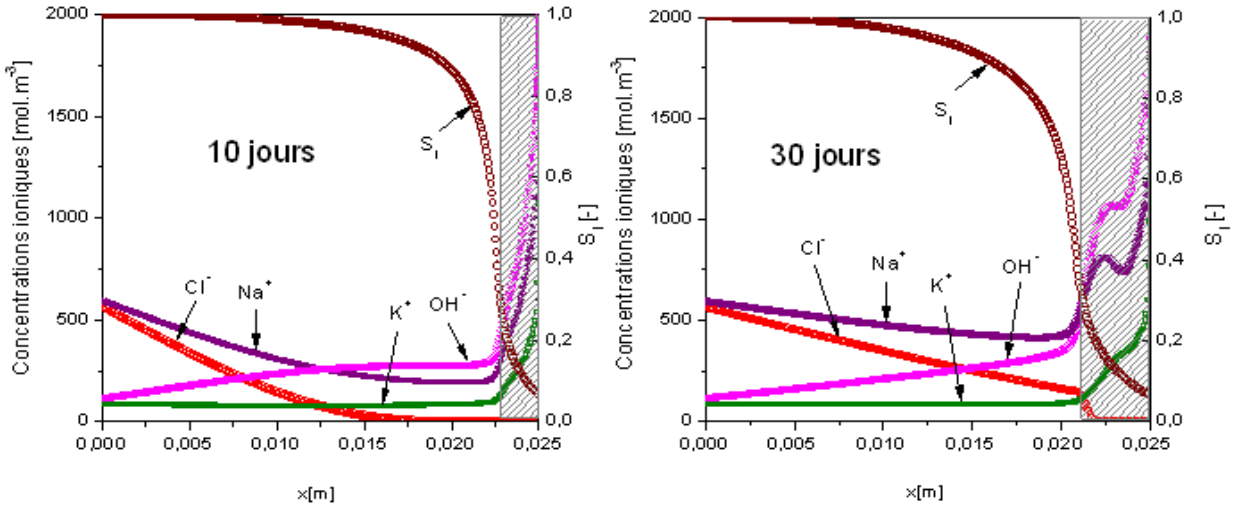


Figure 5.31: *Profils de concentration en ions et de taux de saturation simulés à différentes échéances pour le mortier M1N.*

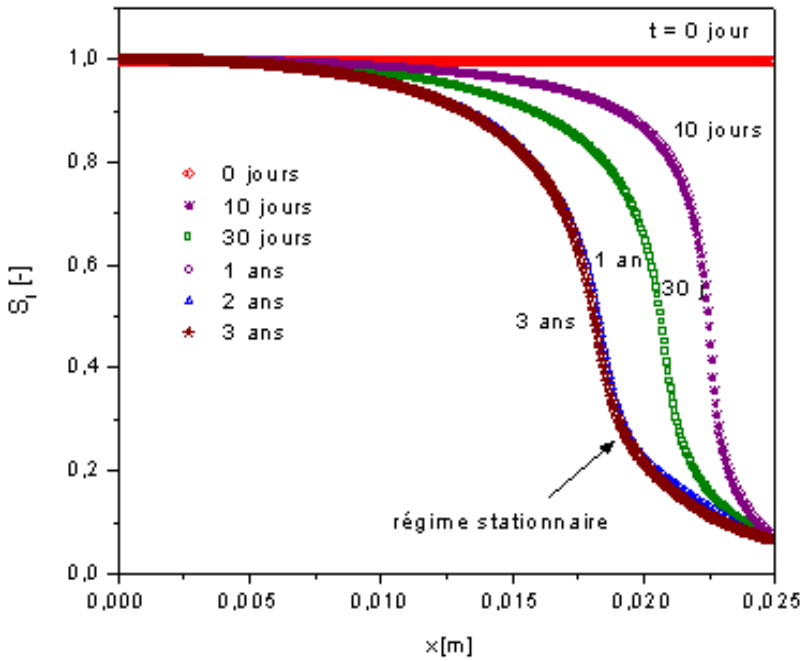


Figure 5.32: *Profils de taux de saturation à différentes échéances de l'essai de wick action pour le mortier M1N.*

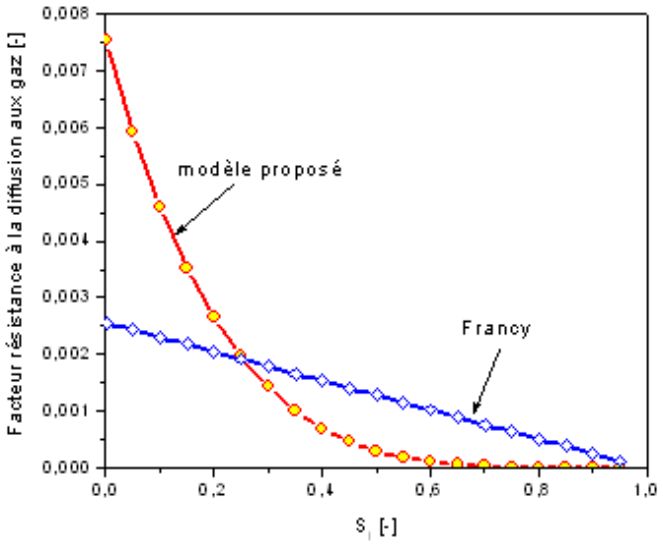


Figure 5.33: *Facteur résistance à la diffusion aux gaz pour le mortier M1N. Estimations numériques à partir de différents modèles.*

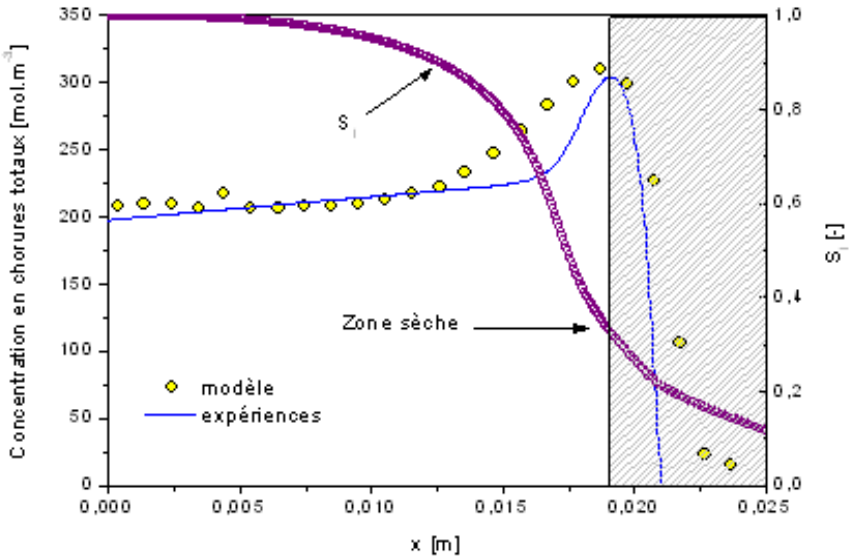


Figure 5.34: *Profil de chlore total expérimental [15] et simulé à un an pour le mortier M1N.*

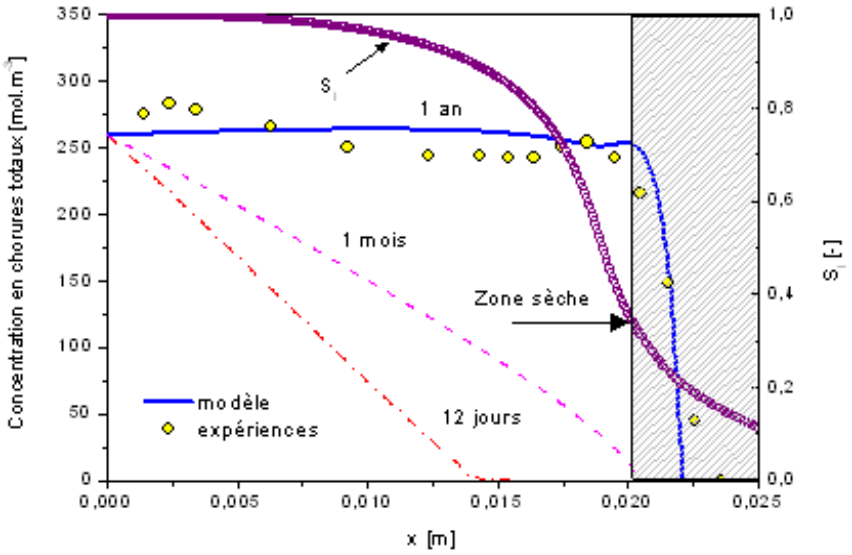


Figure 5.35: *Profil de chlore total expérimental [15] et simulé à un an pour le mortier M2N.*

La figure 5.35 illustre les résultats de simulations numériques de l'essai en wick action effectué sur le mortier M2N. On compare le profil de concentration en chlorures totaux mesuré expérimentalement avec celui prédit par le modèle. Une bonne cohérence entre la théorie et l'expérience est notée. En effet, le résultat obtenu sur le mortier M2N est similaire à celui obtenu sur le mortier M1N sauf que la zone sèche apparue près de la surface de séchage dans le mortier M2N est plus étroite que celle dans le mortier M1N. Ceci peut être expliqué du fait que la perméabilité du mortier M2N est plus grande que celle du mortier M1N.

D'ailleurs, puisque le coefficient de diffusion effectif des ions dans le mortier M2N est plus faible que celui du mortier M1N, à l'échéance d'un an, le pic de concentration en chlorures totaux n'est pas observé dans ce cas.

5.6 Influence du cycle d'humidification-séchage sur la vitesse de pénétration des ions chlorure dans le béton

Nous arrivons au dernier point de ce travail de thèse qui consiste à modéliser les cycles d'imbibition-séchage. Il ressort de l'étude bibliographique que le cycle d'imbibition-séchage est un problème essentiel pour la corrosion des armatures dans des ouvrages exposés aux chlorures. En effet, ces cycles d'imbibition-séchage permettent la pénétration des agents agressifs suivi d'une vitesse de corrosion 20 fois plus importante lors d'une exposition dans les conditions saturées [214]. Un des exemples les plus significatifs de ce processus est la pénétration des ions dans le béton exposé aux marées c'est-à-dire à des cycles d'imbibition-séchage par l'eau de mer. L'objectif de cette partie est d'étudier les effets de ces cycles d'imbibition-séchage sur la pénétration des chlorures dans le béton, en utilisant le modèle proposé. D'ailleurs, des recherches expérimentales dans littérature [215] ont confirmé que la concentration en ions chlorures près de la surface de l'éprouvette est plus importante que celle de la solution utilisée pour l'imbiber. Ceci ne peut pas s'expliquer par un seul processus de diffusion.

Dans le but de mettre en évidence l'influence des cycles sur la cinétique de pénétration des ions

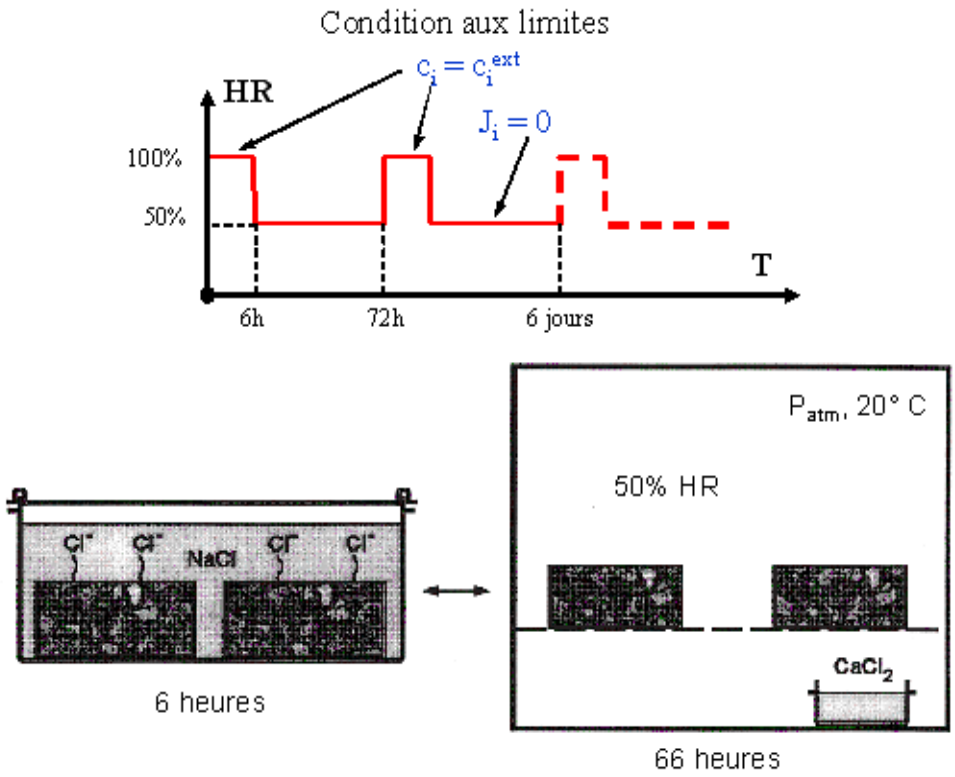


Figure 5.36: *Cycle d'imbibition/séchage [33]*

dans le béton, nous avons simulé les essais expérimentaux réalisés par Hong *et al.* [33]. Ces essais consistent en cycles alternatifs imbibition (6 heures)/ séchage (66 heures). Le séchage est réalisé à une humidité relative de 50% et 20° C, tandis que l'imbibition est faite avec une solution saline de 1,0 mol.L^{-1} NaCl (cf. figure 5.36). Les éprouvettes utilisées dans ces expériences sont des cylindres $\Phi 100 \times 50$ mm préparées avec le ciment Portland CEM I (E/C = 0,4). Plus d'information sur la formulation et la composition chimique du ciment de ces mortiers peut être trouvées dans [33].

Les échantillons sont initialement saturés. La courbe de sorption de ce matériau est approchée par la courbe d'un béton ordinaire BO étudiée dans la référence [6]. Les compositions chimiques des phases liquide et solide peuvent être estimées à l'aide du modèle d'hydratation présenté dans la partie 2.3.1. D'ailleurs, il est possible de calibrer le coefficient de diffusion des ions chlorures D_{Cl^-} pour le béton étudié à partir du profil de concentration en chlorures totaux obtenu par un essai de diffusion dans le cas saturé. Il est judicieux d'identifier D_{Cl^-} sur ce profil car dans le cas saturé, l'isotherme d'interaction ions-matrice a été déterminée en fonction de la teneur des phases solides. Ainsi, le coefficient de diffusion des ions chlorures D_{Cl^-} reste la seule caractéristique du matériau qui influence la forme du profil de concentration en chlorures totaux. Le résultat de la calibration est présenté sur la figure 5.37 : on trouve $D_{Cl^-} = 1,02 \times 10^{-12}$ m^2.s^{-1}. Enfin, la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide est estimée autour de $3{,}6 \times 10^{-21}$ m^2 qui est la valeur qu'indique Baroghel-Bouny [210] pour le béton BO.

