THESE

présentée pour l'obtention du diplôme de

Docteur de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

Spécialité : Structures et Matériaux

par

Viet-Hung NGUYEN

Sujet de la thèse :

COUPLAGE DEGRADATION CHIMIQUE - COMPORTEMENT EN COMPRESSION DU BETON

Soutenue le 4 octobre 2005 à l'E.N.P.C

devant le jury composé de :

Rapporteurs	:	M. CARCASSES
		F. SKOCZYLAS
Examinateurs	:	A. EHRLACHER
		B. NEDJAR
		H. COLINA
		F. DELERUYELLE
Directeur de Thèse	:	J.M. TORRENTI

Table des matières

Introduction générale **1**

1 Etude bibliographique **5**

1.1 Lixiviation des matériaux cimentaires 5

1.1.1 Généralités sur les matériaux cimentaires 5

1.1.1.1 Le ciment 5

1.1.1.2 Structure de la pâte ciment durcie et échange avec l'environnement 7

1.1.1.3 Le béton 9

1.1.2 Lixiviation des bétons 9

1.1.2.1 Théorie de la lixiviation du béton 9

1.1.2.2 Lixiviation simple 13

1.1.2.3 Lixiviation accélérée 14

1.1.2.4 Quelques résultats expérimentaux et influences des paramètres . . 21

1.1.3 Modélisation de la lixiviation des matériaux cimentaires 22

1.1.3.1 Approche de type géochimie 24

1.1.3.2 Approche simplifiée 25

1.1.4 Synthèse sur la lixiviation des matrices cimentaires 26

1.1.5 Influences du granulat sur le processus de lixiviation 27

1.2 Comportement mécanique du béton 29

1.2.1 Comportement en compression 30

1.2.2 Comportement en traction 32

1.2.3 Comportement cyclique traction-compression 33

1.3 Modélisation du comportement mécanique du béton 34
1.3.0.1 Plasticité 34
1.3.0.2 Modèles d'endommagement 36
1.4 Couplage chimie - mécanique des matériaux cimentaires 42
1.4.1 Couplage chimie-mécanique études expérimentales 42
1.4.1.1 Influence de la dégradation chimique sur le comportement mécanique 42
1.4.1.2 Influence de l'altération mécanique sur la lixiviation 45
1.4.1.3 Etudes couplées simultanément 48
1.4.2 Modélisation du problème couplé 50
1.4.2.1 Modèle de Gérard (1996) 50
1.4.2.2 Modèle de Ulm *et al* 51
1.4.2.3 Modèle de Kuhl *et al* 52
1.5 Conclusions du premier chapitre 54

2 Etude expérimentale **57**

2.1 Introduction 57
2.2 Formulation du béton 57
2.2.1 Matériaux 57
2.2.2 Formulation 58
2.2.3 Réalisation 60
2.3 Essai de dégradation du béton 61
2.3.1 Choix de la méthode de dégradation accélérée 62
2.3.2 Etude préliminaire : lixiviation du calcaire 63
2.3.3 Essai de lixiviation au nitrate d'ammonium 66
2.3.4 Technique de caractérisation de l'état dégradé 67
2.3.4.1 Mesure de la porosité à l'eau 68
2.3.4.2 Mesure de l'épaisseur de dégradation 68
2.3.5 Résultats des essais de lixiviation 70
2.3.5.1 Lixiviation de la pâte de ciment et du mortier sous solution de nitrate d'ammonium 70

2.3.5.2 Lixiviation du béton au nitrate d'ammonium 76
2.4 Comportement mécanique en compression après lixiviation 83
2.4.1 L'essai de compression et son exploitation 83
2.4.1.1 Préparation des éprouvettes et matériels 83
2.4.1.2 Réalisation 84
2.4.2 Résultats des essais de compression du béton 88
2.4.2.1 Essais de détermination de module d'Young 88
2.4.2.2 Essais de compression sous chargement cyclique 93
2.5 Essai de fluage sous lixiviation accélérée 97
2.5.1 Protocole d'essai 97
2.5.2 Résultats des essais de fluage 101
2.6 Conclusion du deuxième chapitre 102

3 Modélisation et validation du problème couplé chimie mécanique 104

3.1 Introduction 104
3.2 Un modèle élastique endommageable couplé avec la lixiviation chimique pour les cas de la pâte de ciment et du mortier 105
3.2.1 Equations gouvernant le problème couplé chimie-mécanique 105
3.2.1.1 Cinétique de la lixiviation 105
3.2.1.2 Problème d'endommagement mécanique 105
3.2.1.3 Thermodynamiques des milieux continus et loi de comportement . 107
3.2.1.4 Couplage chimie-mécanique 109
3.2.2 Un exemple de modèle élastique endommageable couplé avec la lixiviation appliqué à la pâte de ciment et au mortier 110
3.2.3 Formulation variationnelle et résolution numérique 112
3.2.3.1 Problème de lixiviation 112
3.2.3.2 Problème mécanique de l'endommagement 114
3.2.3.3 Discrétisation de la partie mécanique de l'endommagement 116
3.2.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux 118
3.2.4.1 Simulation de la lixiviation d'une pâte de ciment sous solution de nitrate d'ammonium 6M 118

3.2.4.2 Comportement en compression à différents états de dégradation . 121
3.2.5 Conclusion 122
3.3 Modélisation de la lixiviation des matériaux cimentaires à différentes échelles. Approche par homogénéisation 123
3.3.1 Méthode d'homogénéisation avec une approche à double échelle 124
3.3.2 Formulation variationnelle et algorithme de résolution 130
3.3.2.1 Le problème local à échelle de la cellule périodique 130
3.3.2.2 Le problème de dégradation du béton à l'échelle macroscopique . . 131
3.3.3 Exemples numériques et comparaison avec les résultats expérimentaux . . 132
3.3.3.1 Préparation des données du problème 132
3.3.3.2 Problème local sur une cellule périodique 136
3.3.3.3 Lixiviation du béton sous solution de nitrate d'ammonium 6 M . . 137
3.3.3.4 Un exemple de lixiviation non uniforme du béton 142
3.3.4 Conclusion 143
3.4 Modélisation du couplage dégradation chimique - comportement élastique-anélastique-endommageable du béton 145
3.4.1 Introduction 145
3.4.2 Choix de l'énergie du potentiel de dissipation 146
3.4.3 Equations du modèle 147
3.4.4 Formulation variationnelle et algorithme de résolution 148
3.4.5 Validation numérique 150
3.4.6 Conclusion 152
3.5 Un modèle élastoplastique endommageable couplé avec la lixiviation du béton . . . 153
3.5.1 Equations du modèle 153
3.5.1.1 Equations globales 153
3.5.1.2 Critère et loi d'écoulement de la plasticité 154
3.5.2 Algorithme de résolution 155
3.5.3 Validation numérique 155
3.6 Conclusions de la troisième partie 161

4 Exemple d'application **162**

4.1 Problème 162

4.2 Résultats 163

4.2.1 Le tunnel avec plate-forme 163

4.2.2 Le tunnel sans plate-forme 168

4.3 Conclusion 174

Conclusion générale et Perspectives **175**

Bibliographie **177**

Annexes **188**

A Plan d'essai et numérotation des éprouvettes **189**

A.1 Béton 189

A.2 Pâte et mortier 191

B Un exemple de modèle couplage dégradation chimique et endommagement mécanique : effet unilatéral **193**

B.1 Introduction 193

B.2 Choix d'énergie libre et potentielle de dissipation 194

B.3 Constitution des équations du problème 195

B.4 Formulation variationnelle et méthode de résolution numérique 196

B.4.1 Formulation variationnelle 196

B.4.2 Constitution des équations dans la base principale des déformations 197

B.5 Exemple numérique 200

Table des figures

1 Schéma du laboratoire souterrain (en haut), coque de déchet cimenté et puits d'accès (au milieu), galerie souterraine dans une représentation virtuelle (en bas) [ANDRA] 2

1.1 Schéma d'un site de stockage de surface des déchets radioactif [ANDRA] 10

1.2 Processus de lixiviation d'un matériau cimentaire 11

1.3 Bilan de matière sur un volume d'élémentaire dans le cas de la diffusion simple . . 12

1.4 Diagramme d'équilibre entre le rapport Ca/Si dans la phase solide et la concentration en calcium en solution interstitielle 14

1.5 Coupe d'une pâte de ciment de rapport E/C =0.4 après trois mois de lixiviation par une eau maintenue quasi-déminéralisée [Adenot et Faucon, 1996] 15

1.6 Quantité en calcium lixiviée en fonction de la racine carrée du temps [Tognazzi, 1998] 15

1.7 Flux entrée et sortie des ions calcium, de hydroxyte et de sulfates sous lixiviation à l'eau pure et à l'eau sulfatée [Planel *et al.*, 2004] 16

1.8 Description de l'essai de lixiviation accélérée LIFT 17

1.9 Quantités d'hydroxides lixiviées en fonction de la racine carrée du temps pour une pâte de ciment de E/C = 0.38 immergée dans une eau à pH =4.5 ; 8.5 et 11.5 [Adenot *et al.*, 1997] 18

1.10 Profils en calcium au MEB d'une pâte de ciment CEM I à E/C =0.5 [Carde *et al.*, 1996] 20

1.11 Lixiviation d'une pâte de ciment à différentes températures extrait de [Torrenti *et al.* 1999] 21

1.12 Modèle 1D des différents fronts de dissolutions lors de lixiviation d'une pâte de ciment (E/C = 0.4) avec $\eta = \frac{10^5 x}{2\sqrt{t}}$ où x, la profondeur en m et t en semaines [Adenot, 1992] 25

1.13 Profil des phases solides minérales et du pH en fonction de la profondeur après 5 semaines d'attaque par l'eau sulfatée [Planel, 2002] 25

1.14 Modèle multi-échelle pour tenir en compte l'effet des auréoles de transition 28

1.15 Prédiction du coefficient de diffusion des ions chlores dans le béton [Bentz, 2000] . 29

1.16 Essai de compression du béton sous chargement cyclique[Ramtami *et al.*, 1992] . . 30

1.17 Phénomène de localisation de déformation dans un essai de compression du béton [Torrenti *et al.*, 1993] 31

1.18 Essai de compression hydrostatique du béton [Chen, 1982] 31

1.19 Effet du confinement sur trois classes de béton ; comparaison entre confinement par un tube en acier et par une pression extérieure (extrait de [Torrenti, 2002] 32