Il est nécessaire de préciser que les conditions imposées à la surface exposée sont complètement différentes dans les deux cas imbibition ou séchage. En effet, dans le cas de séchage, le flux de tous les ions à la surface exposée est nul et l'humidité relative y est imposé et égale à celle de l'environnement extérieur alors que dans le cas d'imbibition, les concentrations en ions au voisinage de la surface exposée sont imposées constantes et égale à celles de la solution extérieure. L'humidité

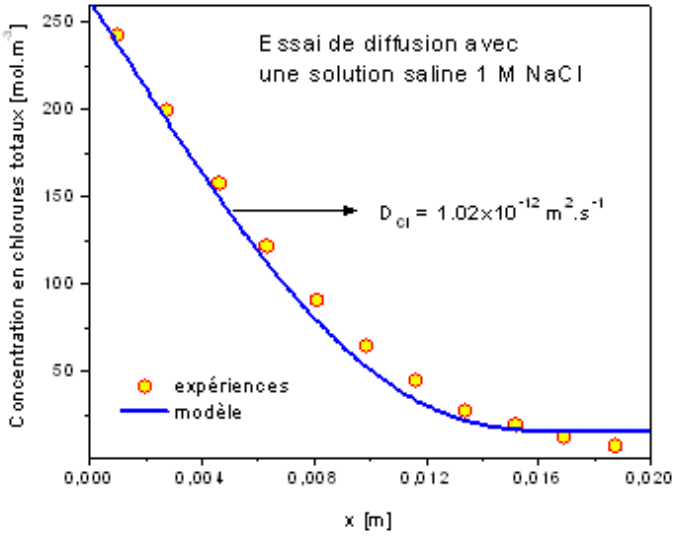


Figure 5.37: *Calibration du coefficient de diffusion des ions chlorures sur le profil de concentration en chlorures totaux obtenu par un essai de diffusion.*

relative y est égale à 1. Afin de résoudre ce problème, une des possibilités est l'utilisation d'une condition aux limites de type de Neumann pour les deux cas comme suit :

$$\mathbf{J}_i\left(x=0\right) = B\left(t\right)\left(c_i - c_i^{ext}\right) \tag{5.10}$$

où $\mathbf{J}_i\left(x=0\right)$ est le flux de l'espèce ionique i imposé à la surface $x=0$; c_i^{ext} est la concentration en ion i de la solution extérieure ; c_i est la concentration de cette espèce à la position $x=0$. $B\left(t\right)$ est un paramètre variant avec le temps. Il est égal à une valeur très grande lorsque l'échantillon est immergé dans une solution saline. Cette condition signifie que la vitesse d'équilibre entre la solution interstitielle et la solution extérieure est très rapide, autrement dit, $c_i = c_i^{ext}$. $B\left(t\right)$ est égal à zéro dans la période de séchage ($\mathbf{J}_i\left(x=0\right)=0$).

Toutefois, il faut souligner que cette méthode peut provoquer un risque de non convergence de la solution du problème. On propose donc dans cette étude, d'appliquer le processus suivant :

- arrêter le calcul à chaque changement de conditions aux limites,
- enregistrer les résultats intermédiaires de cette étape dans un fichier,
- modifier les conditions aux limites en s'accordant avec les conditions d'essai de l'étape suivante,
- relancer le calcul pour l'étape suivante en utilisant les résultats intermédiaires comme conditions initiales de cette étape.

Sur la figure 5.38, on présente les profils de taux de saturation après différents cycles d'imbibition/séchage. De façon évidente, le taux de saturation diminue dans la période de séchage et augmente dans la période d'imbibition. On constate cependant que la durée de la période d'imbibition n'est pas suffisamment longue pour une ré-saturation de l'éprouvette. L'état hydrique de l'éprouvette est modifié sur toute sa longueur après quelques cycles.

La figure 5.39 représente les profils de concentration après quelques cycles d'imbibition/séchage. Dans l'étape d'imbibition, les ions OH^- diffusent vers l'extérieur à cause de la différence de concentrations en OH^- de la solution interstitielle et de la solution externe. A partir de la deuxième imbibition, les ions chlorures pénètrent dans l'éprouvette par l'advection et la diffusion, et la fixation instantanée des ions chlorures sur les C-S-H provoque un pic sur le profil de concentration en

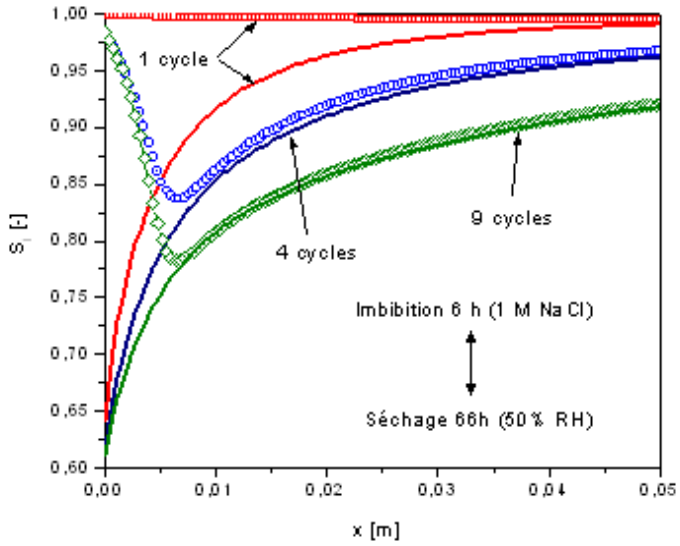


Figure 5.38: *Profils calculés de taux de saturation après 1, 4 et 9 cycles d'imbibition/séchage.*

OH^- (cf. figure 5.39 de gauche). Dans l'étape du séchage, les ions sont transportés à la surface par l'advection et rediffusés vers l'intérieur de l'éprouvette. On remarque également que la quantité des ions K^+ cumulées à la surface de séchage diminue au cours du temps. Ceci peut être expliqué par la perte des ions K^+ par diffusion dans la période d'imbibition (cf. figure 5.39 de droite).

La figure 5.40 regroupe les profils calculés de concentration en chlorures totaux à l'issu de quelques cycles d'imbibition/séchage. Ils sont comparés aux mesures expérimentales réalisées par Hong *et al.* [33]. Les profils simulés rejoignent assez bien les profils expérimentaux. Ceci confirme les hypothèses utilisées pour modéliser le problème. On observe que les chlorures pénètrent dans le béton pendant les phases d'imbibition essentiellement par advection qui est le mode prépondérant. Les sels sont transportés à l'intérieur du béton et concentrés pendant la prochaine phase de séchage.

Pour illustrer les effets des cycles sur la pénétration des ions chlorures, nous avons comparé le profil de concentration en chlorures totaux après 25 cycles avec celui prédit à l'issue de 75 jours de diffusion (sans advection et sans périodes de séchage) (cf. figure 5.41). Les résultats numériques montrent que le transport purement diffusif n'arrive pas à prédire les données expérimentales. Comme prévu, on constate que la concentration en chlorures totaux près de la surface exposée est plus élevée dans le cas où les cycles d'imbibition/séchage sont pris en compte.

Sachant que des structures en béton armé situées dans les zones des embruns ou des marées, et des routes ou des ponts exposées aux sels de déverglaçage, sont exposées à diverses combinaisons de conditions environnementales, par exemple : séchage et humidification par l'air humide, lavage par l'eau de pluie, ou contact avec des solutions de chlorure, une série de simulations numériques a été effectuée pour étudier l'effet de ces combinaisons sur la pénétration des ions chlorures dans le béton. La durée exposée est fixée à 50 jours. En revanche, la durée de la période d'imbibition (par une solution de 0,5 M NaCl) ou de séchage (75% HR) dans un cycle est variable. Une simulation des cycles ayant une période de lavage par l'eau pure est également réalisée. Les résultats de simulations sont représentées sur la figure 5.42. Nous remarquons qu'il existe une différence significative entre les profils de concentrations en chlorures totaux. Toute modification de la combinaison de la condition d'exposition d'un cycle a un effet considérable sur les résultats de prédiction. En conséquence, une prédiction exacte de la pénétration des ions chlorures dans le béton dans des conditions *in situ*

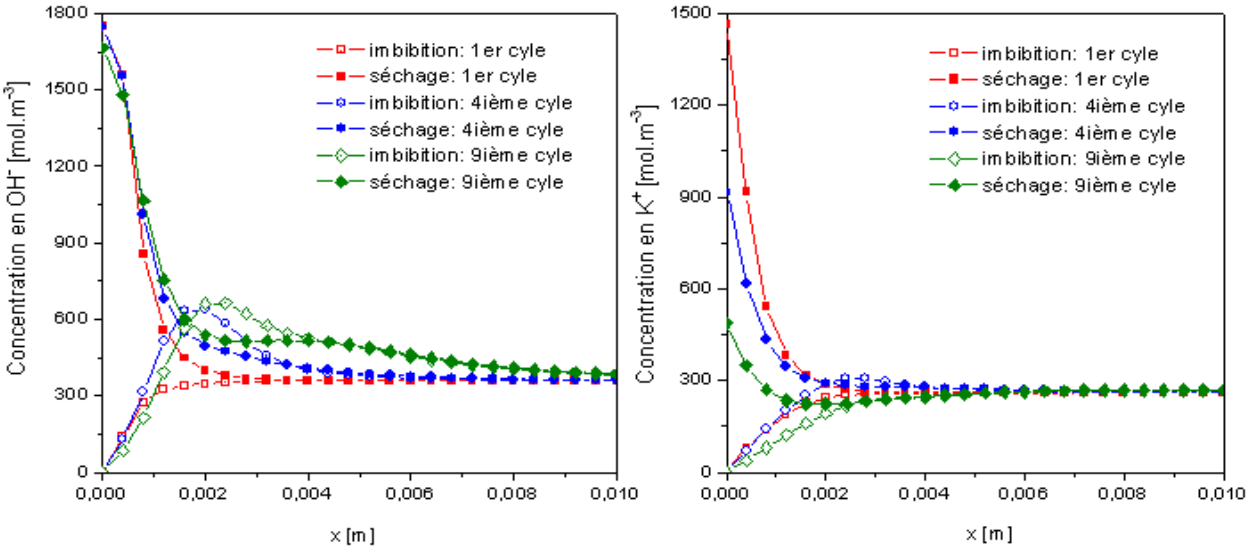


Figure 5.39: *Profils calculés de concentration en ions après quelques cycles d'imbibition/séchage.*

nécessite des connaissances précises des conditions de l'environnement exposées.

Comme l'indique les figures 5.41 et 5.42, il est clair que le transfert d'humidité a des influences remarquables sur la pénétration des chlorures dans un béton non saturé. Ceci nous amène à se questionner sur la validité des coefficients de diffusion calculés à l'aide des modèles simples dans lesquels on utilise les lois de Fick. Les coefficients de diffusion calculés dépendraient les conditions de l'environnement exposées. Pour une expérience particulière, le modèle simple peut sans doute arriver à ajuster les résultats expérimentales. Cependant, lorsque le modèle simple est appliqué à différents cas, on doit redéterminer le coefficient de diffusion afin d'avoir un bon ajustement des données expérimentaux. C'est pourquoi la valeur des coefficients de diffusion publiée dans [216] varie de 10^{-10} à 10^{-12} $m^2.s^{-1}$.

5.7 Conclusion

Le modèle numérique de couplage entre les transferts hydrique et ionique présenté au chapitre 4 a été validé pour différents essais de laboratoire. Tout au long de ce chapitre, on a essayé de tester la capacité du modèle à reproduire les résultats d'essais publiés dans la littérature. La concordance entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux confirme la pertinence des hypothèses.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont démontré quelques résultats intéressants qui permettent d'améliorer la compréhension du couplage entre les transferts ionique et hydrique dans le matériau cimentaire et de soulever des questions concernant les interprétations des mesures expérimentales. A ce titre, le modèle développé indique que le phénomène de convection est plus rapide et plus préjudiciable que la diffusion. La plus faible profondeur de pénétration des ions chlorures par rapport à celle de l'eau liquide a été expliquée par la fixation des ions chlorures sur la matrice cimentaire. Pourtant l'influence du taux de saturation sur la fixation des ions chlorures sur la matrice cimentaire est négligeable. D'autre part, l'influence de la présence de chlorure sur la cinétique de séchage a été également quantifiée. La simulation numérique montre clairement que l'influence des cycles d'imbibition/séchage sur la pénétration des ions chlorures dans le béton est considérable. La simulation des essais de *wick action* a confirmé également que le transfert ionique cessait pour des degrés de saturation inférieurs à environ 0,5.

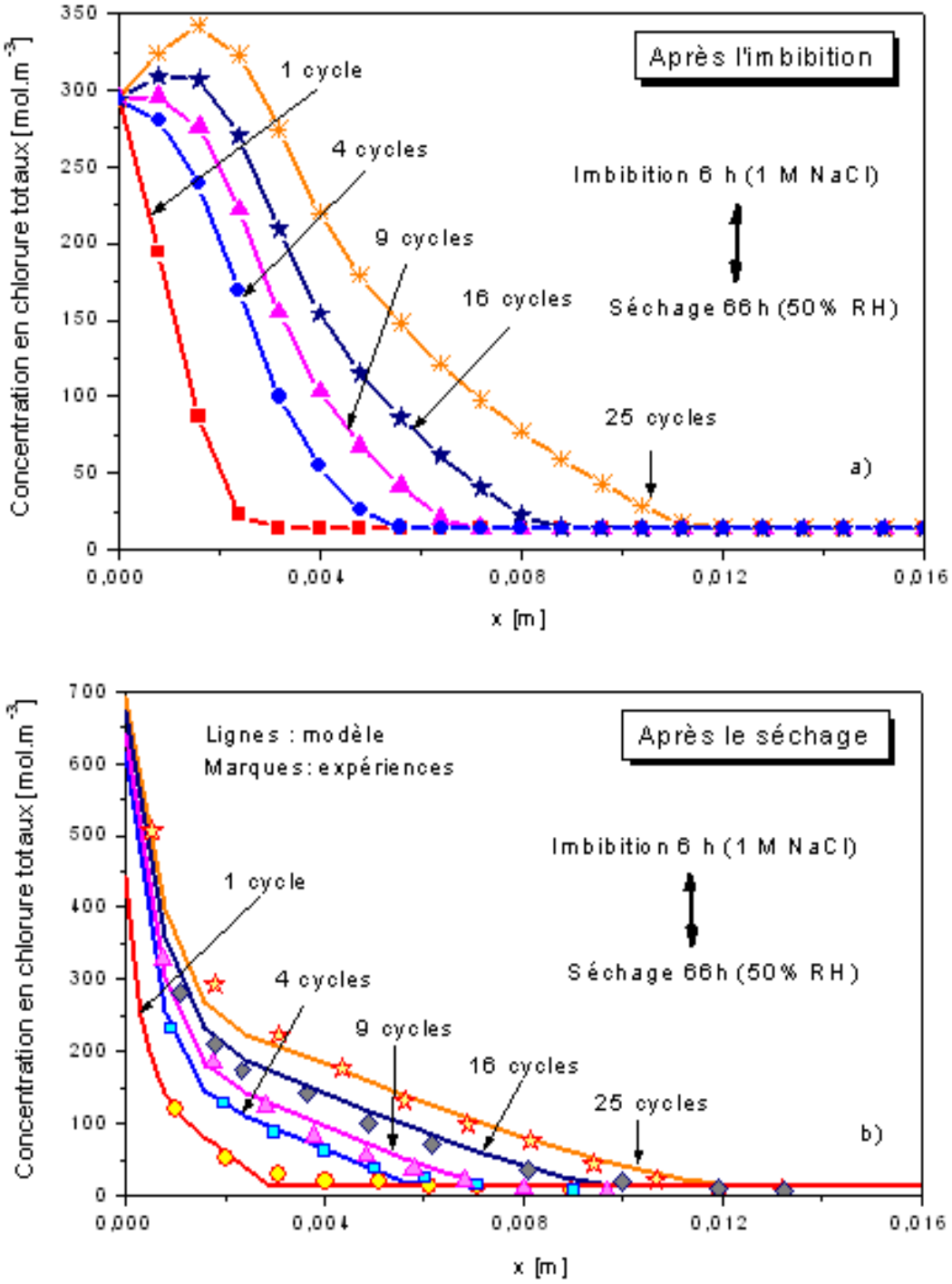


Figure 5.40: *Simulation des profils de concentration en chlorures totaux après 1, 4, 9, 16 et 25 cycles d'imbibition/séchage. Confrontation avec les profils obtenus expérimentalement [33].*

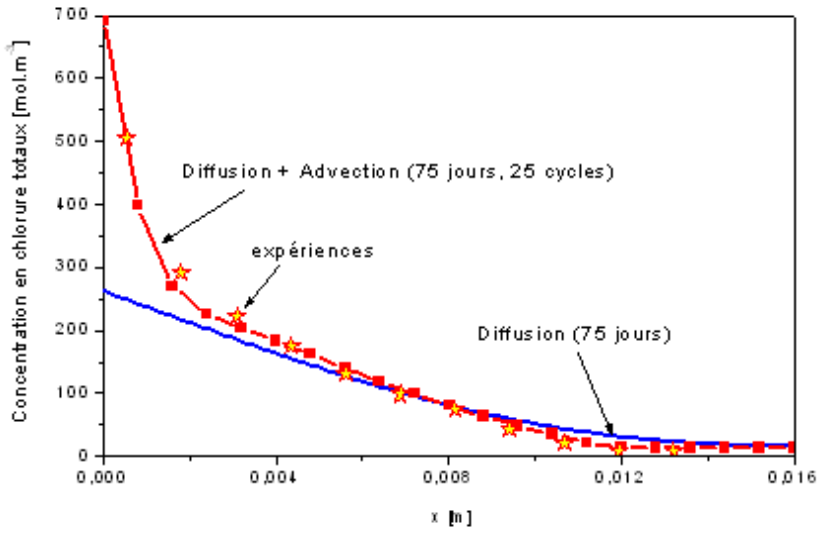


Figure 5.41: *Influence des cycles d'imbibition/séchage sur la pénétration des ions chlorures.*

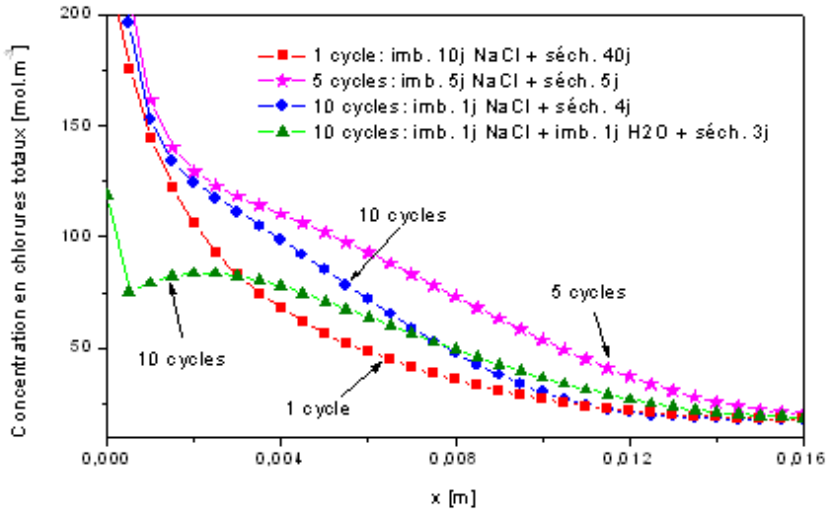


Figure 5.42: *Profils calculés de concentration en chlorures totaux après 50 jours d'exposition aux différentes sollicitations environnementales.*

En outre, ce chapitre permet d'appréhender toute la difficulté rencontrée lors de la détermination des profils hydriques par gammadensimétrie, cette difficulté étant due à la présence des ions dans la solution interstitielle. Les informations dont on dispose sont insuffisantes pour calculer précisément les profils hydriques, nous devons donc utiliser les profils de concentration en ions prédits par le modèle numérique. Les profils hydriques calculés ont été comparés avec succès avec des résultats prédits numériquement.

Nous terminons ce chapitre en soulignant que même si on est arrivé à reproduire certains phénomènes observés pendant les expériences, des validations additionnelles sont nécessaires afin de sortir ce modèle de son champ d'application restreint aux essais dans laboratoire.

Chapitre 6

Conclusion générale et perspectives

*Malgré les mots de Niels Bohr :"**La prédiction est difficile, particulièrement celle concernant le futur**", l'un des objectifs de ces investigations est d'explorer la possibilité de prédiction de la pénétration des ions chlorures dans le béton établie sur des principes de base bien définis.*

Le phénomène de pénétration des ions 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. Il s'agit dans ce chapitre de conclure quant aux objectifs attendus de cette étude et de définir des perspectives de recherche en matière de modélisation de la durabilité du béton soumis à des attaques d'ions chlorures.

L'objectif de cette recherche était de proposer une modélisation de la pénétration des ions chlorures dans des matériaux cimentaires sur la base des données expérimentales déjà acquises au LCPC destinée :

- d'une part à mieux comprendre le mécanisme physico-chimique des interactions entre les ions chlorures et la matrice cimentaire et à caractériser les phénomènes mis en jeu lors des transfert des ions chlorure et de l'humidité afin de bâtir un modèle prédictif destiné à optimiser les formules de béton.
- d'autre part à calibrer et valider le modèle.

Cette dualité expérience-modélisation a nécessairement limité le champ de nos investigations. En effet, l'étude a été restreinte à des matériaux à base de ciment ordinaire CEM I. Néanmoins, le modèle a été établi de telle sorte qu'il aussi soit utilisable pour des autres types de ciment. Cette étude a également permis une validation de diverses hypothèses utilisées et une compréhension accrue de la multitude des processus impliqués dans ces transferts couplés.

Le programme de la recherche a été divisé en deux parties bien distinctes. Cette étude a mis en évidence plusieurs résultats détaillés dans les conclusions de chaque chapitre. Seuls les points principaux relevés dans ce mémoire sont rappelés ici.

La première partie consistait à étudier la pénétration des chlorures dans le béton saturé pour quantifier des interactions entres les chlorures et la pâte de ciment hydraté, phénomène ayant un effet direct sur la vitesse de pénétration des chlorures, et par conséquent, sur la prédiction de la durée de vie utile du matériau. Ce travail s'est déroulé avec l'objectif d'avoir une meilleure compréhension des interactions physico-chimiques des ions chlorures avec des hydrates du ciment ainsi que de bâtir une modélisation des mécanismes mis en jeu. L'idée principale de ce travail a été de distinguer les deux types de fixations chimique ou physique des ions chlorures sur la matrice cimentaire. La fixation des ions chlorures par les C-S-H est un processus d'adsorption physique des chlorures par substitution du radical hydroxyle. Pour répondre à cet objectif, nous avons adopté une approche basée sur les transports réactifs, en tenant compte des spécificités liées aux matériaux

cimentaires. Le transport des ions est décrit par des équations de Nernst-Planck permettant prendre en compte l'effet de l'activité des solutions et le couplage des flux ioniques. Ce transport régit les échanges ioniques entre l'environnement agressif externe et la solution interstitielle comprise dans la porosité. Un calcul réactif local détermine ensuite les états d'équilibre chimique entre la solution interstitielle et le squelette de la pâte de ciment, ainsi que les quantités d'espèces solides qui précipitent ou se dissolvent. Le modèle présenté permet d'étudier séparément les interactions physiques et chimiques ions-matrice. En effet, la fixation chimique des chlorures sur la matrice cimentaire est traduit par les réactions chimiques de dissolution ou de précipitation des phases solides (dissolution de la portlandite et C_3A, précipitation du sel de Friedel) alors que l'adsorption physique des chlorures sur les C-S-H est modélisé par une isotherme de type de Langmuir. Les paramètres de cette isotherme sont calés à partir de résultats de l'essai d'immersion obtenus sur une pâte de ciment. La particularité de notre approche consiste à considérer l'évolution de la solution interstitielle comme moteur de l'évolution de la microstructure du béton. Le transport d'ions par diffusion lors d'un échange avec l'extérieur modifie la solution interstitielle puis la microstructure.

L'approche a été validée qualitativement et quantitativement sur des simulations des essais de diffusion en régime stationnaire ou non avec différents matériaux. Le modèle ainsi établi permet de déterminer la profondeur de pénétration des ions chlorures, les profils de concentrations en phases liquide et solide ainsi que le profil de la porosité à un instant donné. Il est possible à partir d'une prise en compte des interactions d'étudier l'effet de la composition chimique du béton sur la pénétration des ions chlorure, cela permet de formuler une composition optimale de béton pour avoir une durabilité adéquate.

La deuxième partie a porté sur la caractérisation des couplages entre transferts d'humidité et des ions. Nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration en ions sur les propriétés à l'équilibre des matériaux. En effet, l'influence de la présence des ions sur le mouvement d'eau peut se manifester, à court terme, par la variation de viscosité de la solution et par un abaissement de l'humidité relative interne. Ce dernier entraîne un ralentissement du séchage des matériaux. On peut constater éventuellement, à plus long terme, des effets notables dus, par exemple, à la précipitation de sel dans le réseau poreux. Le degré de saturation et les transferts hydriques ont des effets à la fois plus marqués et plus variés, sur le transfert des ions.

L'ensemble de ces constatations peut servir à mettre en place un modèle de transferts couplés humidité ion chlorure dans les matériaux du génie civil partiellement saturé. L'utilisation de ce modèle nécessite la connaissance de différents coefficients de transfert, ainsi que l'influence de certains paramètres sur ces coefficients. Nous avons ensuite mis en avant l'ensemble des paramètres nécessaires à la description de ce processus et proposer une méthode de résolution numérique adaptée prenant en compte les différents phénomènes physiques présents dans notre problème (évaporation, diffusion, advection). Nous avons également montré de quelle manière chacun de ces paramètres pouvait être soit déterminé expérimentalement, soit estimé par les théories disponibles dans la littérature. La pertinence du modèle établi se déduit de la comparaison des résultats expérimentaux obtenus sur différents essais en laboratoire (séchage, imbibition ou cycle d'imbibition-séchage) avec ceux prédits par le modèle. Toutefois, l'influence de la teneur en eau et du transfert de liquide sur la fixation des chlorures nécessiterait des analyses plus poussées.

Il est important de rappeler que le modèle a été calibré et validé à partir de matériaux à base de ciment CEM I à faible teneur en C_3A. Dans le cas des ciments à plus forte teneur en C_3A, on ne connaît pas exactement l'importance de la vitesse de réaction en fonction de l'accessibilité des sites réactionnels de C_3A, qui devrait sans doute être décrite dans le modèle proposé. La prise en compte de la présence des ions sulfate induisant la précipitation et dissolution des monosulfataluminate et éttringite dans le matériau cimentaire est nécessaire car la formation de ces phases solides consomme aussi des aluminates dans la solution. Cela a une influence sur la formation de sel de Friedel. De même, il conviendrait d'envisager la possibilité d'intégrer dans notre modèle la pouzzolanicité de certaines additions minérales telles que les cendres volantes ou la fumée de silice qui viennent

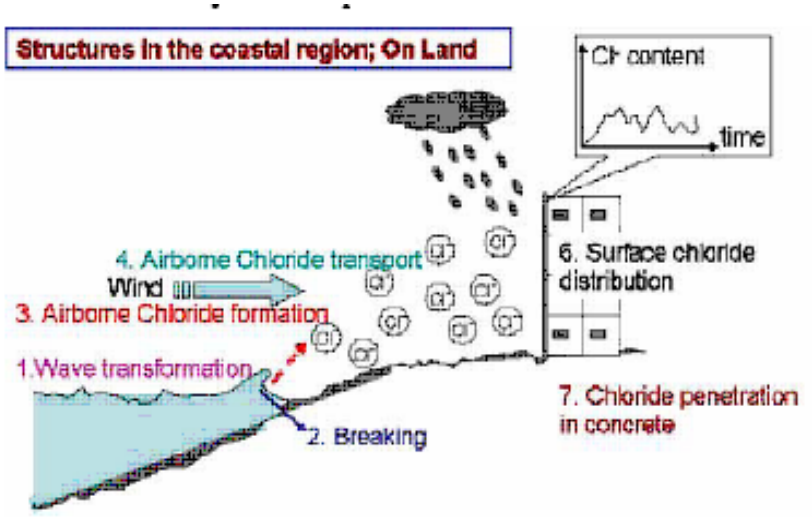


Figure 6.1: *Transport des chlorures dans l'atmosphère*

modifier la morphologie des C-S-H impliquant un changement de la capacité d'absorption des ions chlorures.

Un modèle relativement simple, tenant compte d'équilibres de complexité de surface C-S-H permet d'expliquer les mécaniques d'adsorption des ions chlorures à la surface des C-S-H, et de simuler les isothermes d'adsorption. Cependant, toutes les données expérimentales n'ont pu être expliquées avec ce modèle, qui ne donne des résultats satisfaisant que pour de fortes concentrations en hydroxydes de calcium dans la solution d'équilibre [2]. Lorsque la teneur en calcium est faible, d'autres équilibres interviennent au niveau de l'interface solide-solution, dont le modèle élaboré dans ce travail ne tient pas compte. Les phénomènes chimiques sont alors extrêmement complexes et nécessitent un traitement plus adéquat. Il serait également intéressant de prendre en compte d'autres équilibres régissant les phénomènes d'interface, notamment la solubilité des C-S-H. Différents paramètres caractéristiques du système reste d'autre part indéterminés dans la modélisation envisagée : citons en particulier la surface spécifique accessible aux ions, susceptible de varier en fonction de l'alcalin, ainsi que la quantité d'eau adsorbée par les C-S-H.