1.20 Comportement du béton en traction directe [Terrien, 1980] 33

1.21 Le comportement dissymétrique en traction et en compression , effet unilatéral du béton [Mazars *et al.*, 1990] 34

1.22 La surface seuil dans le plan des contraintes principales 38

1.23 Comportement élémentaire en traction et en compression du béton [Mazars, 1984] 39

1.24 Profil en calcium dans la phase solide - microsonde (pâte de ciment CEMI $E/C = 0.45$) [Carde *et al.*, 1996] 43

1.25 Profil en calcium dans la phase solide - microsonde (pâte de ciment CEMI+fumée de silice $E/C = 0.45$,FS/C =0.3)[Carde *et al.*, 1996] 43

1.26 Courbes contraintes moyennes - déformations moyennes à différents taux de dégradation (pâte de ciment CEMI $E/C = 0.45$) [Carde *et al.*, 1996] 44

1.27 Courbes contraintes moyennes - déformations moyennes à différents taux de dégradation (pâte de ciment CEMI + fumées de silice $E/C = 0.45$, FS/C = 0.3)[Carde *et al.*, 1996] 44

1.28 Evolution du module d'Young en fonction de la concentration en calcium dans la phase liquide [Gérard, 1996] 45

1.29 Evolution relative de la microdureté avec la profondeur [Torrenti *et al.*, 1998]. . . 45

1.30 Essais de compression en fonction du taux de dégradation. [Le Bellégo, 2001] . . . 46

1.31 Profil de dégradation chimique dans la section droite d'une éprouvette en pâte de ciment après 10 jours. (a) ; évolution des épaisseurs dégradées en zone non fissurés et en fond de fissure en fonction de la racine carrée du temps (b) [Danese, 1997] . . 46

1.32 Influence de l'ouverture de fissure sur la dégradation chimique au voisinage de la fissure pour une pâte de ciment fissurée [Torrenti *et al.*, 1999] 47

1.33 Profils de teneur en calcium dans une matrice cimentaire avec une fissure de largeur 0.4 mm à différents temps de dégradation (a : 27 années ; b : 158 années ;c : 318 années ; d : 438 années) [Mainguy *et al.*, 2001]. 48

1.34 Schéma de montage de l'essai couplé simultané des actions chimique et mécanique. [Schneider et Chen, 1998] 49

1.35 essai de relaxation témoin d'une poutre (flèche imposée = 18 μm) dans l'eau de chaux [Le Bellégo, 2001] 49

1.36 essai de relaxation d'une poutre (flèche imposée = 18 μm) dans une solution NH_4NO_3 6M [Le Bellégo, 2001] 49

1.37 Influence de la relaxation pendant l'essai de dégradation chimique sur le comportement résiduel de la poutre dégradée en fibre intérieure[Le Bellégo, 2001] 50

1.38 Evolution de la contrainte maximale en fonction de la concentration en calcium en solution [Torrenti *et al.*, 1998] 52

1.39 Tableau récapitulatif des acquis et des lacunes des connaissances 56

2.1 Courbes granulométrie des granulats et courbe de référence établi par méthode de Dreux Gorisse 59

2.2 Coulage des éprouvettes en béton 61

2.3 Géométries des éprouvettes cylindriques creuse et pleine 61

2.4 Éprouvettes cylindriques recouvertes de résine de silicone 61

2.5 Comparaison des cinétiques de dégradation moyenne des différentes méthodes extrait dans [Le Bellégo, 2001] 63

2.6 Montage du protocole expérimental de lixiviation d'une carotte calcaire sous nitrate d'ammonium 64

2.7 Montage de l'essai de test de stabilité du granulat par rapport à la solution NH_4NO_3 64

2.8 Evolution du pH de la solution au cours de l'essai de lixiviation d'une carotte calcaire. 64

2.9 Evolution de la température de la solution au cours de l'essai de lixiviation d'une carotte calcaire. 64

2.10 Photos de l'échantillon à l'état sain et après 142 jours de dégradation dans la solution de NH_4NO_3 65

2.11 Disposition des éprouvettes dans un bac en plastique pour l'essai de lixiviation du béton sous solution de NH_4N0_3 6M 66

2.12 Schéma de montage de l'essai de lixiviation du béton sous solution de NH_4N0_3 6M 67

2.13 Disposition de l'essai de lixiviation de mortier et de pâte de ciment sous solution de NH_4N0_3 6M 68

2.14 Variation des couleurs de la phénolphtaléine et de la Thymolphtaléine suivant l'échelle de pH 69

2.15 Evolution du pH de la solution de nitrate d'ammonium au cours d'essai de lixiviation des pâtes de ciment et des mortiers. 72

2.16 Evolution de la température de la solution au cours de l'essai de lixiviation des pâtes de ciments et des mortiers. 72

2.17 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en pâte de ciment après 2 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 72

2.18 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en mortier après 2 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 72

2.19 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en pâte de ciment après 8 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 73

2.20 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en mortier après 8 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 73

2.21 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en pâte de ciment après 14 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 73

2.22 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en mortier après 14 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 73

2.23 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en pâte de ciment après 18 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 74

2.24 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en mortier après 18 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 74

2.25 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en pâte de ciment après 29 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 74

2.26 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en mortier après 29 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 74

2.27 Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps d'une pâte de ciment. 75

2.28 Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps d'un mortier 75

2.29 Evolution de pH de la solution suivi de l'essai de lixiviation du béton. 76

2.30 Evolution de la température de la solution suivi de l'essai de lixiviation du béton. . 76

2.31 Schéma des points de mesure des épaisseurs lixiviées. 77

2.32 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 36 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 77

2.33 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 36 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 77

2.34 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 57 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 78

2.35 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 57 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 78

2.36 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 105 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 78

2.37 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 105 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 78

2.38 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 153 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 79

2.39 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 153 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 79

2.40 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 197 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 79

2.41 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 197 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 79

2.42 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 274 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 80

2.43 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 547 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 80

2.44 Profil de concentration de calcium dans une éprouvette creuse après 163 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M. 81

2.45 Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps dans l'essai de lixiviation des éprouvettes pleines en béton. 81

2.46 Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps dans l'essai de lixiviation des éprouvettes creuses en béton. 82

2.47 Définition de la longueur de base de l'extensomètre. 84
2.48 Extensomètres utilisés pour la mesure des déformations. 84
2.49 Scénario de l'état de dégradation des éprouvettes à tester à la compression 85
2.50 Montage de l'éprouvette dans la presse et dispositif des capteurs et de l'extensomètre pour l'essai de compression du béton 86
2.51 Premier schéma de pilotage de l'essai de compression du béton. 87
2.52 Deuxième schéma de pilotage de l'essai de compression du béton 87
2.53 Courbe contrainte-déformation mesuré par l'extensomètre et par les capteurs entre plateaux pour le cas matériau sain. 88
2.54 Courbe contrainte-déformation mesuré par l'extensomètre et par les capteurs entre plateaux pour le cas matériau complètement dégradé. 88
2.55 Evolution du module d'Young en fonction du temps de dégradation pour les deux types d'éprouvette 90
2.56 Evolution de perte rigidité du béton en fonction du taux de dégradation pour les deux types d'éprouvette 90
2.57 Evolution de la résistance à la compression du béton en fonction du temps de dégradation pour les deux types d'éprouvettes. 91
2.58 Evolution de perte de la résistance du béton en fonction du taux de dégradation pour les deux types d'éprouvettes. 91
2.59 Courbe contrainte-déformation de l'essai de compression des éprouvettes pleines à différentes échéances de dégradation chimique. 92
2.60 Courbe contrainte-déformation de l'essai de compression des éprouvettes creuses à différentes échéances de dégradation chimique (résultats moyens de trois éprouvettes) 93
2.61 Courbe contrainte moyenne - déformation moyenne sous chargement cyclique d'une éprouvette pleine après 197 jours de dégradation au NH_4NO_3 94
2.62 Courbe contrainte-déformation du béton après 197 jours de dégradation au NH_4NO_3 (résultats de trois éprouvettes creuses) 94
2.63 Courbe contrainte moyenne - déformation moyenne sous chargement cyclique d'une éprouvette pleine après 274 jours de dégradation au NH_4NO_3 95
2.64 Courbe contrainte-déformation du béton après 274 jours de dégradation au NH_4NO_3 (résultats de trois éprouvettes creuses) 95

2.65 Courbe contrainte-déformation du béton sur une éprouvette pleine après 679 jours de dégradation au NH_4NO_3. 96

2.66 Courbe contrainte-déformation du béton après 679 jours de dégradation au NH_4NO_3 (résultats de trois éprouvettes creuses) 96

2.67 Eprouvettes en béton pour les essais de fluage. A gauche sous solution de nitrate d'ammonium, et à droite dans l'eau (essai témoin) 98

2.68 Photo du dispositif des essais de fluage sous solution de nitrate d'ammonium à 6M, et dans l'eau. 99

2.69 Schéma de montage de l'essai de fluage sous solution de nitrate d'ammonium à 6M. 100

2.70 Courbe de décollement de la cellule après 2 jours d'essai du fluage propre. 101

2.71 Courbe de décollement de la cellule après 2 jours d'essai du fluage sous lixiviation. 101

2.72 Courbe de décollement de la cellule après 86 jours d'essai du fluage propre. 101

2.73 Courbe de décollement de la cellule après 86 jours d'essai du fluage sous lixiviation. 101

2.74 Comparaison entre les déformation de fluage sous lixiviation à la solution de nitrate d'ammonoum 6M et dans l'eau en fonction du temps de chargement. 102

3.1 Schéma d'équilibre dissolution - précipitation dans le cas de la lixiviation au NH_4NO_3 6M d'une pâte de ciment[Tognazzi, 1998] 106

3.2 Porosité en fonction de la concentration de calcium c d'une pâte de ciment sous lixiviation au NH_4NO_3 6M [Tognazzi, 1998] 106

3.3 Présentation de l'évolution de la variable$\beta(\mathbf{x}, t)$ 106

3.4 Coefficient de diffusion effectif $\tilde{D}(c)$ en fonction de la concentration en calcium en solution c dans le cas de la lixiviation sous solution de nitrate d'ammonium 6M [Tognazzi, 1998] 109