Il serait intéressant de valider ce travail de modélisation en modifiant les conditions expérimentales, notamment externes. Le but est de mesurer l'impact du milieu extérieur sur l'apparition ou la disparition des phénomènes physico-chimiques. La composition de la solution agressive est le premier paramètre à étudier. Par exemple, en eau de mer, la compétition entre la précipitation d'éttringite et la formation des couches protectrices de brucites et de calcite, il aurait été nécessaire d'extendre le modèle en prenant en compte la présence des autres ions tels que SO_4^{2-}, Mg^{2+}, CO_3^{2-}, etc. dans la solution extérieure. Des études alliant l'ion chlorure avec d'autres ions, comme l'ion carbonate ou sulfate, sont également nécessaires, notamment pour comprendre la prédominance des phénomènes lorsqu'ils sont multiples et permettre éventuellement une classification des risques à l'aide d'une modélisation physico-chimique telle qu'elle a été menée pour cette étude. Pareillement, une description convenable des conditions aux limites est indispensable pour prédire la pénétration des ions chlorures dans des structures situées à une distance du bord du mer (les chlorures transportés par des gouttes de l'eau de mer dans l'atmosphère crées par le vent et la vague peuvent contaminer des ouvrages situées assez loin du bord du mer (cf. figure 6.1)) ou exposées au sel déverglaçage (les chlorures exposés sont en phase solide).

Il est également envisagé de modéliser l'évolution de la résistance mécanique de la pâte de ciment en fonction de la dégradation chimique, à partir des résultats fournis par le modèle. L'intégration

de l'ensemble des résultats sortis du modèle profitera d'autant à la modélisation chimique. Si l'on ajoute à ceci une meilleure estimation de la porosité, plus particulièrement de la fraction du volume poreux, la modélisation mécanique progressera. En effet, la précipitation des phases solides pourrait accélérer la dégradation chimique des ouvrages en engendrant par gonflement, la fissuration du matériau.

D'ailleurs, dans une structure en service le matériau présente parfois une fissuration importante, qui constitue un chemin préférentiel pour le transport des espèces ioniques gouvernant la dégradation chimique. Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de l'endommagement sur ces paramètres de transfert [217, 218]. Les résultats obtenus sur le couplage endommagement diffusion aux ions chlorures montrent que l'endommagement influe de façon importante sur cette dernière. En endommagement diffus, la diffusivité aux ions chlorure devient importante, pour des niveaux de charge très élevés [217, 219]. La description géométrique de la microfissuration (en termes de densité, de largeur et de profondeur) est délicate. C'est pourquoi, elle pourrait être intégrée dans des paramètres macroscopiques tels que la porosité du matériau (dont dépendent les coefficients de diffusion effectif des ions en solution) et la perméabilité à l'eau liquide. En ce qui concerne la macro-fissuration, une description géométrique directe de la fissure est indispensable, ce qui impose de mettre en œuvre numériquement notre modèle sur des configurations à deux dimensions. Un couplage entre le modèle proposé et un modèle probabiliste de fissuration est aussi une piste intéressante à suivre.

Et enfin, il faudrait être capable de prévoir de façon fiable le seuil de concentration en ions chlorure permettant d'initier la corrosion. C'est le paramètre final et indispensable de la modélisation.

Bibliographie

[1] T.Q. Nguyen, P. Dangla, V. Baroghel-Bouny, I. Petre-Lazar, and M. Thiery, "Modélisation de la pénétration des chlorures dans le béton", in *7emes Journées d'Etude sur Les Milieux Poreux*, Bordeaux, 2005, pp. 128–129.

[2] P. Henocq, *Modeling Ionic Interactions on the Surface of Calcium Silicate Hydrates*, PhD thesis, Laval University, 2005.

[3] 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.

[4] Y Xu, "The influence of sulphates on chloride binding and pore solution chemistry", *Cement and Concrete Research*, vol. 27, no. 12, pp. 1841–1850, 1997.

[5] T.Q. Nguyen, V. Baroghel-Bouny, P. Dangla, and P. Belin, "Numerical modelling of chloride ingress into saturated concrete", in *2nd International RILEM Symposium on Advances in Concrete Through Science and Engineering*, Quebec City, Canada, 2006, RILEM.

[6] V. Baroghel-Bouny, *Caractérisation Des Pâtes de Ciment et Des Bétons. Méthodes, Analyse et Interprétation*, PhD thesis, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC), Paris, 1994.

[7] P. Longuet, L. Burglen, and A. Zelwer, "La phase liquide du ciment hydraté", Tech. Rep. 219, CERILH, 1974.

[8] J.A. Larbi, A.L.A. Fraay, and J.M. Bijen, "The chemistry of the pore fluid of silica fume-blended cement systems", *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, pp. 506–516, 1990.

[9] M. Regourd and H. Hornain, "Applications de la microscopie électronique à balayage", *Revue des matériaux de construction*, vol. 693, pp. 73–87, 1975.

[10] T.C. Powers and T.L. Brownyard, "Studies of the physical properties of hardened portland cement paste - part 3 : Theorical interpretation of adsorption data", *Journal of the American Concrete Institute*, vol. 18, no. 4, pp. 469–504, 1946.

[11] R.F. Feldman and P.J. Sereda, "A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties.", *Materials and structures*, vol. 6, pp. 509–519, 1968.

[12] P. Faucon, J.M. Delaye, J. Virlet, J.F. Jacquinot, and F. Adenot, "Study of the structural properties of c - s - H(I) by molecular dynamics simulation.", *Cement and concrete research*, vol. 27, no. 10, 1997.

[13] P. Brown and J. Bothe, "The system CaO-Al2O3-CaCl2-H2O at 23oC and the mechanisms of chloride binding in concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 34, pp. 1549–1553, 2004.

[14] T. Zhang and E.O. Gjorv, "Effect of ionic interaction in migration testing of chloride diffusivity in concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 25, no. 7, pp. 1535–1542, 1995.

[15] O. Francy, *Modelisation de la Penetration Des Ions Chlorures Dans Les Mortiers Partiellement Satures En Eau*, PhD thesis, Université Paul Sabatier, 1998.

[16] J. Arsenault, *Etude Des Mecanismes de Transport Des Ions Chlore Dans Le Beton En Vue de la Mise Au Point D'un Essai de Migration*, PhD thesis, INSA de Toulouse, 1999.

[17] T. Chaussadent, Baroghel-Bouny, S. Caré, B. Perrin, S. Bonnet, R. François, and O. Francy, "Analyse des interactions physico-chimiques entres les chlorures et le béton", Tech. Rep. 3, LCPC, 2000.

[18] J. Bigas, *La diffusion des ions chlore dans les mortiers*, PhD thesis, INSA de Toulouse, 1994.

[19] O. Truc, "Multi-species stranport in satured cement based materials", in *2nd International Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress Into Concrete*, 2000.

[20] F Adenot, *Durabilité Du Béton : Caractérisation et Modélisation Des Procédés Physiques et Chimiques de Dégradation Du Ciment*, PhD thesis, Université d'Orléans, France, 1992.

[21] D. Planel, *Les Effets Couplés de la Précipitation D'espèces Secondaires sur Le Comportement Mécanique et la Dégradation Chimique Des Bétons*, PhD thesis, Université de Marne la Vallée, 2002.

[22] T.Q. Nguyen, V. Baroghel-Bouny, and P. Dangla, "Prediction of chloride ingress into saturated concrete on the basis of a multi-species model by numerical calculations", *Computers and Concrete*, vol. 3, no. 6, pp. 401–422, 2006.

[23] H. Ushiyama and S. Goto, "Diffusion of various ions in hardened portland cement pastes", in *The VI International Congress on the Chemistry of Cement*, Moscou, 1974.

[24] Frédéric Nugue, *Recherche d'une méthode rapide de détermination du coefficient de diffusion en milieu cimentaire saturé*, PhD thesis, INSA Toulouse, 2002.

[25] P. Belin and V. Baroghel-Bouny, "Mesure du coefficient de diffusion des ions chlorure par migration et diffusion. partie 1 : Résultats obtenus sur le béton BO", Tech. Rep., Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 2004.

[26] M. Castellote, C. Andrade, and C. Alonso, "Chloride binding isotherms in concrete submitted to non-steady-state migration experiments", *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 1799–1806, 1999.

[27] V. Baroghel-Bouny, "Which toolkit for durability evaluation as regards chloride ingress into concrete ? - part II : Development of a performance approach based on durability indicators and monitoring parameters", in *Proc. Of the 3rd Int. RILEM Workshop : Testing and Modelling Chloride Ingress Into Concrete*, C. Andrade and J. Kropp, Eds., Madrid, Spain, 2004, pp. 137–163, RILEM.

[28] H.Y. Lin and L.S. Lee, "Estimations of activity coefficients of constituent ions in aqueous electrolyte solutions with the two-ionic-parameter approach", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 237, pp. 1–8, 2005.

[29] M.K. Khoshkbarchi and H.H. Vera, ", *AIChE J.*, vol. 42, pp. 249–258, 1996.

[30] S. Bonnet, *Influence Du Chlore sur Le Comportement a L'equilibre et sur Les Proprietes de Transfert de Materiaux Du Genie Civil*, PhD thesis, INSA de Toulouse, 1997.

[31] G. Villain, V. Baroghel-Bouny, C. Kounkou, and C. Hua, "Mesure de la perméabilité aux gaz en fonction du taux de saturation des bétons", *Revue française de génie civil*, vol. 2-3, pp. 251–268, 2001.

[32] V. Baroghel-Bouny, "Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials - part i : Essential tool for analysis of hyqral behaviour and its relation to paste structure", *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 3, pp. 414–437, 2007.

[33] K. Hong and R.D. Hooton, "Effects of cyclic chloride exposure on penetration of concrete cover", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 9, pp. 1279–1386, September 1999.

[34] D. Philip and R. Weyers, "Chloride penetration and deterioration of concrete bridge decks", *CCGDP*, vol. 5, no. 2, pp. 81–87, 1983.

[35] C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, and P. Castro, "Chloride threshold values to depassivate reinforcing bars embedded in a standardized OPC mortar", *Cem. Con. Res.*, vol. 30, pp. 1047–1055, 2000.

[36] A. Neville, "Chloride attack of reinforced concrete : An overview", *Materials and Structures*, vol. 28, pp. 63–70, 1995.

[37] J.O. Mejlhede, H.P. Freiesleben, A.M. Coats, and F.P. Glasser, "Chloride ingress in cement paste and mortar", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 1497Ű1504, 1999.

[38] B. Johannesson, *Transport and Sorption Phenomena in Concrete and Other Porous Media*, PhD thesis, Lund university, 2000.

[39] J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran, and R.F. Feldman, "Interaction of chloride and c-s-h", *Cement and Concrete Research*, vol. 20, no. 6, pp. 875–883, 1990.

[40] Rasheeduzzafar, S. Ehtesham-Hussain, and S.S. Al-Saadoun, "Effect of tricalcium aluminate content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete", *ACI Materials Journal*, vol. 89, no. 1, pp. 3–12, 1992.

[41] V.S. Ramachandran, R.C. Seeley, and G.M. Polomark, "Free and comined chloride in hydrating cement and cement compounds", *Materials and Structures*, vol. 19, pp. 285–289, 1984.

[42] V.S. Ramachandran, "Possible states of chloride in the hydratation of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride", *Materials and Structures*, vol. 4, no. 19, pp. 3–12, 1971.

[43] P. Lambert, C.L. Page, and N.R. Short, "Pore solution chemistry of the hydrated system tricalcium/sodium chloride/water", *Cement and Concrete Research*, vol. 15, pp. 675–687, 1985.

[44] C. Arya, N.R. Buenfeld, and J.B. Newman, "Factors influencing chloride-binding in concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 25, no. 2, pp. 291–300, 1990.

[45] E.M. Theissing, T. Mebius-Van de Larr, and G. De Wind, "The combining of the sodium chloride and calcium chloride by the hardened portland cement compounds C3S, C3S, C3A and C4AF", in *Proc. 8th Int. Symposium on Chemistry of Cement*, Rio de Janerio, 1986, pp. 823–828.

[46] A.K Suryavanshi and J.D. Scantlebury, "Mechanisme of friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate", *Cement and concrete research*, vol. 26, no. 5, pp. 717–727, 1996.

[47] V. Baroghel-Bouny, T. Chaussadent, and A. Rharinaivo, "Experimental investigations on binding of chloride in cimentitious materials", in *Chloride Penetration Into Concrete*, Saint-Rémy-les-Chevreuses, France, 1995, RILEM.

[48] L. Divet and R. Randriambololona, "Reply to the discussion on the paper "delayed ettringite formation : The effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and c-s-h phase"", *Cement and Concrete Research*, vol. 28, no. 12, pp. 1839–1840, 1998.

[49] O. Wowra and M.J. Setzer, "Sorption of chlorides on hydrated cement and C3S pastes", in *Proc. Of Int. RILEM Workshop "Resistance of Concrete to Freezing and Thawing"*, Setzer M.J. and Auberg R., Eds., Londres, 1997, pp. 146–153.

[50] H. Viallis-Terrisse, *Interaction Des Silicates de Calcium Hydratés, Principaux Constituants Du Cement, Avec Les Chlorures D'alcalins - Analogie Avec Les Argiles*, PhD thesis, UFR des Sciences et Techniques, Bourgogne, 2000.

[51] E.M. Theissing, T. Mebius-Van de Larr, and G. De Wind, "The combining of sodium chloride and calcium chloride by a number of different hardened cement pastes", *Cement and Concrete Research*, vol. 8, no. 6, pp. 683–692, 1978.

[52] G. Blunk, P. Gunkel, and H.G. Smolczyk, "The distribution of chloride between the hardening cement paste and pore solution", in *8th Int. Congress on the Chemistry of Cement*, 1986, pp. 85–90.

[53] C. Arya and Y. Xu, "Effect of cement type on chloride binding and corrosion steel in concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 20, no. 2, pp. 291–300, 1995.

[54] C.L. Page and O. Vennesland, "Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement paste", *Materials and Structures*, vol. 16, no. 91, pp. 19–25, 1983.

[55] H.U. Jensen and P.L. Pratt, "The binding of chloride ions by pozzolanic product in fly ash cement blends", *Advances in Cement Research*, vol. 2, no. 7, pp. 121–129, 1989.

[56] Rasheeduzzafar, S. Ehtesham-Hussain, and S.S. Al-Saadoun, "Effect of cement composition on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 21, no. 5, pp. 777–794, 1991.

[57] S. Diamond, "Chloride concentrations in concrete pore solution resulting from calcium and sodium chloride admixtures", *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 8, no. 2, pp. 97–102, 1986.

[58] K. Byfors, "Chloride binding in cement paste", *Nordic Concrete Research*, vol. 5, pp. 27–38, 1986.

[59] J.N. Enevoldsen, C.M. Hansson, and B.B. Hope, "Binding of chloride in mortar containing admixed or penetrated chloride", *Cement and Concrete Research*, vol. 24, no. 8, pp. 1525–1533, 1994.

[60] C. Dehghanian and C.E. Locke, "Effect of chloride ion type on corrosion of steel in concrete", in *8th International Congress on Metallic Corrosion*, Mainz, Germany, 1981.

[61] H.G. Midgley and J.M. Illston, "The penetration of chlorides into hardened cement pastes", *Cement and Concrete Research*, vol. 14, no. 4, pp. 546–558, 1983.

[62] A. Delagrave, J Marchand, J.P. Ollivier, S. Julien, and K. Hazrati, "Chloride binding capacity of hydrated cement paste systems", *Advanced Cement based materials*, vol. 6, no. 1, pp. 28–37, 1997.

[63] M.A. Bérubé and A. Carles-Gibergues, "La durabilité des bétons face à l'alcalis réactions - la durabilité des bétons", *Presses des Ponts et Chaussée*, pp. 285–350, 1992.

[64] A. Delagrave, *Mécanismes de Pénétration Des Ions Chlore et de Dégradation Des Systèmes Cimentaires Normaux et À Haute Performance*, PhD thesis, Université Laval, Québec, 1996.

[65] L. Tang, *Chloride Transport in Concrete - Measurement and Prediction*, PhD thesis, Departement of building materials, Chalmers University of technologiy, Göteborg, Suède, 1996.

[66] A.V. Saetta, R.V. Scotta, and R.V. Vitaliani, "Analysis of chloride diffusion into partially saturated concrete", *ACI Mater J.*, vol. 5, pp. 441–451, 1993.

[67] L.O. Nilsson, E. Poulsen, and P. Sandberg, Eds., *Chloride Penetration Into Concrete, State-of-the-Art, Transport Processes, Corrosion Initiation, Test Methods and Prediction Models*, Copenhagen, 1996. The Road Directorate.

[68] P. Mounanga, A. Khelidj, A. Loukili, and V. Baroghel-Bouny, "Predicting Ca(OH)2 content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach", *Cement and Concrete Research*, vol. 34, pp. 255–265, 2004.

[69] F. Beltzung and F.H. Wittman, "Dissolution of cement and early chemical shrinkage of cement paste", in *Proccc*, Baroghel-Bouny V. and Aïtcin P.C., Eds. RILEM, 2000, pp. 91–97, RILEM.

[70] F.M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*, Edward Arnold, 1970.

[71] T. Chaussadent, V. Baroghel-Bouny, H. Hornain, N. Rafaï, and A. Ammouche, "Effect of water-cement ratio of cement pastes on microstructural characteristics related to carbonation process", in *5th C.A.N.M.E.T./A.C.I. International Conference on Durability of Concrete*, Malhotra V., Ed., Barcelona, Spain, 2000, A.C.I., pp. 523–537.

[72] V. Papadakis, C. Vayenas, and M. Fardis, "Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete", *ACI Materials Journal*, vol. 88, no. 2, pp. 186–196, 1991.

[73] M. Thiery, *Modélisation de la Carbonatation Atmosphérique Des Matériaux Cimentaires. Prise En Compte Des Effets Cinétiques et Des Modifications Microstructurales et Hydriques*, PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.

[74] P.W. Brown, J. Pommersheim, and G. Frohnsdrff, "A kinetic model for the hydration of tricalcium silicate", *Cement and Concrete Research*, vol. 15, no. 1, pp. 35–41, 1985.

[75] L.J. Parrott and D.C. Killoh, "Prediction of cement hydration", *Br. Ceram. Proc.*, vol. 35, pp. 41–53, 1984.

[76] S. Diamond, "Effect of silica fume on pore solution chemistry of cement pastes", *Journal of American Ceramic Society*, vol. 66, no. 5, pp. 82–84, 1983.

[77] H. Hornain, *Application de la Microscopie Aux Recherches sur Le Ciment et Le Béton*, France, 1993, Cours de DEA Maise à l'ENS de Cachan.

[78] H.F.W Taylor, "A method for predicting alkali ion concentration in cement pore solution", *Adv. Cem. Res.*, vol. 1, pp. 5–16, 1987.

[79] H.W.W. Pollitt and A.W. Brown, *5th ISCC*, vol. 1, 1969, 322p.

[80] S.Y. Hong and F.P. Glasser, "Alkali binding in cement paste : Part i. the c-s-h phase", *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 1893–1903, 1999.

[81] H.J.H. Brouwers and R.J. Van Eijk, "Alkali concentration of pore solution in hydrating OPC", *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, pp. 191–196., 2003.

[82] T.C. Powers and T.L. Brownyards, "Studies of the physical properties of hardened cement paste", Bulletin 22, Research Laboratories of the Porland Cement Association, Chicago, 1948.

[83] C. Vernet, "Stabilité chimique des hydrates. mécanismes de défense du béton face aux agressions chimiques. durabilité des bétons", *Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, pp. 129–169, 1992.

[84] D. Damidot, U.A. Birnin-Yauri, and F.P. Glasser, "Thermodynamic investigation of the CaO-Al2O3-CaCl2-H2O system at 25c and influence of Na2O", in *Performance and Durability of Cementitous Materials*, 10th ICCC, Ed., Gothenburg (Sweden), 1994, 4.

[85] S. Chatterji, "Mechansim of CaCl2 attack on portland cement concrete", *Cement and Concrete Reasearch*, vol. 8, pp. 461–468, 1978.

[86] S. Monosi, I. Alver, and M. Collepardi, "Chemical attack of calcium chlorure on the portland cement paste", *IL Cemento*, vol. 82, no. 2, pp. 97–104, 1989.

[87] J.O.M. Bockris and A.K.N. Reddy, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Plenum, New York, 1997.

[88] S. Chatterji, "Colloid electrochemistry of saturated cement paste and some properties of cement based materials", *Advanced cement based material*, vol. 7, pp. 774–782, 1998.

[89] M. Masi, D. Colella, G. Radaelli, and L. Bertolini, "Simulation of chloride penetration in cementbased materials", *Cement and Concrete Research*, vol. 27, no. 10, pp. 1591–1601, 1997.

[90] E. Samson, J. Marchand, and J. J. Beaudoin, "Modeling the influence of chemical reactions on the mechanisms of ionic transport in porous materials : An overview", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 12, pp. 1895–1902, December 2000.

[91] T.Q. Nguyen, P. Dangla, V. Baroghel-Bouny, and Belin P., "An approach for the physico-chemical modelling of chloride ingress into cementitious materials", in *12th Int. Congress on the Chemistry of Cement*, Montréal, Canada, 2007.

[92] L.O. Nilsson, E. Poulsen, P. Sandberg, H.E. Sorensen, and O. Klinghoffer, *Chloride Penetration Into Concrete-State of the Art*, The Danish Road Directorale, Copenhagen, 1996.

[93] E.P. Nielsen, D. Herfort, and M.R. Geiker, "Binding of chloride and alkalis in portland cement systems", *Cement and Concrete Research*, vol. 35, pp. 117–123, 2005.

[94] F. Barberon, V. Baroghel-Bouny, H. Zanni, B. Bresson, J-B. DŠEspinose de la Caillerie, L. Malosse, and G. Zehong, "Interactions between chloride and cement-paste materials", *Magnetic resonance Imaging*, vol. 23, pp. 267–272, 2005.

[95] C. Abate and B.E. Scheetz, "Aqueous phase equilibria in the system CaO-Al2O3-CaCl2-H2O : The significance and stability of friedelŠs salt", *J. of the American Ceramic Society*, vol. 78, pp. 939–944, 1995.

[96] D. Damidot, U.A. Birmin-Yauri, and F.P. Glasser, "Thermodynamic investigation of the CaO-Al2O3-CaCl2-H2O system at 25o c and the influence of Na2O", *Il cemento*, vol. 4, pp. 243–254, 1994.

[97] R. Cartron and T. Chaussadent, "Influence de la teneur en C3A du ciment sur le piégeage des ions chlorure", Tech. Rep., Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1999, Rapport de stage.

[98] C.A.J. Appelo, "Multicomponent ion exchange and chromatography in natural systems", *Reviews in Mineralogy - Reactive Transport in porous Media*, vol. 34, pp. 193–227, 1996.

[99] B. Gerard, *Contribution Des Couplages Mécanique-Chimie-Transport Dans la Tenue À Long Terme Des Ouvrages de Stockage de Déchets Radioactifs*, PhD thesis, ENS de Cachan, France, 1996.

[100] M. Mainguy, *Modélisation Des Transferts Hydriques Isothermes En Milieu Poreux : Application Au Séchage Des Matériaux À Base de Ciment*, PhD thesis, ENPC, France, 1999.

[101] E. Samson and J. Marchand, "Numerical solution of the extended nernstŰplanck model", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 215, no. 1, pp. 1–8, July 1999.

[102] O. Truc, J.P. Ollivier, and L.O. Nilsson, "Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test - MsDiff code", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 10, pp. 1581–1592, October 2000.

[103] L.Y. Li and C.L. Page, "Modelling of electrochemical chloride extraction from concrete : Influence of ionic activity coefficients", *Computational Materials Science, v 9, n 3-4, Jan, 1998, p 303-308*, vol. 9, no. 3, pp. 303–308, January 1998.

[104] T.Q. Nguyen, V. Baroghel-Bouny, P. Dangla, and P. Belin, "Multi-level modelling of chloride ingress into saturated concrete", in *Proc. Of Int. RILEM Workshop : Performance Based Evaluation and Indicator for Concrete Durability*, R. Torrent V. Baroghel-Bouny, C. Andrade and K. Scrivener, Eds., Madrid, Spain, March 2006, RILEM.

[105] J. Marchand, "Modeling the behavior of unsaturated cement systems exposed to agressive chemical environment", *Materials and Structures*, vol. 34, pp. 195–200, 2000.

[106] J. Marchand, E. Samson, Y. Maltais, R.J. Lee, and S. Sahu, "Predicting the performance of concrete structures exposed to chemically aggressive environment - field validation", *Materials and Structures*, vol. 35, pp. 623–631, 2002.

[107] E. Guillon, *Durabilité Des Matériaux Cimentaires - Modélisation de L'influence Des Équilibres Physico-Chimiques sur la Microstructure et Les Propriétés Mécaniques Résiduelles*, PhD thesis, Ecole normale supérieure de Cachan, 2004.

[108] T.Q. Nguyen, V. Baroghel-Bouny, and P. Dangla, "Physical and chemical modelling of concrete exposed to seawater", *Computer and Concrete*, p. soumises, 2006.

[109] M. Collepardi, A. Marcialis, and R. Turriziani, "The kinetics of chloride ions penetration in concrete", *II Cemento*, vol. 67, pp. 157–164, 1970.

[110] A.S. Osterdal, H. Madsen, and B.F. Nielsen, "A non-parametric methode for estimation of the diffusion coefficient of chloride in concrete", in *International RILEM Workshop*, Saint Rémy-les-Chevreuse, France, 1995, pp. 171–181, RILEM.

[111] I. Petre-Lazar, *Evaluation Du Comportement En Service Des Ouvrages En Béton Armé Soumis À la Corrosion Des Aciers*, PhD thesis, Université Laval, 2001.

[112] P. N. Gospodinov, R. F. Kazandjiev, T. A. Partalin, and M.K. Mironova, "Diffusion of sulfate ions into cement stone regarding simultaneous chemical reactions and resulting effects", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 10, pp. 1591–1596, 1999.

[113] B. Martin-Perez and Z. Lounis, "Numerical modelling of service life of reinforced concrete structures", in *Workshop Life Prediction and Aging Management of Concrete Structures*, PARIS, 2003, RILEM.

[114] G.T. Yeh and V.S. Tripatri, "A critical evaluation of recent development in hydrogeochemical transport models of reative multichemical components", *Water resources research*, vol. 25, no. 1, pp. 93–108, 1989.

[115] E. Samson, J. Marchand, and J. J. Beaudoin, "Describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using the homogenization technique", *Cement and Concrete Research, Volume 29, Issue 8, August 1999, Pages 1341-1345*, vol. 29, no. 8, pp. 1341–1345, August 1999.

[116] A. Atkinson and A.K. Nickerson, "The diffusion of ions through water-saturated cement", *J. Mat. Sci.*, vol. 19, pp. 3068–3078, 1984.

[117] S. Goto and D.M. Roy, "Diffusion of ions through hardened cement pastes", *Cem. Concr. Res.*, vol. 11, pp. 751–757, 1981.

[118] A. Revil, "Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloïds and granular porous media : Unified model", *Journal of colloïds and interface science*, vol. 212, pp. 503–522, 1999.

[119] C. Moyne and M.A. Murad, "Electro-chemo-mechanical coupling in swelling clays derived from a micro/marco homogenization procedure", *International Journal of Solids and Structures*, vol. 39, pp. 6159–6190, 2002.

[120] M. Buil and J.P. Ollivier, "Conception des bétons : La structure poreuse, la durabilité des béton", *Presses de l'ENPC*, pp. 57–106, 1992.

[121] R. Barbarulo, J. Marchand, K. A. Snyder, and S. Prené, "Dimensional analysis of ionic transport problems in hydrated cement systems : Part 1. theoretical considerations", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, no. 12, pp. 1955–1960, December 2000.

[122] M. Mainguy and O. Coussy, "Propagation fronts during calcium leaching and chloride penetration", *Eng. Mech.*, vol. 126, pp. 250–257, 2000.

[123] W. Morris, A.Vico, and M. Vázquez, "Chloride induced corrosion of reinforcing steel evaluated by concrete resistivity measurements", *Electrochimica Acta*, vol. 49, no. 25, pp. 4447–4453, October 2004.

[124] J. Van der Lee and L. De Windt, "Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems", *J. Contam. Hydrol.*, vol. 47, pp. 265–282, 2001.

[125] D.P. Bentz, O.M. Jensen, A.M. Coats, and F.P. Glasser, "Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials i. experimental and computer modeling studies on cement pastes", *Cement and Concrete research*, vol. 30, pp. 953–962, 2000.

[126] R. Eymard, T. Gallouet, and R. Herbin, *Handbook of Numerical Analysis*, vol. The Finite Volume Method, P. G. Ciarlet and J. L. Lions, 2000.