3.5 Evolution du module d'Young E en fonction de c [Torrenti *et al.*, 1998] 110

3.6 Maillage de l'échantillon et conditions aux limites. 119

3.7 Profil de concentration en calcium en solution à différentes échéances de temps. . . 119

3.8 Profil de concentration en calcium dans la phase solide à différentes échéances de temps. 120

3.9 Evolution de l'épaisseur de dégradation chimique en fonction de la racine carrée du temps. Comparaison entre simulation et expérience [Tognazzi, 1998]. 121

3.10 Courbes contrainte moyenne - déformation moyenne à différentes épaisseurs de dégradation. Comparaison entre la simulation et l'expérience 122

3.11 Simulation par calcul direct de lixiviation du béton 124

3.12 Structure du béton. Notation de la séparation d'échelle 125

3.13 Relation entre la concentration en calcium dans la phase solide s et dans la solution interstitielle c 133

3.14 Porosité en fonction de la concentration en calcium en solution c 134

3.15 Coefficient de diffusion effectif en fonction de la concentration en calcium en solution 135

3.16 Morphologie circulaire et les composantes χ_1 (à gauche) et χ_2 (à droite) du champ de vecteur $\boldsymbol{\chi}$ correspondant. 136

3.17 Morphologie triangulaire et les composantes χ_1 (à gauche) et χ_2 (à droite) du champ de vecteur $\boldsymbol{\chi}$. 137

3.18 Stratégie d'homogénéisation employée pour la validation numérique 138

3.19 Profil de calcium dans le cas de la lixiviation du mortier après 8 jours. Comparaison simulation - expérience 139

3.20 Profil de calcium dans le cas de la lixiviation de la pâte de ciment après 14jours. Comparaison simulation - expérience 139

3.21 Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps (en jours) pour les lixiviations de la pâte de ciment et du mortier. Comparaison avec les résultats expérimentaux. 140

3.22 Evolutions de l'épaisseur de dégradation du béton en fonction de la racine carrée du temps (en jours) avec deux morphologies. Comparaison avec les résultats expérimentaux. 141

3.23 Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps (en jours) avec $\tau = 0.4$, pour les cas de lixiviation du béton. Comparaison avec les résultats expérimentaux. 142

3.24 Profil de la concentration de calcium en solution après 57 jours de lixiviation du béton. Comparaison avec les résultats expérimentaux. 143

3.25 Epaisseurs dégradées différentes entre l'intérieur et l'extérieur d'une éprouvette creuse 144

3.26 Conditions aux limites imposées dans le cas de simulation d'une éprouvette creuse 144

3.27 Profil de la concentration de calcium en solution après 163 jours de lixiviation d'une éprouvette creuse en béton. Comparaison essai-simulation 145

3.28 Module d'Young du béton en fonction de la concentration de calcium en solution (gauche) et comparaison avec les résultats expérimentaux (droit). 146

3.29 Courbes contrainte moyenne - déformation moyenne à différentes échéances de dégradation. Comparaison entre simulation et expérience. 151

3.30 Courbes contrainte moyenne - déformation moyenne à différentes échéances de dégradation. Comparaison entre simulation et expérience. 151

3.31 Profil de l'endommagement de l'éprouvette après 57 jours de dégradation au niveau du pic de contrainte. 152

3.32 Courbes contrainte moyenne - déformation moyenne du béton après 197 jours de dégradation sous chagement cyclique. Comparaison entre simulation et expérience. 153

3.33 Evolution du seuil plastique $\sigma_\infty(c)$ en fonction de la concentration en calcium c . . 157

3.34 Profil de l'endommagement de l'éprouvette creuse après 57 jours de dégradation au niveau du pic de contrainte. 158

3.35 Courbe contrainte moyenne déformation moyenne à différentes échéances de dégradation. Comparaison entre simulation et expérience. 159

3.36 Courbe contrainte moyenne déformation moyenne à différentes échéances de dégradation. Comparaison entre simulation et expérience. 159

3.37 Courbe contrainte moyenne déformation moyenne du béton après 197 jours de dégradation sous chargement cyclique. Comparaison entre simulation et expérience. 160

3.38 Courbe contrainte moyenne déformation moyenne du béton après 679 jours de dégradation (état complètement dégradé) sous chargement cyclique. Comparaison entre simulation et expérience. 160

4.1 Géométrie du tunnel. 162

4.2 Relation entre la concentration en calcium dans la phase solide (s) et dans la solution (c) dans le cas de la lixiviation simple d'un mortier. 164

4.3 Porosité du mortier en fonction de la concentration en calcium dans la solution (c) dans le cas de la lixiviation simple. 164

4.4 Coefficient de diffusion effectif du mortier en fonction de la concentration en calcium dans la solution (c) dans le cas de la lixiviation simple. 165

4.5 Profil de la concentration en calcium en solution dans le tunnel après 1000 ans de dégradation. 165

4.6 Profil de la concentration en calcium en solution sur une coupe de la paroi après 1000 ans de dégradation. 166

4.7 Module d'Young du béton fonction de cdans le cas de la lixiviation dans l'eau. . . 166

4.8 Zones d'isovaleur de la contrainte σ_{III} dans le tunnel après 1000 ans de dégradation sous sollicitation de poids propre. 167

4.9 Deformée du tunnel après 1000 ans de dégradation sous sollicitation de poids propre. 167

4.10 Zones d'isovaleur de la contrainte σ_{xx} dans le tunnel après 1000 ans de dégradation chimique sous sollicitations de poids propre et de pression de 1.8 MPa. 168

4.11 Zones d'isovaleur de la contrainte principale majeure σ_I dans le tunnel après 1000 ans de dégradation chimique sous sollicitations de poids propre et de pression de 1.8 MPa. 169

4.12 Zones d'isovaleur de la contrainte principale mineure σ_{III} dans le tunnel témoin (sans dégradation chimique) sous sollicitations de poids propre et de pression de 1.8 MPa. 169

4.13 Zones d'isovaleur de la contrainte mineure σ_{III} dans le tunnel après 1000 ans de dégradation chimique sous sollicitations de poids propre et de pression de 1.8 MPa. 170

4.14 Déformée du tunnel après 1000 ans de dégradation chimique sous sollicitations de poids propre et de pression de 1.8 MPa. 170

4.15 Zones d'isovaleur de la contrainte mineure σ_{III} dans le tunnel témoin sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 1.8 MPa 171

4.16 Zones d'isovaleur de la contrainte mineure σ_{III} dans le tunnel après de 1000 ans de dégradation sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 1.8 MPa . . 171

4.17 Zones d'isovaleur de la contrainte mineure σ_{III} dans le tunnel témoin sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 3 MPa 172

4.18 Zones d'isovaleur de la contrainte mineure σ_{III} dans le tunnel après de 1000 ans de dégradation sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 3 MPa . . . 172

4.19 Zones d'isovaleur de l'endommagement β dans le tunnel témoin sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 3 MPa 173

4.20 Zones d'isovaleur de l'endommagement β dans le tunnel après de 1000 ans de dégradation sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 3 MPa . . . 173

B.1 Courbe contrainte moyenne - déformation moyenne sous différents cycles de chargement de traction - compression 200

Liste des tableaux

1.1 Convention chimique cimentière. 6

1.2 Composition chimique du ciment. 6

1.3 Composition chimique principale du ciment. 7

1.4 Quelques résultats d'essais de lixiviation accélérée des matériaux cimentaires. . . . 23

1.5 Comparaison des trois essais de dégradation [Tognazzi, 1998]. 23

1.6 Résultats des essais de diffusion de l'eau tritiée à différents niveaux de chargement [Tognazzi, 1998]. 47

2.1 Composants principaux du ciment. 58

2.2 Types de granulats. 58

2.3 Composition du béton pour un m^3. 60

2.4 Résultat de lixiviation d'une carotte de calcaire. 65

2.5 Résultats de mesure de la porosité à l'eau de la pâte de ciment et du mortier. . . 71

2.6 Rigidité des éprouvettes après différentes échéances de dégradation. 89

2.7 Les caractéristiques du bâti de fluage. 97

3.1 Algorithme de résolution numérique du problème de lixiviation. 115

3.2 Algorithme du Lagrangien augmenté pour la partie mécanique-endommageable. . . 117

3.3 Algorithme de return mapping radial. 155

3.4 Détermination du multiplicateur plastique. 156

A.1 Les éprouvettes en béton et le plan d'essai. 189

A.2 Les éprouvettes en béton et le plan d'essai (*suite*). 190

A.3 Plan d'essai des éprouvettes en pâte de ciment et en mortier. 191

A.4 Plan d'essai des éprouvettes en pâte de ciment et en mortier (suite). 192

Introduction générale

Contexte

Aujourd'hui, la durabilité des structures en béton est un des facteurs importants dans les domaines du génie civil et du génie industriel. Elle est influencée non seulement par les chargements mécaniques mais aussi par l'environnement (marin, gel - dégel, pluie...). Ces influences deviennent plus importantes quand on doit garantir une durée de service pendant une grande période. Par exemple, les ponts, les tunnels, les réseaux d'assainissement ou le patrimoine bâti doivent avoir une longue durée dans le temps. Dans le cas des déchets radioactifs, les ouvrages en béton accueillant ces déchets doivent avoir une durée de vie très longue dépendant du niveau de radioactivité des déchets nucléaires.

Dans le domaine du stockage des déchets radioactifs, le béton est ou sera largement utilisé, notamment en tant que : matrice de conditionnement des déchets, conteneurs de colis de déchets, barrières ouvragées ou ouvrages souterrains comme les puits d'accès d'un stockage profond, les galeries, les niches ....La figure 1 présente quelques applications possibles du béton dans la gestion de déchets radionucléaires.

La longue période radioactive des déchets impose une durabilité des ouvrages sur des périodes très longues. L'échelle de temps à prévoir est de l'ordre de quelques centaines d'années jusqu'à des dizaines de milliers d'années. Ces échelles de temps rendent nécessaire une connaissance des mécanismes physico-chimiques qui sont à l'origine de la dégradation des propriétés chimiques hydrodynamiques et mécaniques du béton.