[127] J.Z. Zhang and N.R. Buenfeld, "Membrance potential and its influence on chloride transport in cimentitious materials", in *2nd International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress Into Concrete*, Paris, France, 2000, RILEM.

[128] E. C. Thomas, "The determination of qv from membrane potential measurements on shaly sands", *Journal of Petroleum Technology*, pp. 1087–1096, 1976.

[129] A. Muurinen, H.P. Penttilä, and K. Uusheimo, "Diffusion of chloride and uranium in compacted sodium bentonite", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, vol. 127, pp. 743–748, 1989.

[130] M. Molera, T. Eriksen, and M. Jansson, "Anion diffusion pathways in bentonite clay compacted to different dry densities", *Applied Clay Science*, vol. 23, pp. 69–76, 2003.

[131] R.J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science : Principles and Applications*, Academic Press, New York, 1981.

[132] O. Francy, "Measuring chloride diffusion coefficients from non-steady state diffusion tests", *Cement and Concrete Research, v 28, n 7, Jul, 1998, p 947-953*, vol. 28, no. 7, pp. 947–953, July 1998.

[133] S. Chatterji, "Evidence of variable diffusivity of ions in saturated cementitious materials", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, no. 4, pp. 595–598, April 1999.

[134] Olivier Coussy and Robert Eymard, "Non-linear binding and the diffusion-migration test", *Transport in Porous Media*, vol. 53, no. 1, pp. 51–74, October 2003.

[135] E. Samson, G. Lemaire, J. Marchand, and J.J. Beaudoin, "Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions", *Computational Materials Science, v 15, n 3, August, 1999, p 285-294*, vol. 15, no. 3, pp. 285–294, August 1999.

[136] L. Tang, "Electrically accelerated methods for determining chloride diffusivity in concrete - current development", *Magazine of concrete research*, vol. 48, pp. 173–179, 1996.

[137] E. Samson and J. Marchand, "Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results", *Materials and Structures*, vol. 36, pp. 156–165, 2003.

[138] P.F. McGrath and R.D. Hooton, "Influence of voltage on chloride diffusion coefficient form the migration tests", *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, pp. 1329–1244, 1996.

[139] E. Samson, J. Marchand, and K.A. Snyder, "Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results", *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, vol. 36, no. 257, pp. 156–165, April 2003.

[140] L. Tang and L.O. Nilsson, "Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field", *Materials and Structures*, pp. 49–53, 1992.

[141] F. Schmidt and F.S. Rostasy, "A method of calculation of the chemical composition of the concrete pore solution", *Cement and Concrete Research*, vol. 23, no. 5, pp. 1159–1168, 1993.

[142] V. Baroghel-Bouny, "Which toolkit for durability evaluation as regards chloride ingress into concrete ? part i : Comparison between various methods for assessing the chloride diffusion coefficient of concrete in saturated conditions", in *Proc. Of the 3rd Int. RILEM Workshop : Testing and Modelling Chloride Ingress Into Concrete*, C. Andrade and J. Kropp, Eds., Madrid, Spain, 2004, RILEM, pp. 105–136.

[143] V. Baroghel-Bouny, P. Belin, M. Maultzsch, and D. Henry, "AgNO3 spray tests - advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete in laboratory and field conditions chloride ingress into concrete. results and experiences from applying colorimetric methods", *submitted to Materials and structures*, 2006.

[144] T. Maruya, K. Uji, and Y. Matsuoka, "Formulation of an equation for surface chloride content of concrete due to penetration of chloride", *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, pp. 258–267, 1990.

[145] H. Saito, Y. Tsuji, and H. Kataoka, "A model for predicting degradation due to dissolution of cement hydrate", *Trans. Jan. Con. Ins.*, vol. 22, pp. 119–130, 2000.

[146] O. Truc, *Predictiong of Chloride Penetration Into Saturated Concrete-Multi-Species Approach*, PhD thesis, INSA Toulouse, 2000.

[147] J.F. Daïan, "Transferts dans les bétons et durabilité des ouvrages. transport couplé d'humidité et de chlorures en milieu non stauré. II. données expérimentales et analyse des phénomènes de diffusion de chlorures", Tech. Rep., LCPC, 2000, Rapport de synthèse LTHE (Thème de Recherche OA9-Sujet nř3-programme 3.1).

[148] J.F. Daïan and N. Madjoudj, "Diffusion de sels dans les matériaux humides - analyse des processus couplés et étude expérimentale", *Revue française de génie civil*, vol. 5, pp. 331–355, 2001.

[149] L.O. Nilsson and L. Tang, *Transport Mechanism in Porous Media*, vol. 304 of *NATO ASI Series*, Kluwers Acad. Press, 1996.

[150] B. Johannesson, *Modelling of Transport Processes Involved in Service Life Prediction of Concrete*, PhD thesis, Lund university, 1998.

[151] B.F. Johannesson, "Prestudy on diffusion and transient condensation of water vapor in cement mortar", *Cement and Concrete Research*, vol. 32, no. 6, pp. 955–962, June 2002.

[152] B.F. Johannesson, "A theoretical model describing diffusion of a mixture of different types of ions in pore solution of concrete coupled to moisture transport", *Cement and Concrete Research*, vol. 33, no. 4, pp. 481–488, April 2003.

[153] Samson E., J. Marchand, K.A. Snyder, and J.J. Beaudoin, "Modeling ion and fluid transport in unsaturated cement systems in isothemal conditions", *Cement and Concrete Research*, vol. 35, pp. 141–153, 2005.

[154] A. Buchwald, "Determination of the ion diffusion coefficient in moisture and salt loaded masonry materials by impedance spectroscopy", in *3rd Int. Symposium*, Vienna, 2000, pp. 475–482.

[155] D. Benavente, M.A. Garcia Del Cura, and S. Ordornez, "Salt influence on evaporation from porous building rocks", *Construction and Building Materials*, vol. 17, pp. 113–122, 2003.

[156] D.R. Scotter, "Salt and water movement in relatively dry soil", *Aust. J. Soil Res.*, vol. 12, pp. 27–35, 1974.

[157] I.N. Nassar, R. Horton, and A.M. Globus, "Simultaneous transfer of heat, water, and solute in porous media : II. experiment and analysis", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 56, pp. 1357–1365, 1992.

[158] V. Baroghel-Bouny, T. Chaussadent, and A. Raharinaivo, "Etude expérimentale des effets couplés des transferts d'humidité et d'ions chlorures dans le béton jeune", *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, vol. 206, pp. 75–83, 1996.

[159] S.F Kelly and J.S. Selker, "Osmotically driven water vapor transport in unsaturated soils", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 65, pp. 1634–1641, 2001.

[160] V. Baroghel-Bouny, T. Chaussadent, and A. Raharinaivo, "Experimental investigations on binding of chloride and combined effects of moisture and chloride in cementitious materials", in *Proc. Of Int. RILEM Workshop : Chloride Penetration Into Concrete*, L.O. Nilsson and J.P. Ollivier, Eds., France, 1997, RILEM, pp. 290–301.

[161] S. Ben Nasrallah, O. Damak, H. Ben Dhia, and G. Arnaud, "Transfert de soluté au cours du séchage convectif", *Int. J. Heat Mass Transfert*, vol. 34, pp. 911–917, 1991.

[162] J. Bear and A. Gilman, "Migration of salts in the unsaturated zone caused by heating", *Letters in Mathematical physics*, vol. 19, pp. 139–156, 1995.

[163] I. Nassar and R. Horton, "Heat, water and solute transfert in unsaturated porous media. i - theory development and transport coefficient evaluation", *Transport in porous media*, vol. 27, pp. 17–38, 1997.

[164] O. Coussy, *Mechanics of Porous Continua*, Edition John Wiley and Sons Ltd., 1995.

[165] T.Q . Nguyen, P. Dangla, and J. Petkovic, "Transferts hydriques et ioniques dans des matériaux poreux de construction", in *Journées Des Sciences de l'Ingénier*, Dourdan, France, 2006.

[166] L. Mercury and Y. Tardy, "Pression négative et propriétés thermodynamique de l'eau capillaire", Tech. Rep. 324 :863-873, CRAS Paris, 1997.

[167] D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics*, John Wiley and Sons, New York, 1998.

[168] P. Bamforth, "The relationship between permeability coefficients for concrete obtained using liquid and gaz", *Magazine of Concrete Research*, vol. 39, no. 138, pp. 3–11, 1987.

[169] L.J. Klinkenberg, "The permeability of porous media to liquids and gases, drilling and production practice", *American Petroleum Institute*, pp. 200–207, 1941.

[170] M. Thiery, V. Baroghel-Bouny, N. Bourneton, G. Villain, and C. Stefani, "Une nouvelle approche de la modélisation des transferts hydriques dans les bétons", *Revue Européenne de Génie Civil*, soumis.

[171] M.T. Van Genuchenten, "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soil", *Soil Science Soc. Of Am.*, vol. 44, pp. 892–898, 1980.

[172] D.A. De Vries and A.J. Kruger, "On the value of the diffusion coefficient of water vapour in air", in *Proc. Of Colloque Int. Du CNRS No 160 : Phénomènes de Transport Avec Changement de Phase Dans Les Milieux Poreux Ou Colloïdaux*. CNRS, 1966, pp. 61–72.

[173] F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962.

[174] D.P. Bentz, E.J. Garboczi, and E.S. Lagergren, "Multi-scale microstructural modelling of concrete diffusivity : Identification of significant variables", *Cem. Concr. Aggre.*, vol. 20, pp. 129–139, 1998.

[175] V. Baroghel-Bouny, M. Mainguy, T. Lassabatere, and O. Coussy, "Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials", *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, pp. 1225–1238, 1999.

[176] J.C. Kotz and K.F. Purcell, *Chemistry and Chemical Reactivity*, Saunders College Publishing, New York, 1987.

[177] E.J. Reardon, "Activity coefficients of dissolved constituents", Tech. Rep., Departement of earth sciences, University of Waterloo, Canada, 1994, Aqueous Chemistry, Lecture notes-EAR 621.

[178] J.F. Zemaitis, D.M. Clark, M. Rafal, and N.C. Scrivner, *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, DIPPR (sponsored by AIChE), 1986.

[179] P. Debye and E. Hückel, "Zur theorie der elektrolyte i : Gefrierpunktserniedrigung und verwandte erscheinungen", *Phys. Z.*, vol. 24, no. 9, pp. 185–207, 1923.

[180] A.W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 3nd Ed. New York, 1976.

[181] K.S. Pitzer, "Theory : Ion interaction approach - activity coefficients in electrolyte solutions", in *CRC Press In.*, R.M. Pytkowic, Ed., 1979, pp. 157–208.

[182] C.L. Lin and L.S. Lee, "A two-ionic-parameter approach for ion activity coefficients of aqueous electrolyte solutions", *Fluid Phase Equilibria*, vol. 205, pp. 69–88, 2003.

[183] S. Bonnet and B. Perrin, "Influence de la présence des ions chlorures sur les propriétés à l'équilibre de différents mortiers", *Materials and Structures*, vol. 32, no. 221, pp. 492–499, 1999.

[184] P. Dangla, *Introduction À la Mécanique Des Milieux Poreux*, 2001, Cours de DEA Solide Structures et Systèmes Mécaniques.

[185] R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, and D. Everette, *Surface Tension and Adsorption*, Longmans, 1966.

[186] A. Lobet, *Influence Des Paramètres de Compositions Des Matériaux Cimentaires sur Les Propriétés de Transfert*, PhD thesis, INSA de Toulouse, 2003.

[187] D. Perraton, *La Perméabilité Aux Gaz Des Bétons Hydrauliques*, PhD thesis, INSA de Toulouse, 1992.

[188] Y. Mualem, "A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media", *Water Resour. Res.*, vol. 12, pp. 513–522, 1976.

[189] B.M. Savage and D.J. Janssen, "Soil physics principles validated for use in predicting unsaturated moisture movement in portland cement concrete", *ACI Mat. Journ.*, vol. 94, pp. 63–70, 1997.

[190] J.C. Parker, J. Lenhard, and T. Kuppusamy, "A parametric model for constitutive properties gouverning multiphase flow in porous media", *Water Res. Res.*, vol. 23, no. 4, pp. 618–624, 1987.

[191] N. Monlouis-Bonnaire, J. Verdier, and B. Perrin, "Prediction of the relative permeability to gas flow of cement-based materials", *Cement and Concrete Research*, vol. 34, pp. 737–744, 2004.

[192] R.J. Millington and R.C. Shearer, "Diffusion in aggregated porous media", *Soil. Sci.*, vol. 3, pp. 372–378, 1970.

[193] R. Millington, "Gas diffusion in porous media", *Science*, vol. 130, pp. 100–102, 1959.

[194] S. Chatterji, "On the non-applicability of unmodified fick's law to ion transport through cement based materials", in *1st Proc. Int. RILEM : Chloride Penetration Into Concrete*, France, 1997, pp. 64–73, RILEM.

[195] D. Archer and R. Carter, "Thermodynamic properties of the NaCl+H2O system", *Journal of Physical chemistry*, vol. 104, pp. 8563–8584, 2000.

[196] H.R. Thomas and M.R. Sansom, "Fully coupled analysis of heat, moisture and air transfer in unsaturated soil", *J.Engng.Mech.*, vol. 121, pp. 392–405, 1995.

[197] Y. Marcus, "The standard partial molar volumes of ions in solution. part 1 : The volumes in single non-aqueous solvents at 298.15k", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 118, pp. 3–8, 2005.

[198] J. Petkovic, H. P. Huinink, L. Pel, K. Kopinga, and R.P.J. Van Hees, "Salt transport in plaster/substrate layers", *Materials and Structures*, in press.

[199] H. Christopher and D.H. William, *Water Transport in Brick, Stone and Concrete*, Spon press, London, 2002.

[200] H.J.P. Brocken, M.E. Spiekman, L. Pel, K. Kopinga, and J.A. Larbi, "Water extraction out of mortar during brick laying : A NMR study", *Materials and Structures*, vol. 31, pp. 49–57, 1998.

[201] B. Martin-Pérez, *Service-Lifemodeling of R.C. Highway Structures Exposed to Chlorides*, PhD thesis, University of Toronto, 1998.

[202] L.O. Nilsson, "A numerical model for combined diffusion and convection of chloride in non-saturated concrete.", in *2nd International Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress Into Concrete*, 2000.

[203] Y. Wang, L. Li, and C.L. Page, "Modelling of chloride ingress into concrete from a saline environment", *Building and environment*, vol. 40, pp. 1573–1582, 2005.

[204] T.Q. Nguyen, V. Baroghel-Bouny, and P. Dangla, "A physical model for estimating the coupled transport of moisture and chloride ions in concrete", in *5th Int. Conference on Concrete under Severe Conditions Environment and Loading*, F. Toutlemonde, Ed., Tours, France, Juin 2007, LCPC, pp. 331–343.