Sur le plan phénoménologique, les performances des confinements en béton reposent sur deux grands aspects physico-chimiques :

- les propriétés de transport (perméabilité ou diffusion)
- les propriétés chimiques au sens large, à savoir la spéciation en solution des radionucléides dans les eaux interstitielles des bétons, et la rétention des radionucléides sur des phases solides constitutives.

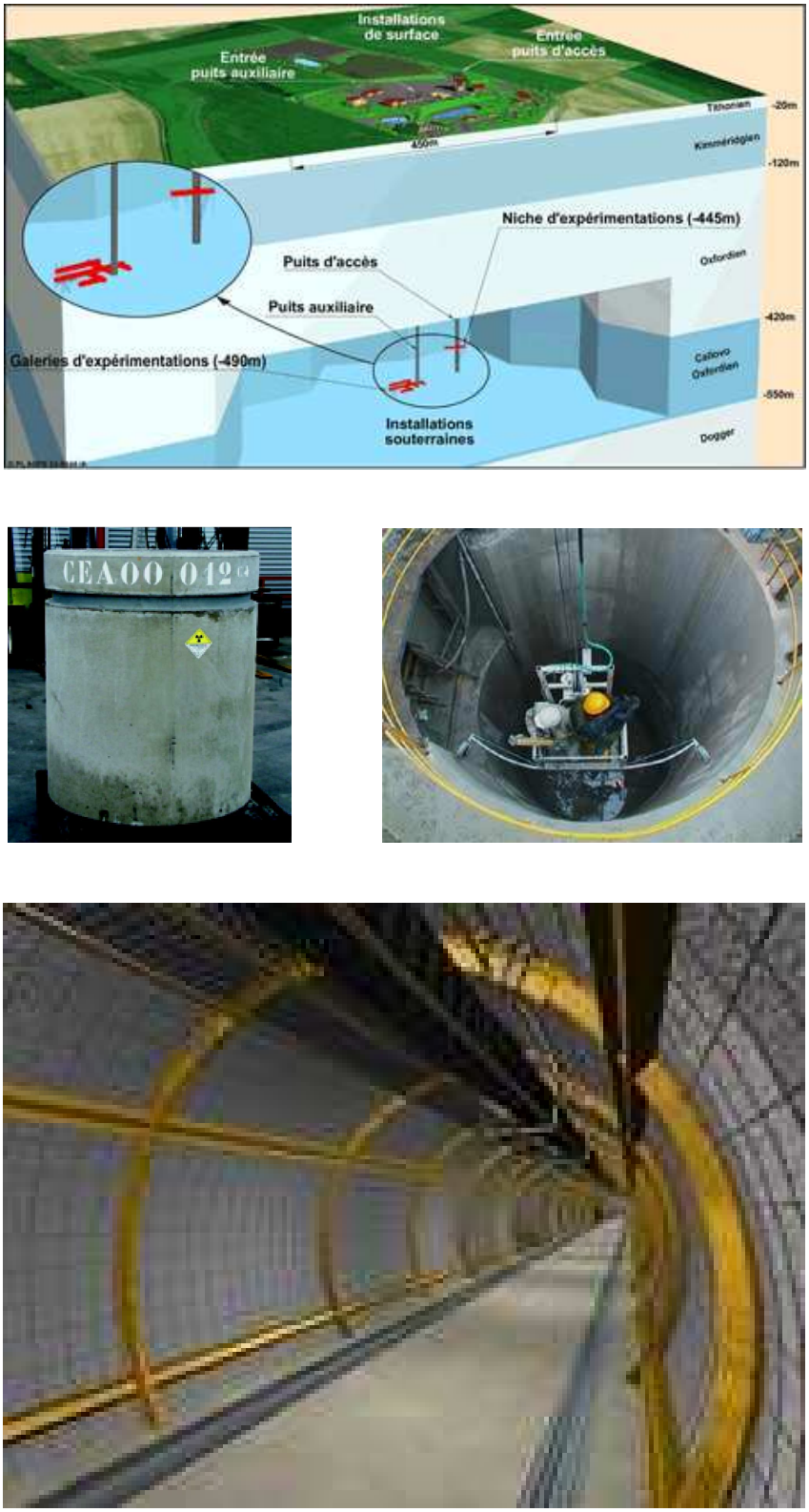


FIG. *1. Schéma du laboratoire souterrain (en haut), coque de déchet cimenté et puits d'accès (au milieu), galerie souterraine dans une représentation virtuelle (en bas) [ANDRA]*

Par ailleurs, par exemple dans les infrastructures d'exploitation des stockages, il faut aussi prendre en compte le comportement mécanique, ainsi que les couplages forts entre les propriétés chimiques, de transport et mécaniques.

Le mécanisme de dégradation chimique du béton consiste à une décalcification progressive du béton au cours du temps en contact avec un environnement agressif (par exemple l'eau de site). Cette dégradation provoque une augmentation de la porosité du béton qui modifie les propriétés physico-chimiques et mécaniques du béton. D'une part cette augmentation de porosité accélère le processus de transport de matières et entraîne une accélération de la dissolution des hydrates (notamment la portlandite). D'autre part, ceci induit une modification des propriétés mécaniques comme la perte de résistance, la perte de rigidité ... En plus, les sollicitations mécaniques créent des microfissures qui peuvent être des facteurs accélérant le processus de dégradation chimique.

Objectifs de la recherche

Dans ce contexte, il faut estimer l'état de dégradation à très long terme et le modéliser car le résultat à long terme n'est pas directement accessible par les expériences. Il nous faut trouver les paramètres nécessaires qui nous permettront de modéliser le comportement du béton à l'état dégradé. L'objectif de la recherche porte, donc, sur le comportement à long terme des bétons dans le contexte des stockages de déchets radioactifs avec les points principaux suivants :

- La cinétique de dégradation du béton en tenant compte de la présence de granulats
- La modélisation du comportement couplé du béton en compression avec la dégradation chimique.

Cadre de la thèse

Ce travail est réalisé dans le cadre d'une thèse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées en collaboration avec l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire. Il est divisé en 4 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui permet de comprendre la phénoménologie de la lixiviation des matériaux cimentaires et les facteurs influents, ainsi que les différentes modélisations du comportement des matériaux cimentaires lixiviés.

Le deuxième chapitre se concentre sur la partie expérimentale. Il a pour but d'étudier la cinétique de lixiviation du béton et son comportement mécanique résiduel, ainsi que les influences simultanées entre la dégradation chimique et le comportement mécanique en compression du béton.

Le troisième chapitre consiste d'abord à modéliser le couplage chimie-mécanique appliqué à la pâte de ciment et au mortier. Ensuite, dans le passage au béton, la cinétique de dégradation

du béton tient compte de la présence des granulats et elle est modélisée grâce à une technique d'homogénéisation. Il est complété par la modélisation du couplage de dégradation chimique avec le comportement élasto-anélastique endommageable et le comportement elastoplastique endommageable du béton.

Le quatrième chapitre présente un exemple d'application qui consiste à appliquer notre modélisation au cas d'une galerie de stockage.

Enfin, on conclut sur les résultats obtenus en proposant des études possibles à réaliser comme suite aux travaux présentés.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Lixiviation des matériaux cimentaires

1.1.1 Généralités sur les matériaux cimentaires

Les matériaux cimentaires peuvent être considérés à trois échelles :
- l'échelle microscopique
- l'échelle mésoscopique
- l'échelle macroscopique

Dans notre travail, nous ne nous intéressons qu'aux deux dernières échelles qui correspondent à la pâte de ciment et au béton. L'échelle mésoscopique correspond à une échelle où l'on distingue les granulats de la pâte de ciment, celle-ci étant homogène. A l'échelle macro, le béton est considéré comme un milieu continu avec des caractéristiques macroscopiques.

1.1.1.1 Le ciment

Pour simplifier les écritures nous utilisons les notations cimentières qui sont présentées dans le tableau (1.1) Les ciments anhydres sont des poudres minérales, obtenues par cuisson à 1450°C puis broyage d'un mélange intime de calcaire et d'argile, qui ont la capacité de durcir au contact de l'eau. Ils sont composés de clinker, de gypse et de constituants secondaires tels que les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes ou encore les pouzzolanes. Le clinker, constitué essentiellement de silicates et aluminates de calcium résultant de la combinaison de la chaux CaO avec la silice SiO_2, l'alumine Al_2O_3 et de l'oxyde de fer Fe_2O_3. Les principaux constituants du clinker et leur composition approximative sont présentés dans le tableau (1.2).

Le silicate tricalcilique est le constituant majeur et se présente sous forme de cristaux polygonaux de 20 à 50 μm de diamètre, le silicate bicalcique apparaît généralement sous forme de

	Convention cimentière chimique
CaO	C
SiO_2	S
Al_2O_3	A
Fe_2O_3	F
H_2O	H
SO_3	s

TAB. *1.1. Convention chimique cimentière.*

Matières	Formule chimique	Convention chimique	Pourcentage
Silicate tricalcilique	$3CaO.SiO_2$	C_3S	50% - 70%
Silicate bicalcilique	$3CaO.SiO_2$	C_2S	15% - 30%
Aluminate tricalcilique	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	5% - 10%
Aluminoferrite tétracalcilique	$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	C_4AF	5% - 15%

TAB. *1.2. Composition chimique du ciment.*

cristaux arrondis. Les cristaux de C_3A et C_4AF apparaissent généralement comme étant plus ou moins finement enchevêtrés.

Le grain de clinker est un conglomérat de C_3S et C_2S liés entre eux par une phase interstitielle composée de C_3A et C_4AF.

En fait, ces minéraux ne sont jamais purs et renferment toujours un faible pourcentage d'oxydes mineurs.

Les phases mineures associées à ces principaux minéraux sont la chaux libre CaO, l'oxyde de magnésium MgO et le sulfate de potassium K_2SO_4.

L'addition de gypse, à raison de 3% à 5% en moyenne, est nécessaire à la régulation de prise. Dans les catégories de ciments, selon la proportion du clinker et les constituants utilisés, la normalisation européenne $NFEN197-1$ retient cinq catégories de ciment courants :

- les ciments Portland purs (CEM I) qui contiennent au moins 95% de clinker et au plus de 5% constituants secondaires.
- les ciments Portland composé (CEM II/A ou B), ils contiennent au moins 65% de clinker et au plus de 35% d'autres constituants : laitier de haut fourneau, fumées de silice, pouzzolane naturelle, cendre volantes, calcaire et les constituants secondaires.
- les ciments de haut-fourneau (CEM III/A,B ou C) qui ont une teneur en laitier respectivement entre 36 et 64% ; 66 et 80% ; 81 et 95%

– les ciments pouzzolaniques (CEM IV/A ou B), qui contiennent des pouzzolanes à hauteur de 1 à 35% pour la catégorie A et 36 à 55% pour la catégorie B.
– les ciments composés au laitier et aux cendres (CEM V/A ou B) qui ont une teneur de clinker variant de 20 à 64%, les cendres volantes et le laitier variant de 18 à 50%

1.1.1.2 Structure de la pâte ciment durcie et échange avec l'environnement

La pâte de ciment, qui est initialement une suspension des grains de ciment dans l'eau, se structure au cours de l'hydratation et il se forme en corps poreux comprenant des phases solides et des vides. Ces cavités, qui constituent la porosité de la pâte de ciment durcie, sont plus ou moins remplies d'eau provenant de l'eau de gâchage ou du milieu extérieur. L'eau dans le pore est en équilibre avec les solides de la pâte de ciment et constitue la phase liquide (solution interstitielle).

L'hydratation des silicates de calcium anhydres, surtout des C_3S, a une importance particulière du fait que leurs produits d'hydratation sont à l'origine d'une grande partie des propriétés du ciment hydraté. Les réactions d'hydratation forment la portlandite ou chaux $Ca(OH)_2$, noté CH, sous forme de fine plaquettes hexagonales et des silicates de calcium hydratés, noté C-S-H. La taille des cristaux varie de quelques microns à quelques centaines de microns. L'hydratation de C_2S donne les mêmes produits d'hydratation que les C_3S, mais la cinétique est beaucoup plus lente et le bilan d'hydratation révèle une plus faible libération de chaux. Les C-S-H forment la structure de la base de la pâte de ciment, confèrent au béton sa résistance et sont responsables de la prise. Ils sont sous forme de fibres composées de lamelles enroulées sur elles mêmes [Kantro *et al.*, b, Kantro *et al.*, 2a]. Les autres hydrates présents dans une pâte de ciment hydratés sont issus de la réaction d'hydratation des aluminates comme l'ettringite (AFt), et le monosulfoaluminate (AFm).

Dans les phases solides, trois composants assurent la cohésion du matériau ; ce sont dans l'ordre décroissant d'importance : les silicates de calcium hydratés C-S-H, la portlandite CH et la série des aluminates. Les proportions dépendent de la nature et de la composition chimique du liant. A titre d'exemple, pour le ciment Portland, l'abondance relative (massive) des principaux hydrates est approximativement la suivante (tableau 2.1)

Composants	C-S-H	CH	AFm et AFt
Pourcentage en massive	70	20	10

TAB. *1.3. Composition chimique principale du ciment.*

Des travaux récents [Carde *et al.*, 1996, Le Bellégo, 2001] montrent que la dissolution de la portlandite peut entraîner une perte de résistance jusqu'à 60% de la résistance en compression initiale. Elle joue un rôle très important dans la durabilité des bétons. En effet la portlandite est une phase très soluble et rapidement lixiviée dès que le pH dans la solution interstitielle diminue.

Dans le cas des bétons sans portlandite ou presque, il est évident que les C-S-H assurent le rôle de cohésion. Un ajout de fumée de silice tend à réduire la présence de portlandite par réaction pouzzolanique, et de ce fait augmente la quantité des C-S-H.

Dans les C-S-H, l'eau peut apparaître sous trois formes : interfeuillet, interlamellaire, et hydroxylique. La quantité d'eau lié est difficilement qualifiable. Selon l'étude de [Fujii et Kondo, 1981], la composition du gel C-S-H peut être représentée comme une solution solide de CH et d'un gel de silicate de formule approximative $nCaO.SiO_2.(n + 0.8)H_2O$ où n varie de 0.8 jusqu'à 1.8 et dépend en effet largement de la nature du ciment. Dans le cas des ciments qui ne produisent pas de portlandite, le rapport CaO/SiO_2 est nettement plus faible que dans le cas de ciment Portland. Il est généralement admis que n pourrait prendre le valeur 1.7 pour le ciment Portland, la valeur 1.3 pour le ciment de laitier et la valeur inférieure de 1.0 pour le ciment pouzzolanique.

Des études de [Greenberg *et al.*, 1960, Fujii et Kondo, 1981, Taylor, 1997, Berner, 1988] ont montré qu'il existe un équilibre thermodynamique entre les hydrates de la pâte de ciment et les ions de la solution interstitielle. Cet équilibre est lié avec la relation entre le rapport de CaO/SiO_2 global dans la phase solide et la concentration en calcium de la solution. L'évolution du rapport de CaO/SiO_2 dans la pâte de ciment dépend de la composition de la solution interstitielle. Cet équilibre a une influence importante sur les propriétés de transfert de la pâte de ciment. Quand il se déplace vers le côté de la dissolution, il fait augmenter la porosité dans la pâte de ciment et la capacité d'échange avec l'environnement à cause de la différence de concentration de l'espèce chimique considérée dans la solution interstitielle et dans l'environnement.

La porosité de la pâte de ciment joue aussi un rôle important dans le processus d'échange. Dans les matériaux cimentaires, elle présente une gamme large par sa taille et sa propriété. La taille de pores varie de 1 nanomètre à 1 millimètre. Le travail de [Verbeck et Helmuth, 1968] a montré qu'il existe deux pics bien distincts dont la position varie légèrement suivant les caractéristiques du mélange. Grâce à ces pics on peut classer deux types de pores :

- les micropores correspondent aux espaces interfeuillets des C-S-H ou les pores du gel ;
- les pores capillaires ont une taille de l'ordre de 300 à 800 nanomètres ; ils correspondent au volume non comblé par les produits d'hydratation.

On peut aussi ajouter la porosité créée par la fissuration, la porosité créée par les bulles d'air entraîné, les microfissures apparaissant au cours de l'exploitation (à cause de déformations différées, ou d'un chargement mécanique, thermique, chimique ...). Tognazzi [Tognazzi, 1998] a montré que les fissures favorisent les échanges avec l'environnement et que le coefficient de diffusion augmente quand la porosité augmente.

1.1.1.3 Le béton

Le béton est un mélange de liant, de granulat (sable, gravier) et d'eau. Après la prise, il se forme un milieu poreux constitué d'un squelette granulaire, d'une pâte de ciment hydratée et de vides plus ou moins occupés par une solution interstitielle composée d'eau chargée en ions alcalins, Ca^{++}, OH^{-} et caractérisée par un pH basique. Dans notre cas, le béton est considéré comme complètement saturé.

La présence de granulats modifie les propriétés de transfert du béton par rapport à une pâte de ciment. Dans le béton et mortier, lors de l'hydratation du ciment, plusieurs phénomènes se développent aux interfaces pâte-granulat formant une zone plus poreuse que le reste de la pâte de ciment. Ces zones favorisent les processus de diffusion du béton. Elles sont appelées *auréoles de transition*. En revanche, les granulats sont imperméables, ils sont des obstacles qui gênent les transferts avec l'environnement. La longueur du parcours de diffusion s'allonge à cause de la présence des granulats. Ce phénomène se traduit par un paramètre appelé *tortuosité*. Nous allons le détailler ultérieurement.

1.1.2 Lixiviation des bétons

Dans les ouvrages de stockage de déchets radioactifs utilisant des barrières ouvragées en béton (voir figure 1.1), la longue durée de vie des déchets impose en particulier une durabilité de la barrière ouvragée en béton sur de longues périodes. Comme, ces barrières sont en contact avec les eaux de site celles-ci peuvent provoquer la dégradation du béton. En effet, quand les matériaux cimentaires sont mis dans un milieu agressif comme une eau déionisée ou une solution de nitrate d'ammonium, il se produit plusieurs phénomènes physiques et chimiques complexes, des réactions chimiques, des processus de dissolution et un échange avec l'environnement.... Au cours du temps, ces phénomènes conduisent à des pertes de capacité portantes et de qualité des ouvrages. L'ensemble de ces phénomènes est généralement regroupé sous le nom de lixiviation.

1.1.2.1 Théorie de la lixiviation du béton

La lixiviation résulte des déséquilibres liés au transport d'ions de la solution interstitielle directement en contact avec les phases solide du béton. A priori, ce transport peut être assuré par diffusion ou perméation. Mais, dans le contexte des ouvrages de stockage de déchets radioactifs, les gradients de pression au sein des structures en béton considérées seront très faibles et on peut négliger le transport de l'eau par perméation. Le processus de lixiviation du matériau est présenté de façon simple à la figure 1.2.

On aura donc les deux phénomènes consécutifs suivants avec chacun sa propre cinétique :

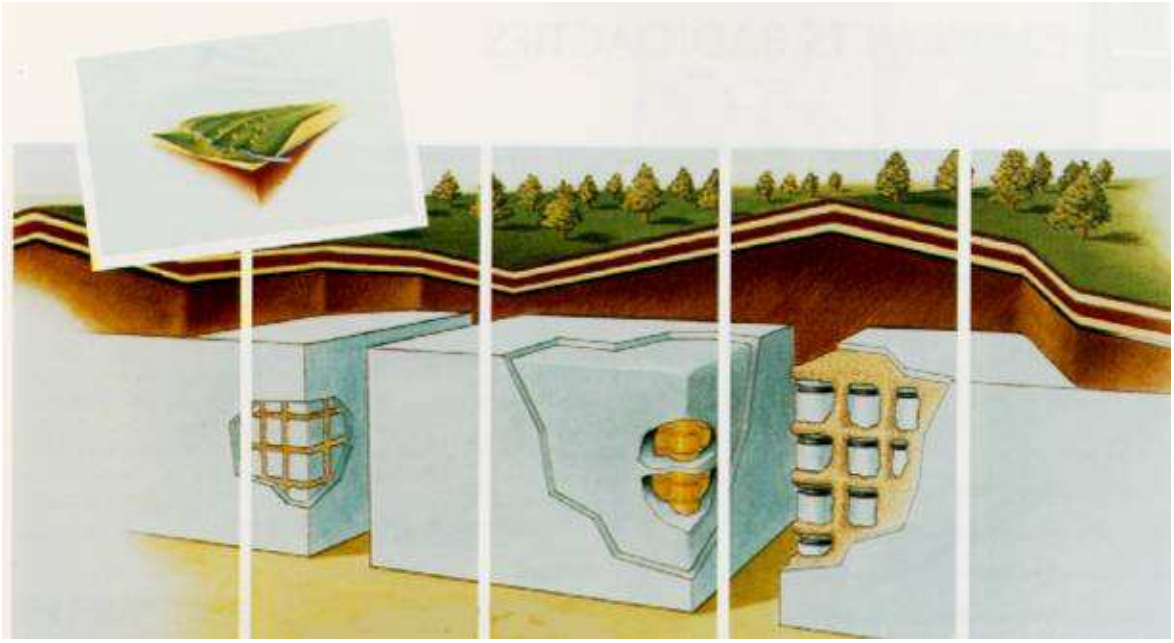


FIG. *1.1. Schéma d'un site de stockage de surface des déchets radioactif [ANDRA]*

- *un transport de matière par diffusion,* engendré par les gradients de concentration entre la solution interstitielle de la pâte de ciment du béton et la solution agressive ;
- *des réactions chimiques de dissolution - précipitation,* provoquées par les variations de concentrations résultant de la diffusion. Si l'on compare la cinétique de ces réactions par rapport au temps caractéristique du transport, on s'aperçoit que les réactions chimiques sont beaucoup plus rapides. Cela conduit à négliger la cinétique de ces réactions : c'est l'hypothèse d'équilibre chimique local.