[205] C.K. Larsen, *Chloride Binding in Concrete, Effect of Surrounding Environment and Concrete Composition*, PhD thesis, Norwegian University, 1998.

[206] T. Chaussadent, V. Baroghel-Bouny, and G. Platret, "Influence du chlorure de sodium sur le comportement hydrique du béton au jeune âge", in *Transferts Dans Les Bétons et Durabilité Des Ouvrages*, V. Baroghel-Bouny, Ed., Paris, 2000, pp. 125–141, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

[207] S. Caré, C. Richet, and P. Lovera, "Essais de diffusion des ions chlorure : Comparaison régime permanent - régime transistoire", in *Transferts Dans Les Bétons et Durabilité Des Ouvrages*, V. Baroghel-Bouny, Ed., Paris, 2000, pp. 185–188, LCPC.

[208] R..C. Weast, M.J. Astle, and W.H. Beyer, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, USA, 1986.

[209] A.H. El-Kated, "Determination of gamma-spectrometric parameters for some chloride salt solutions", *Annals of Nuclear Energy*, vol. 28, pp. 113–124, 2001.

[210] V. Baroghel-Bouny, M. Thiery, F. Barberon, O. Coussy, and G. Villain, "Assessment of transport properties of cementitious materials : A major challenge as regards durability", *Revue Européenne de génie civil*, 2007.

[211] R. Cerny, Z. Pavlik, and P. Rovnanikova, "Experimental analysis of coupled water and chloride transport in cement mortar", *Cement and Concrete Composites, v 26, n 6, August, 2004, p 705-715*, vol. 26, no. 6, pp. 705–715, August 2004.

[212] W. McCarter, H. Ezirim, and M. Emerson, "Absorption of water and chloride into concrete", *Magazine of Concrete Research*, vol. 44, no. 158, pp. 31–37, 1992.

[213] N.D. Buenfeld, M.T. Shurafa-Daoudi, and I.M. McLoughlin, "Chloride transport due to wick action in concrete", in *RILEM International Workshop on Chloride Penetration Into Concrete*, Saint-Rémy-les-Chevreuse, France, 1995, RILEM.

[214] S.R. Yeomans, "Performance of black, galvanized, and epoxy-coated reinforcing steels in chloride contaminated concrete", *Corrosion*, vol. 50, no. 1, pp. 72–81, 1994.

[215] B.R. Polder and H.A.W. Peelen, "Characterisation of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resitivity", *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, pp. 427–435, 2002.

[216] A. Andersen and L.O. Nilsson, "Salt and moisture transport in reinforced concrete exposed to de-icing salt", Tech. Rep. 82, The Danish Road Directorate, 1996.

[217] M. Saito, "Chlorid permeability of concrete under static and repeated loading", *Cement and Concrete Research*, vol. 25, no. 4, pp. 803–808, 1995.

[218] T. Sugiyama, "Determination of chloride diffusion coefficient and gas permeability of concrete and their relationship", *Cement and Concrete Research*, vol. 26, no. 5, pp. 781–790, 1996.

[219] C. Lim, "Microcracking and chlorid permeability of concrete under uniaxial compression, concrete", *Cement and Concrete Composites*, vol. 22, pp. 353–360, 2000.

Annexe A

Méthode des volumes finis

Pour illustrer la méthode des volumes finis, on considère un problème de diffusion-réaction d'un soluté (de concentration X par unité de phase liquide) à travers un milieu poreux de porosité ϕ. X constitue la variable inconnue de notre problème. $m(X)$ désigne le contenu molaire du soluté par unité de volume de matériau poreux (c'est-à-dire, $m(X) = \phi X$). La conservation de la matière s'écrit :

$$\frac{\partial m\,(X)}{\partial t} = -\operatorname{div}\mathbf{J}\,(X) \tag{A.1}$$

où $\mathbf{J}(X)$ est le flux en soluté à travers le milieu poreux. $\mathbf{J}(X)$ est décrit ici par la loi de Nerst-Planck :

$$\mathbf{J}\,(X) = -D\,(X)\left[\operatorname{grad} X + \frac{F}{RT} zX \operatorname{grad}\psi\right] \tag{A.2}$$

où ψ est le potentiel électrique provoqué par les mouvement des autres ions dans la solution.

Notons Ω le domaine de calcul. Il est discrétisé par un nombre fini de sous-domaines K de volume V_K. Leurs centres sont les points où sont localisés les inconnues X discrètes de notre problème (cf. figure A.1).

L'intégration spatiale de l'équation de bilan (A.1) est réalisée sur chaque sous-domaine K, on obtient :

$$\int_K \frac{\partial m(X)}{\partial t} d\Omega = -\int_K \operatorname{div}\mathbf{J}(X) d\Omega = -\int_{\partial K} \mathbf{J}(X)\cdot\mathbf{n} dS \tag{A.3}$$

La dérivée en temps est approchée par un schéma d'Euler implicite. La discrétisation en temps est notée avec un exposant n. Le pas de temps est dt et il définit le temps $n+1$ par $t^{n+1} = t^n + dt$. Le schéma numérique (A.1) devient alors,

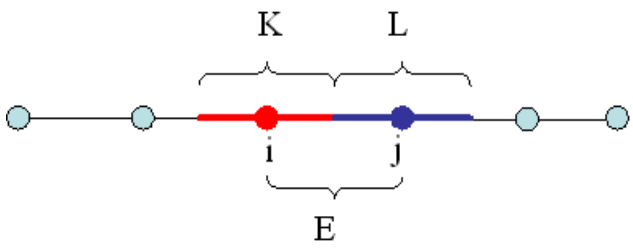


Figure A.1: *Discrétisation spatiale 1D par volume finis*

$$V_K \frac{m\left(X^{n+1}\right) - m\left(X^{n+1}\right)}{dt} = -\sum_{L \in N(K)} \int_{\sigma_{K,L}} \mathbf{J}(c) \cdot \mathbf{n}_{K,L} dS \tag{A.4}$$

où L est un volume de contrôle voisin de K. $\sigma_{K,L}$ définit l'interface commune à K et L. $\mathbf{n}_{K,L}$ est le vecteur unitaire à $\sigma_{K,L}$.

Chaque composante dans le membre droit de l'équation (A.4) est approchée par :

$$\int_{\sigma_{K,L}} \mathbf{J}(c) \cdot \mathbf{n}_{K,L} dS = -\frac{|\sigma_{K,L}|}{d_{K,L}} D^n_{KL} \left(X^{n+1}_L - X^{n+1}_K\right) - \frac{\partial \sigma_{K,L}}{d_{K,L}} A^n_{KL} \left(\psi^{n+1}_L - \psi^{n+1}_K\right) \tag{A.5}$$

où $|\sigma_{K,L}|$ désigne la surface de $\sigma_{K,L}$. $d_{K,L}$ est la distance séparant les centres de K et L. Une approximation semi-implicite des flux diffusifs entre éléments voisins du maillage est utilisée dans (A.5). Pour que le schéma décrit soit conservatif, les parties explicites de cette approximation sont approchées par une expression centrée entre deux éléments voisins K et L sous la forme :

$$\begin{aligned} D^n_{KL} &= \frac{D\left(X^n_L\right) + D\left(X^n_K\right)}{2} \\ A^n_{KL} &= \frac{F}{RT} z \frac{D\left(X^n_K\right) X^n_K + D\left(X^n_L\right) X^n_L}{2} \end{aligned} \tag{A.6}$$

De plus, une approximation implicite du gradient de X dans (A.5) est utilisée, afin d'obtenir une meilleure stabilité du schéma numérique.

Annexe B

Equation de Poisson

En général, le champ électrique présenté dans l'équation de Nernst-Planck doit vérifier l'équation de Poisson [115] :

$$\nabla\psi + \frac{F}{\epsilon}\left(\sum z_i c_i\right) = 0 \tag{B.1}$$

où ϵ est la constante diélectrique du milieu.

L'équation (B.1) est tout d'abord normalisé en utilisant des variables sans dimension :

$$\bar{\psi} = \frac{\psi}{\psi_o}\,;\, \bar{x} = \frac{x}{L_o} \text{ et } \bar{c}_i = \frac{c_i}{c_o} \tag{B.2}$$

où ψ_o, L_o et c_o sont le potentel électrique caractéristique, la longueur caractéristique, la concentration ionique caractéristique du problème (par exemple, L_o est la longueur maximale du domaine considéré, c_o est la concentration maximale dans la solution interstitielle, ψ_o est le potentiel électrique maxiamal dans la zone considérée).

En remplaçant ces nouvelles variables dans l'équation (B.1), l'équation de Poisson peut être écrite sous forme adimensionnelle (équation B.3) :

$$\nabla\bar{\psi} + \frac{1}{\eta}\left(\sum z_i \bar{c}_i\right) = 0 \tag{B.3}$$

Par conséquent, l'étude dimensionnelle de l'équation de Poisson mène à l'analyse d'une paramètre sans dimension caractéristique :

$$\eta = \frac{\epsilon\psi_o}{FL_o^2 c_o} \tag{B.4}$$

Il n'est pas facile d'interpréter ce nombre sans dimensions η. En effet, il dépend du potentiel électrique appliqué et des concentrations des espèces ioniques présentées dans la solution interstitielle. Il peut être important si le potentiel appliqué est important ou si les concentrations ioniques sont faibles

En effet, dans les expériences aux laboratoires, les concentrations des espèces ioniques sont entre 100 et 1000 mol.m^{-3}. Nous pouvons donc considérer $c_o = 500$ mol.m^{-3}. Les résultats de Arsenault [16] a montré que, pour essais de diffusion naturelle, la différence de potentiel électrique mesuré à l'interface éprouvette/solution est de l'orde de grandeur 10^{-2} V, tandis que pour les essais de migration, le potentiel appliqué est de l'orde de grandeur 10 V. On choisit donc le potentiel électrique caractéristique $\psi_o = 1$ V. En remplaçant ces valeurs dans l'équation (B.4), nous avons :

Tableau B.1: *L'ordre de grandeur de η en fonction de l'échelle d'observation*

Echelle d'observation	Béton	Pore capillaire	Gel
Longeur caractéristique L_o	cm	μm	nm
Ordre de grandeur de η	10^{-13}	10^{-5}	1

$$\eta = \frac{\psi_o \epsilon}{F L_o^2 c_o} = \frac{1 \times 80,1 \times 8,85 \times 10^{-12}}{9,65 \times 10^4 \times (L_o)^2 \times 500} = \frac{1,47 \times 10^{-17}}{L_o^2} \tag{B.5}$$

En effet, la longueur caractéristique L_o dépend de l'échelle observation, par exemple $L_o = 10^{-2}$ m pour les essais sur béton ou mortier (l'épaisseur de l'éprouvette). Les résultats obtenus à partir de l'essai porosimetry d'intrusion de mercure montre que le diamètre moyen des pore est environ $0,1$ μm, de sorte qu'il faille considérer une longueur caractéristique $L_o = 10^{-6}$ m si on réalise des calculs à l'échelle de pore.

On constate que, à l'échelle du béton, η est très petit. La concentration ionique et le potentiel électrique peuvent donc être exprimée sous la forme d'un développement asymptotique :

$$\bar{\psi} = \bar{\psi}^0(x) + \eta \bar{\psi}^1(x) + \eta^2 \bar{\psi}^2(x) + ... \tag{B.6}$$

$$\bar{c}_i = \bar{c}_i^0(x) + \eta \bar{c}_i^1(x) + \eta^2 \bar{c}_i^2(x) + ... \tag{B.7}$$

En remplaçant les expressions (B.6) et (B.7) dans l'équation (B.3), le regroupement des termes de même puissance de η permet d'extraire les équations suivantes :

A l'ordre η^0, on obtient :

$$\sum z_i \bar{c}_i^0(x) = 0 \tag{B.8}$$

Cette équation montre qu'à l'échelle centimètrique, l'équation de Poisson impose la condition d'électroneutralité. Mais, cette condition n'implique pas $\nabla \bar{\psi} = 0$ car le résultat à l'ordre η^1 permet d'écrire :

$$\nabla \bar{\psi}^0 + \left(\sum z_i \bar{c}_i^1 \right) = 0 \tag{B.9}$$

Par contre, à l'échelle nanométrique (L_o est de même ordre de grandeur que la longueur de Debye), η est de l'ordre de grandeur de 1. Alors, pour prendre en compte l'effet du champ électrique sur le transport des ions, il faut utiliser l'équation de Poisson.

L'équation de conservation macroscopique de la charge s'écrit alors à l'ordre η^0 :

$$\operatorname{div}\left(\mathbf{I}^0\right) = 0 \tag{B.10}$$

où le courant électrique est :

$$\mathbf{I}^0 = F \left(\sum z_i \mathbf{J}_i^0 \right) \tag{B.11}$$

A partir de (B.11) et en 1D, on peut relier directement le gradient du potentiel électrique aux gradients de concentration :

$$\mathrm{grad}(\psi) = -\frac{RT}{F}\frac{\sum_{i=1}^{N} D_i z_i \mathrm{grad} c_i \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}\right) + \mathbf{I}(t)}{z_i^2 c_i D_i} \tag{B.12}$$

Les résultats ci-dessus montrent que l'équation de Poisson implique la condition de l'électroneutralité (cf. equation B.8) à l'échelle du béton. C'est-à-dire, pour des simulations à l'échelle du béton, on peut utiliser tous les trois équations : Poisson, électroneutralité. Cela donnera les mêmes résultats.

Annexe C

Migration en régime stationnaire

L'interprétation des essais de migration généralement proposé dans la documentation scientifique est basée sur l'équation de Nersnt-Planck en supposant que le champ électrique externe est constant à travers le matériau. La solution analytique de l'équation de Nernst-Plank devient la suivante :

$$D_{\text{mig}}^{\text{Tang}} = \frac{J_{\text{Cl-}} \left(e^{aL} - 1\right)}{aC_{up}e^{aL}} \tag{C.1}$$

où $a = \dfrac{zF\Delta\psi}{RTL}$ et C_{up} est la concentration en chlorures dans la solution en amont, L est l'épaisseur de l'éprouvette. Enfin $\Delta\psi$ est la différence de potentiel électrique imposé aux éxtrémités de l'éprouvette.