La mise en équation du processus de lixiviation du matériau cimentaire est basée sur la loi de Fick (1855). La première loi de Fick, dans le cas d'un transfert uniaxial, s'écrit :

$$q_x = -D_{i,j}\frac{\partial c_i(x,t)}{\partial x} \tag{1.1}$$

où q_x est le flux de matière par unité de surface dans la direction x ($mol.m^{-2}.s^{-1}$), $D_{i,j}$ est le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le milieu poreux j ($m^2.s^{-1}$), c_i est la concentration de la substance diffusante i($mol.m^{-3}$) et t est le temps.

Un bilan de matière sur une épaisseur élémentaire permet d'établir la deuxième loi de Fick (voir figure 1.3). Ce bilan traduit la variation de flux dans un volume d'épaisseur élémentaire pendant un intervalle de temps :

$$2dx\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = S.(q_x - \frac{\partial q_x}{\partial x}dx) - S.(q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x}dx) \tag{1.2}$$

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial q_x}{\partial x} \tag{1.3}$$

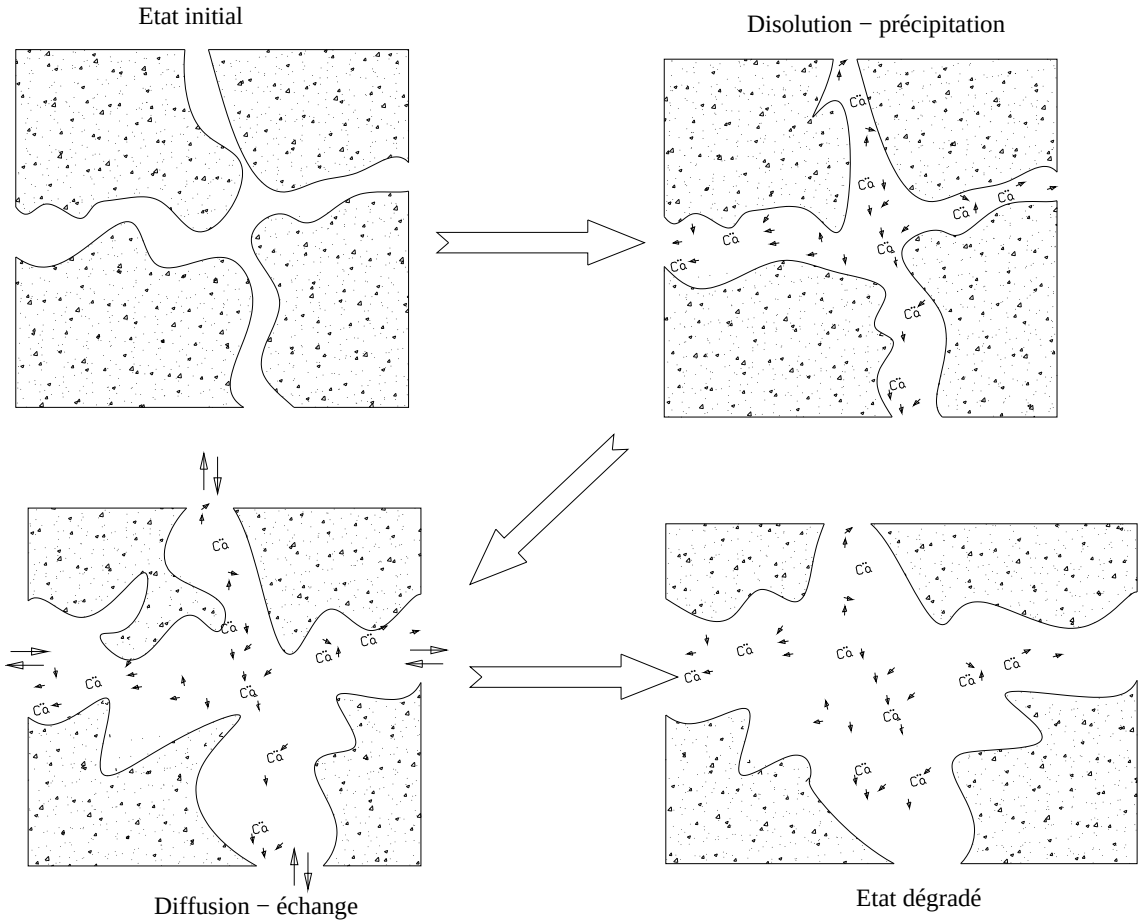


FIG. *1.2. Processus de lixiviation d'un matériau cimentaire*

La combinaison de ces deux équations donne la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_{i,j}\frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial^2 x} \tag{1.4}$$

La résolution de la deuxième loi de Fick conduit à l'équation de lixiviation d'un processus unidimensionnel (avec $D_{i,j}$ indépendant de x et t) et dans le cas d'un milieu semi-infini, la solution s'écrit :

$$C_i(x,t) = (C_{i,1} - C_{i,0})erf[\frac{x}{2\sqrt{D_{i,j}.t}}] + C_{i,0} \tag{1.5}$$

où $C_{i,0}$ et $C_{i,1}$ sont respectivement la concentration de l'espèce i dans la solution agressive et dans le matériau et la fonction erf est la fonction d'erreur [1]. Ainsi, la quantité d'élément i qui migre dans la solution agressive pendant un intervalle de temps t est égale à :

$$Q_i = -S\int_0^t D_{i,j}\phi_j[\frac{\partial C_i(x,\tau)}{\partial x}]d\tau = -2S(Ci,1 - Ci,0)\phi_j\sqrt{\frac{tDi,j}{\pi}} \tag{1.6}$$

[1]La fonction d'erreur est définie par la relation $erfx = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x \exp(-u^2 du)$

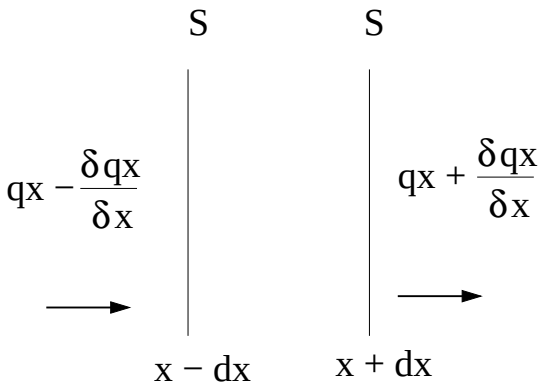


FIG. *1.3. Bilan de matière sur un volume d'élémentaire dans le cas de la diffusion simple*

où ϕ_j est la porosité du matériau j. L'expression 1.6 nous permet de comprendre plusieurs cas de figure, dans le cas d'un milieu semi-infini :

- *Evolution de la cinétique de dégradation* : pour un matériau j donné (Di, j = cte et ϕ_j = cte) mis en contact avec une solution agressive, la cinématique de dégradation est proportionnelle à la racine carrée du temps.

- *solutions agressives différentes* : pour un matériau j donné (avec Di, j = cte et ϕ_j = cte) et avec une surface diffusionnelle constante, la différence des cinétiques de dégradation est liée aux différentes concentrations de l'espèce i entre la solution agressive et la solution interstitielle ($C_{i,1} - C_{i,0}$). Dans le cas où les $C_{i,0}$ sont identiques dans les solutions agressives considérées (la concentration de l'espèce i dans ces dernières est en générale nulle), cette différence dépend uniquement de $C_{i,1}$ qui représente la somme de la concentration de l'espèce i naturellement présente dans le matériau j et celle libérée par la réaction chimique. Alors, sur un même matériau, la cinématique de lixiviation est directement liée à la stabilité chimique des hydrates vis à vis de la solution agressive.

- *matériaux différents* : pour des matériaux différents soumis à une action d'un même environnement agressif, la différence des cinématiques de lixiviation est liée à leur porosité, au coefficient de diffusion de l'espèce considérée et à la concentration des espèces lixiviées.

Dans le cas où le coefficient de diffusion n'est pas constant, les travaux de [Mainguy et Coussy 2000] et de [Coussy et Ulm, 2001] ont montré que la relation entre l'épaisseur dégradée et la racine carrée du temps est conservée. Ils ont montré que compte tenu de l'absence d'une longueur caractéristique, le front de lixiviation du calcium $x(t)$ est sous forme :

$$x(t) = \delta\sqrt{D.t} \tag{1.7}$$

1.1.2.2 Lixiviation simple

La lixiviation simple est un processus de dégradation du béton par l'eau (pure ou faiblement minéralisée). Comme nous le savons, le béton est un solide poreux avec sa solution interstitielle qui a un caractère basique très accentué (le pH est compris entre 12.5 et 13.5) [Torrenti *et al.*, 1999]. Donc, l'eau pure est un environnement agressif vis-à-vis du béton si l'on compare son pH avec celui du béton. L'eau en contact avec le béton, provoque des gradients de concentration entre la solution extérieure et la solution interstitielle du béton. Ces gradients entraînent la diffusion des ions (les alcalins dans un premier temps, puis $Ca^{2+}; OH^{-}$...) depuis la solution interstitielle vers l'environnement.

La lixiviation de calcium est contrôlée par l'équilibre thermodynamique des hydrates du béton avec la solution interstitielle. Le diagramme simplifié d'équilibre entre les hydrates et la solution interstitielle (figure 1.4) est compilé par [Tognazzi, 1998]. Le diagramme illustre l'équilibre de rapport Ca/Si des produits hydratés en fonction de la concentration de calcium dans la phase liquide. Cette relation est présentée par une courbe linéaire par morceau qui caractérise les différents zones correspondant à la dissolution de différents produits hydratés. La zone où la concentration de calcium est élevée (22 mol/m^3) caractérise l'équilibre de la portlandite. La portlandite est stable dans la pâte de ciment seulement lorsque la concentration en calcium est élevée (22 mol/m^3). L'équilibre des C-S-H est illustré par le deuxième tronçon qui correspond à une concentration en calcium entre 2 et 22 mol/m^3. Dans ce domaine, le rapport Ca/Si du solide peut être attribué à une décalcification progressive des C-S-H. Il varie de 1.65 (correspondant à une concentration en calcium de 22 mol/m^3) à 1 (correspondant à une concentration en calcium de 2 mol/m^3). Lorsque la concentration en calcium se trouve entre 2 et 1 mol/m^3, la rapport C/S varie entre 1 et 0.3. La structure de ces C-S-H est alors proche de celle de la tobermorite ($5CaO.6SiO_2.5H_2O$) selon Taylor [Taylor, 1997].

Le processus de diffusion des ions vers l'environnement provoque des perturbations de l'équilibre et entraîne le phénomène de dissolution des produits hydratés. La portlandite se dissout tout d'abord. Quand elle est complètement lixiviée, l'équilibre du système est assuré par les C-S-H qui sont ensuite soumis à une décalcification partielle. Les produits restants après la dissolution entière des C-S-H sont des gels de silice.

Des études de dégradation chimique ont déjà été effectuées par plusieurs auteurs sur des pâtes de ciment et aussi des mortiers [Bajza *et al.*, 1986, Adenot, 1992, Adenot et Aspart, 1998, Adenot et Faucon, 1996], [Adenot *et al.*, 1997], [Bourdette, 1994], [Gérard, 1996], [Tognazzi, 1998]). Les résultats expérimentaux ont mis en évidence la présence de fronts de dissolution - précipitation dans la zone de lixiviation (figure 1.5), ce qui vérifie l'hypothèse de l'équilibre chimique local. Localement, la solution interstitielle est en équilibre avec les phases solides présentes. Cet équilibre

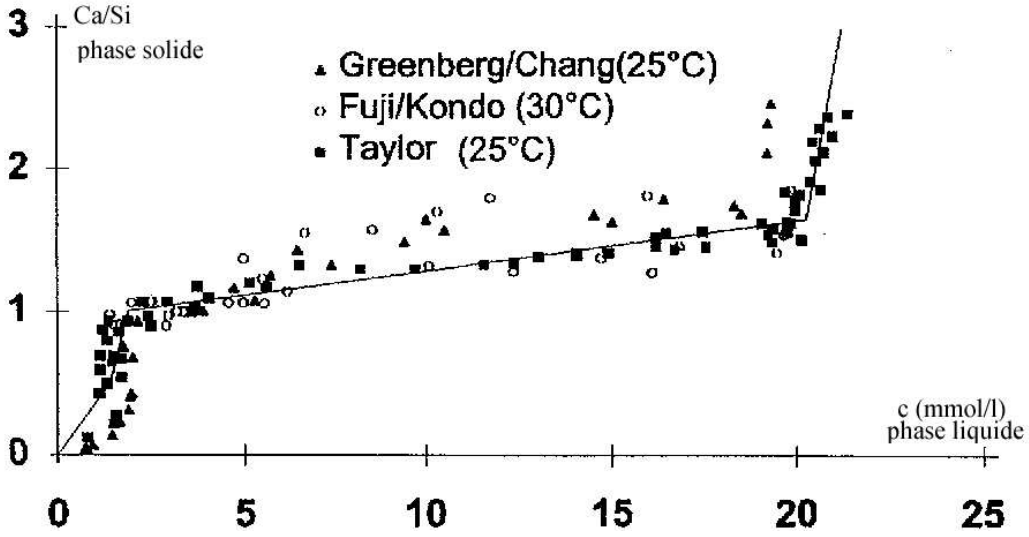


FIG. *1.4. Diagramme d'équilibre entre le rapport Ca/Si dans la phase solide et la concentration en calcium en solution interstitielle*

qui pourra être perturbé par la diffusion des ions de la solution interstitielle vers l'environnement, sera rétabli aussitôt soit par la dissolution d'un ou plusieurs produits hydratés en cas de sous - saturation, soit par la précipitation en cas de sur-saturation [Torrenti *et al.*, 1999].

La cinématique de lixiviation du béton dépend donc des équilibres chimiques et de la vitesse de diffusion. De plus, les expériences réalisées ont montré que les quantités des principaux constituants lixiviés et l'épaisseur de dégradation chimique sont proportionnels à la racine carré du temps (figure 1.6).

En étudiant l'influence d'une eau chargée en sulfates sur la lixiviation de calcium de la pâte de ciment, [Planel *et al.*, 2004] a montré que le résultat de lixiviation de calcium dans l'environnement sulfaté présente une cinétique similaire avec la lixiviation dans l'eau pure. Dans le cas de l'eau sulfatée la quantité de calcium cumulée est aussi proportionnelle à la racine carrée du temps, mais il y a un ralentissement par rapport au cas de l'eau pure (voir figure 1.7).

1.1.2.3 Lixiviation accélérée

Le processus de lixiviation simple se produit très lentement. Avec l'eau déminéralisée, pour obtenir 4 *cm* d'épaisseur dégradée d'une pâte de ciment de $E/C = 0.4$, il faudrait attendre environ 300 ans [Adenot, 1992]. De plus, le phénomène de dégradation du béton est encore plus lent à cause des granulats qui gênent le processus de diffusion. Enfin, pour le béton il est important de dégrader une épaisseur importante du matériau correspondant au volume élémentaire représentatif. Il est alors nécessaire d'utiliser les méthodes de lixiviation plus rapides pour accélérer le processus

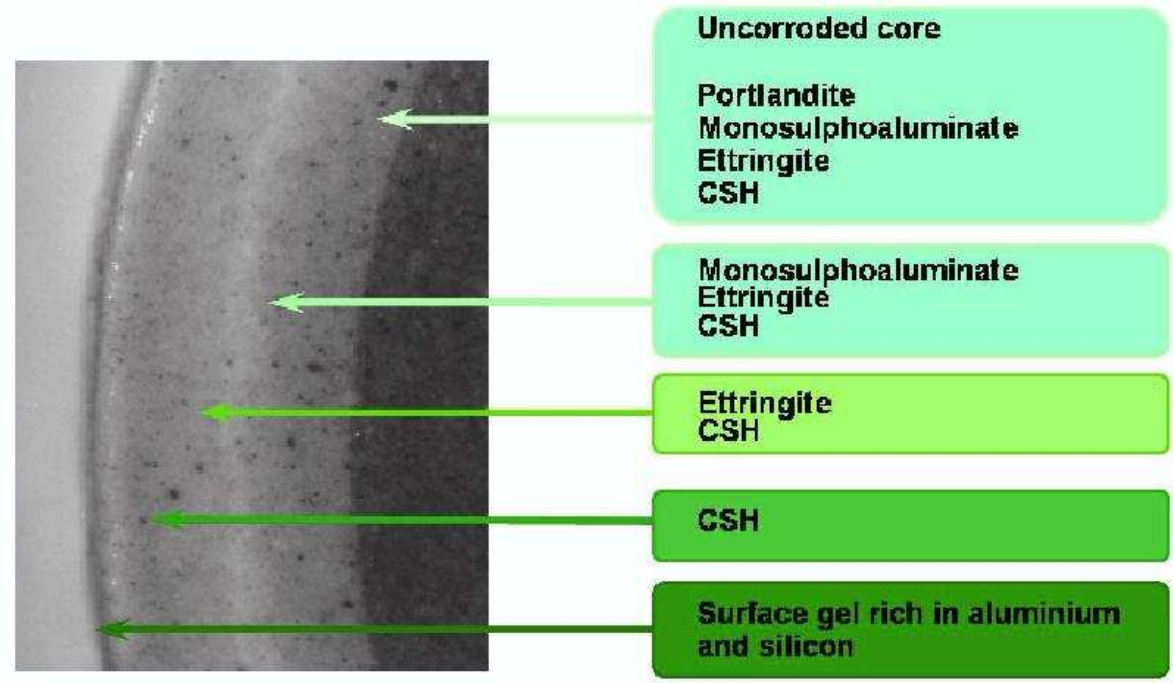


FIG. 1.5. *Coupe d'une pâte de ciment de rapport E/C =0.4 après trois mois de lixiviation par une eau maintenue quasi-déminéralisée [Adenot et Faucon, 1996]*

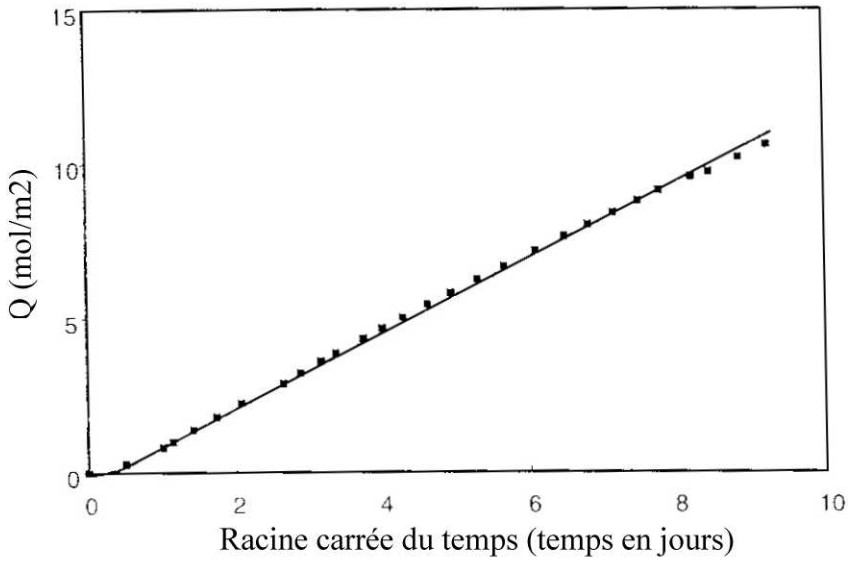


FIG. 1.6. *Quantité en calcium lixiviée en fonction de la racine carrée du temps [Tognazzi, 1998]*

de lixiviation du béton. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la cinétique de lixiviation dépend essentiellement des équilibres chimiques et de la diffusion des espèces chimiques.