Le profil de concentration en ions chlorure en régime stationnaire s'exprime sous la forme :

$$c^{\text{Tang}}(x,t) = C_{up}\left(\frac{e^{aL} - e^{ax}}{e^{aL} - 1}\right) \tag{C.2}$$

Cependant, l'hypothèse du champ électrique constante n'est pas toujours valable, surtout pour l'essai de migration en régime stationnaire. En effet, l'équation de Nernst-Plank dans le cas unidimentionnel peut s'écrire de la façon suivante :

$$J_i = D_i\frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{z_i F D_i c_i}{RT}\frac{\partial\psi}{\partial x} \tag{C.3}$$

En régime stationnaire, l'équation de conservation de la masse pour l'espèces ionique i, est la suivante :

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{z_i F}{RT}\frac{\partial}{\partial x}\left(c_i\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = 0$$

On pose : $c^+ = \Sigma c^+$ et $c^- = \Sigma c^-$ et suppose $|z_i| = 1$. La condition d'électroneutralité permet de déduire :

$$c^+ = c^- = c \tag{C.4}$$

En considérant l'équation (C.4), on peut écire :

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \pm \frac{F}{RT}\frac{\partial}{\partial x}\left(c\frac{\partial\psi}{\partial x}\right) = 0 \tag{C.5}$$

On peut déduire :

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial x}\left(c\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) = 0 \\ \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0 \end{cases} \tag{C.6}$$

Soit

$$c\,(x) = c_1 + \frac{(c_2 - c_1)}{L}x \tag{C.7}$$

et

$$c\frac{\partial \psi}{\partial x} = \text{const} \tag{C.8}$$

où c_1 et c_2 sont la concentration des cations (ou anions) en amont et en aval, respectivement.

En remplaçant l'équation (C.7) dans l'équation (C.8), on obtient :

$$\psi\,(x) = \frac{\psi_o}{\ln\frac{c_2}{c_1}} \ln\left(\frac{\frac{c_2-c_1}{L}x + c_1}{c_1}\right) \tag{C.9}$$

On trouve que le potentiel varie de façon non linéaire en fonction de l'espace x.

De plus, en utilisant l'équation (C.9) et l'équation de conservation de la masse pour les ions chlorure, on peut déduire la solution analytique du profil de concentration en ions chlorure comme suite :

$$c(x) = C_{up}\frac{\frac{c_2-c_1}{L}x + c_1 - c_2^{1-A}(\frac{c_2-c_1}{L}x + c_1)^A}{c_1 - c_2 e^{-\frac{F}{RT}\psi_o}} \tag{C.10}$$

où $A = \frac{F}{RT}\frac{\psi_o}{\ln c_2/c_1}$.

Enfin, on a trouvé une autre équation (cf. équation C.11) qui permet de calculer le coefficient de diffusion :

$$D_{\text{mig}} = \frac{L(c_1 - c_2 e^{-\frac{F}{RT}\psi_o})}{(c_2 - c_1)(A-1)C_{up}} J_{\text{Cl-}} \tag{C.11}$$

A titre d'exemple, la figure C.1 représente les profils de concentration et de potentiel électrique calculé par l'équation de Nernst-Planck simplifié et complète. On observe un écart important entre deux solutions.

Le coefficient de diffusion calculé selon l'équation (C.1) est plus faible que celui déterminé selon l'équation (C.11). Dans la condition d'essai considérée ($\psi_o = 10$ V, $L = 0,02$ m, $C_{up} = 500$ mol.m^{-3}, $c_1 = 600$ mol.m^{-3}, $c_2 = 100$ mol.m^{-3}), le rapport $D_{\text{mig}}^{\text{Tang}}/D_{\text{mig}}$ est égale à $0,47$.

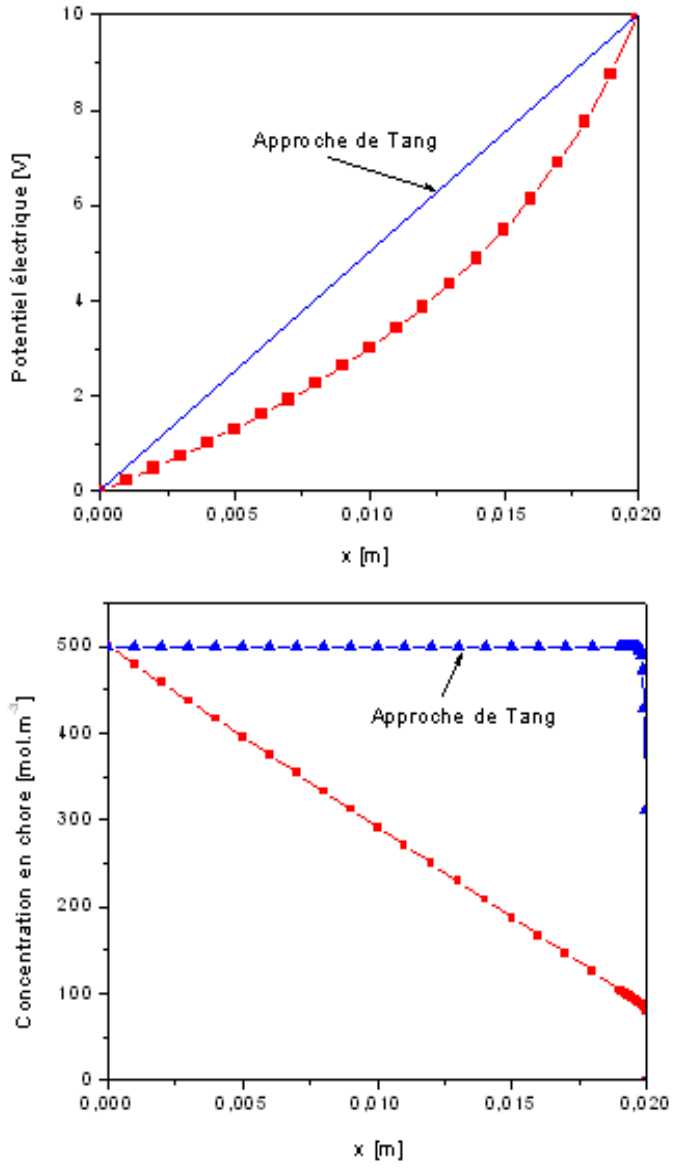


Figure C.1: *Profils de concentration en chlore et la distribution du pontentiel électrique dans l'éprouvette calculés par des aprroches analytiques différentes* ($\psi_o = 10\ V$, $L = 0,02\ m$, $C_{up} = 500\ mol.m^{-3}$, $c_1 = 600\ mol.m^{-3}$, $c_2 = 100\ mol.m^{-3}$).

Annexe D

Diffusion dans un mélange binaire gazeux

Les lois gouvernant l'écoulement des fluides dans un milieu poreux doivent satisfaire la positivité de la dissipation lié au mouvement des fluides mise en évidence dans [164, 184]. En condition isotherme et en l'absence des forces volumiques, la dissipation liée au transport de masse s'écrit :

$$-\frac{\mathbf{w}_g}{\rho_g}\nabla p_g - \frac{\mathbf{w}_l}{\rho_l}\nabla p_l - \sum_{k=a,v}\nabla\mu_k\mathbf{J}_k - \sum_{k=i,w}\nabla\left(\mu_k + z_k F\psi\right)\mathbf{J}_k \geq 0 \tag{D.1}$$

où F est la constante de Faraday, z_k est la valence de l'espèce k, ψ est le potentiel électrique.

Dans l'inégalité (D.1), les deux premiers termes correspondent aux dissipations dues aux transferts du liquide et du gaz sous l'effet du gradient de pression des phases. Les deux derniers termes sont les dissipations dues aux phénomènes de diffusion des ions et des gaz dans leur mélange. On pose alors :

$$\Phi_D^g = -\frac{\mathbf{w}_g}{\rho_g}\nabla p_g \tag{D.2}$$

$$\Phi_D^l = -\frac{\mathbf{w}_l}{\rho_l}\nabla p_l \tag{D.3}$$

$$\Phi_F^g = -\nabla\mu_a\mathbf{J}_a - \nabla\mu_v\mathbf{J}_v \tag{D.4}$$

$$\Phi_F^l = \sum_i -\nabla\left(\mu_i + z_k F\psi\right)\mathbf{J}_i - \nabla\mu_w\mathbf{J}_w \tag{D.5}$$

où Φ_D est la dissipation liée au mouvement convectif des mélanges et Φ_F la dissipation liée à la diffusion dans les mélanges.

Le transport s'effectue donc sous différentes formes où les forces motrices sont de différentes natures. La convection s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression du mélange alors que la diffusion est issu de l'agitation moléculaire. De plus, l'interaction entre les mouvements des phases liquide et gazeuse, en jugée très faible au vu du rapport entre les viscosités dynamiques de chaque phase [100]. Les lois de conduction de chaque fluide peuvent alors se découpler.

Dans l'hypothèse de découplage la plus restrictive, la positivité de chacun des terme dans l'inégalité (D.1)

$$\Phi_D^g \geq 0\,;\ \Phi_D^l \geq 0\,;\ \Phi_F^g \geq 0\,;\ \text{et}\ \Phi_F^l \geq 0 \tag{D.6}$$

suggère les lois de transfert correspondantes.

A titre d'exemple, nous allons examiner ici un mélange idéal de deux constituants gazeux : la vapeur d'eau et l'air sec. La condition (4.14) s'implique :

$$\mathbf{J}_a M_a + \mathbf{J}_v M_v = 0 \tag{D.7}$$

où M_a et M_v est la masse molaire de la vapeur d'eau et de l'air sec.

La dissipation associée aux transports diffusifs dans la phase gazeuse est donnée par :

$$\Phi_F^g = -\nabla\mu_a \mathbf{J}_a - \nabla\mu_v \mathbf{J}_v = -\mathbf{J}_a M_a \nabla\left(\frac{\mu_a}{M_a} - \frac{\mu_v}{M_v}\right) \geq 0 \tag{D.8}$$

Dans le cas d'un mélange binaire la diffusion relative s'opère donc à partir d'une seule force motrice et il n'y a qu'un seul flux indépendant.

En utilisant les définitions des potentiels chimiques (4.3), on peut réécrire la dissipation associée aux transports diffusifs dans la phase gazeuse pour la forme :

$$\Phi_F^g = -\mathbf{J}_a \frac{1}{p_g} \frac{(RT)^2}{M_v E_a E_v} \left[\frac{E_a E_v \left(M_v - M_a\right)}{RT} \nabla p_g + \rho_g \nabla\left(E_a\right)\right] \geq 0 \tag{D.9}$$

On adopte la loi linéaire suivante :

$$\begin{cases} \mathbf{J}_a = -\frac{f(\phi,S_l) D_{va}}{M_a} \left[\frac{E_a E_v (M_v - M_a)}{RT} \nabla p_g + \rho_g \nabla\left(E_a\right)\right] \\ \\ \mathbf{J}_v = -\frac{f(\phi,S_l) D_{va}}{M_v} \left[\frac{E_a E_v (M_a - M_v)}{RT} \nabla p_g + \rho_g \nabla\left(E_v\right)\right] \end{cases} \tag{D.10}$$

où D_{va} est le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air. Il dépend de la température et de la pression totale mais est indépendant de la composition du système.

La démarche précédente permet de montrer que les flux massiques des espèces chimiques ne sont pas indépendants. Ils se couplent par la pression du mélange ainsi que par un champ électrique local pour le cas de transfert des ions. La thermodynamique n'est qu'un guide : le choix de coupler ou non les phénomènes intervient après, en fonction des phénomènes que l'on veut étudier.

Annexe E

Activité de l'eau dans une solution multi-électrolytes

Considérons une solution aqueuse contenant N espèces ioniques i dont la concentration de chaque espèce est c_i. L'équation de Gibbs-Duhem permet d'écrire à pression et température constante :

$$\sum_{i}^{N} c_i d\mu_i + c_w d\mu_w = 0 \tag{E.1}$$

où μ_i et μ_w sont respectivement les activités chimiques de l'ion i et de l'eau. Celles-ci sont définies par :

$$d\mu_w = RTd\ln a_w \text{ et } d\mu_i = RTd\ln\left(m_i\gamma_i\right) \tag{E.2}$$

où m_i est la molalité de l'espèce i en solution. D'après la définition de la molalité, nous avons :

$$m_i = \frac{c_i}{c_w M_w} \tag{E.3}$$

En remplaçant cette équation dans l'équation (4.43), nous pouvons déduire :

$$d\ln a_w = -M_w \sum_i d\left[m_i\left(1+\ln\gamma_i\right)\right] + M_w \sum_i \ln\gamma_i dm_i \tag{E.4}$$

On a donc :

$$\sum_i \ln\gamma_i dm_i = d\Gamma \text{ avec } \Gamma\left(m_k\right) \tag{E.5}$$

et

$$\frac{\partial\ln\gamma_i}{\partial m_j} = \frac{\partial\ln\gamma_j}{\partial m_i} \tag{E.6}$$

On pose :

$$\xi_k = \frac{m_k}{I} \text{ avec } \frac{1}{2} z_k^2 \xi_k = 1 \tag{E.7}$$

Considérons la fonction :

$$\Gamma = \sum_i \xi_i \int_0^I L_i dI \tag{E.8}$$

où $L_i = \ln \gamma_i^{\text{Lin}}$ est le logarithme de l'activité de l'ion i calculé par la formule proposée par Lin et Lee [28] (cf.équation 4.36).

L'équation (E.8) s'implique :

$$d\Gamma = \left(\sum_k \xi_k L_k \right) dI + \sum_i \left[\int_0^I L_i dI + \sum_k \xi_k \int_0^I \frac{\partial L_k}{\partial \xi_i} dI \right] d\xi_i \tag{E.9}$$

qui doit s'identifier à :

$$d\Gamma = \sum_i \ln \gamma_i dm_i = \left(\sum_k \xi_k \ln \gamma_k \right) dI + \sum_i I \ln \gamma_i d\xi_i \tag{E.10}$$

$\forall\ d\xi_i$ tel que $\sum_i z_i^2 d\xi_i = 0$

D'où :

$$\begin{cases} \sum_k \xi_k \ln \gamma_k = \sum_k \xi_k L_k \\ I \ln \gamma_i = \int_0^I L_i dI + \sum_k \xi_k \int_0^I \frac{\partial L_k}{\partial \xi_i} dI + \lambda z_i^2 \end{cases} \tag{E.11}$$

λ est le multiplicateur de Lagrange associé à la condition (E.7). Il est déterminé par :

$$\begin{aligned} \sum_i I \xi_i \ln \gamma_i &= \sum_i \xi_i \int_0^I L_i dI + \sum_i \sum_k \xi_i \xi_k \int_0^I \frac{\partial L_k}{\partial \xi_i} dI + 2\lambda \\ &= I \sum_i \xi_i L_i \end{aligned} \tag{E.12}$$

D'où

$$2\lambda = I \sum_i \xi_i \left(L_i - \frac{1}{I} \int_0^I L_i dI \right) - \sum_i \sum_k \xi_i \xi_k \int_0^I \frac{\partial L_k}{\partial \xi_i} dI$$

Cela montre que $\ln \gamma_i \neq L_i = \ln \gamma_i^{\text{Lin}}$. C'est-à-dire que l'expression de l'activité ionique proposée par Lin et Lee [28] ne vérifie pas l'équation de Gibbs-Duhem (cf. équation E.1).