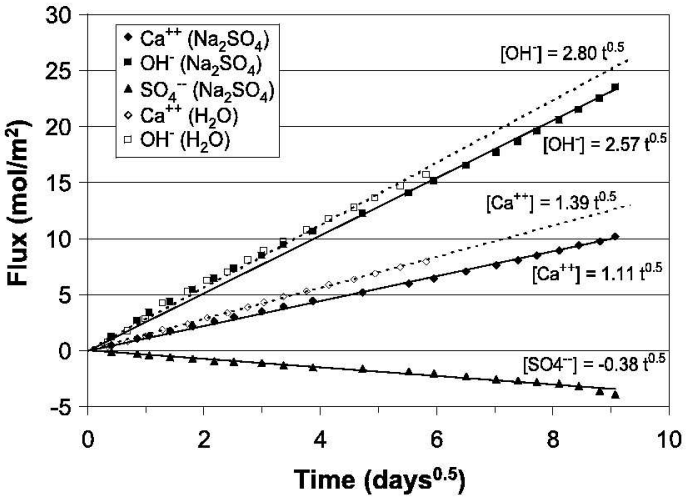


FIG. *1.7. Flux entrée et sortie des ions calcium, de hydroxyte et de sulfates sous lixiviation à l'eau pure et à l'eau sulfatée [Planel et al., 2004]*

Donc, pour avoir une accélération, il faut accélérer soit le processus de dissolution soit le processus de diffusion. Il y a trois pistes que l'on peut suivre :

- *le transport forcé* des ions par l'application d'un pression hydraulique ou d'un champ électrique ;
- *l'accélération de la diffusion des ions* par augmentation des gradients de concentration entre la solution interstitielle et l'environnement ;
- *l'augmentation de la température de la solution agressive* qui accélère le processus de diffusion.

La première piste consiste à accélérer le processus de diffusion des matières. Il permet de diminuer les concentrations des espèces chimiques dans la solution interstitielle. Cette diminution provoque des déséquilibres entre la phase solide et la phase liquide et accélère la dissolution. La première approche est effectuée par [Abdelghafour, 1989]. Il a étudié la mise au point d'un dispositif de lixiviation accélérée de boues industrielles sous pression hydraulique. L'opération consiste à injecter sous pression de l'eau dans le matériau. Si la pression est suffisamment importante, le transport par diffusion ionique devient négligeable. Mais l'application de ce principe aux matériaux cimentaires est difficile. Les faibles propriétés de perméation nécessiteraient l'application d'une pression importante pour réellement accélérer les mécanismes de transport global des ions.

La méthode d'accélération utilisant un champ électrique est utilisée par [Saito *et al.*, 1992] ; [Gérard, 1996] et [Le Maréchal *et al.*, 1998]. Elle consiste à utiliser un champ électrique en appliquant une différence de potentiel aux bornes d'un échantillon. Cette application ajoute un terme de type "convection forcée" qui accélère les mécanismes de transport. En appliquant ce principe, [Gérard, 1996] a effectué une dégradation accélérée des pâtes de ciment (procédé LIFT-*leaching induced by forced transport*). Le facteur d'accélération (et donc la durée de l'essai) dépend du choix du potentiel électrique par unité d'épaisseur. L'essai d'accélération par un champ électrique

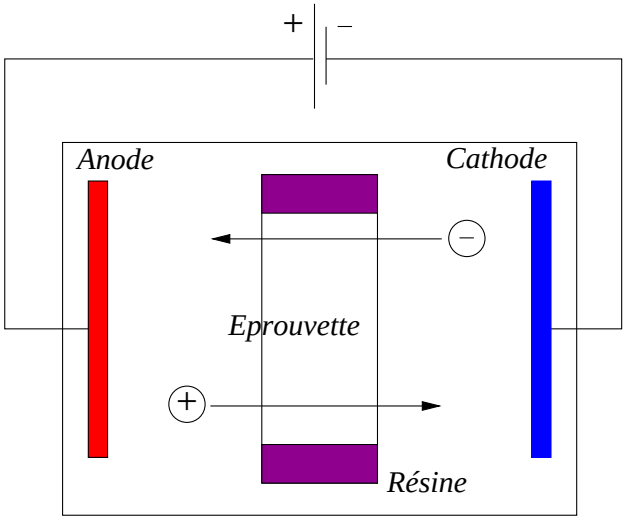


FIG. *1.8. Description de l'essai de lixiviation accélérée LIFT*

peut dégrader des matrices cimentaires avec un facteur d'accélération de 50 à 100 par rapport à l'eau déionisée, et avec un facteur de 500 avec une solution tampon et 1300V/m aux bornes de l'éprouvette. Le principe de cette expérience est présenté sur la figure 1.8. Cependant, la migration d'ions en présence d'un champ électrique n'est pas un processus conduit par diffusion, de sorte que la nature de la procédure de lixiviation accélérée est différente du scénario de référence. Dans la pratique, la migration d'ions entraîne une zone de concentration élevée en calcium près de la cathode et une zone où les ions de calcium sont épuisés près de l'anode, ce qui ne correspond pas au gradient de concentration en calcium caractéristique d'un processus conduit par diffusion.

La deuxième piste utilise un *moteur* d'accélération différent du précédent puisque ce sont ici les réactions chimiques dans la solution qui vont accélérer le mécanisme de dégradation du matériau cimentaire. Le principe est de déplacer l'équilibre chimique de dissolution-précipitation vers la dissolution en utilisant des produits chimiques. La dissolution crée une grande différence de concentration des espèces chimiques entre la solution interstitielle et environnement, ce qui accélère le processus de diffusion (cf. la loi de Fick). On peut ainsi utiliser un pH acide dans la solution agressive. Par exemple, pour une pâte de ciment CEM I (E/C = 0.38), la dégradation maximale est de 0.9 mm après 24 mois de lixiviation à pH =11,5 alors qu'elle est de 1.7 mm à pH = 4.6 d'après [Revertagat *et al.*, 1992]. Pour la pâte de ciment CEM I, [Adenot *et al.*, 1997] ont montré que la cinétique de lixiviation est presque la même quand on utilise la solution à pH 4.5, 7 et 8.5. En revanche, pour l'altération par une solution à pH 11.5, la cinétique de dégradation est sensiblement différente. Les éprouvettes dégradées à pH 11,5 donnent une épaisseur dégradée plus faible (voir la figure 1.9).

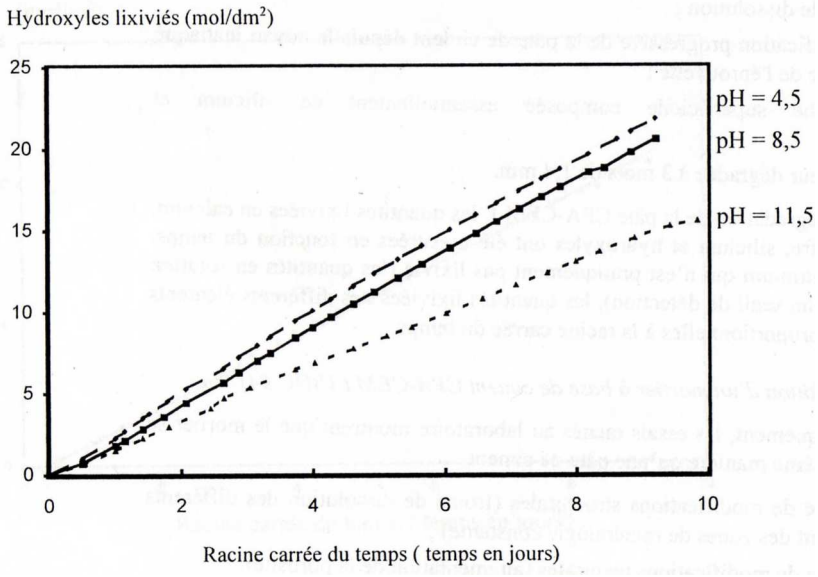


FIG. *1.9. Quantités d'hydroxides lixiviées en fonction de la racine carrée du temps pour une pâte de ciment de E/C = 0.38 immergée dans une eau à pH =4.5; 8.5 et 11.5 [Adenot et al., 1997]*

L'ajout d'un composant dans la solution agressive comme les ions chlores s'avère efficace pour accélérer le processus de l'altération chimique des matériaux cimentaires [Revertagat *et al.*, 1992], [Delagrave, 1996]. Les ions Cl^- qui diffusent dans le milieu poreux du béton réagissent avec les espèces dans la phase solide. Ils rendent la solution interstitielle acidifié, c'est à dire que la concentration en ion OH^- diminue. De plus la présence d'ions Cl^- modifie l'activité chimique des ions et change les équilibres entre les ions dans la solution interstitielle et les hydrates. L'inconvénient des ions chlore est leur interaction avec la matrice. Leur efficacité pour l'accélération dépend de la composition du ciment.

L'agressivité des solutions au nitrate d'ammonium NH_4NO_3 vis à vis du béton est connue depuis le début du siècle précédent. Morh 1925 (cité par [Le Bellégo, 2001]) a étudié l'effet de ce sel sur les cubes de béton et notamment sa réaction avec la chaux. Puis l'action dévastatrice sur le béton des sels d'ammonium a été utilisée par de nombreux auteurs par exemple : [Lea, 1965], [Lea, 1970], [Bajza *et al.*, 1986], [Carde, 1996], [Tognazzi, 1998], [Le Bellégo *et al.*, 2001], [Heukamp, 2003] et [Kamali, 2003] ...

Lorsque une éprouvette de béton est plongée dans une solution concentrée de NH_4NO_3 à pH voisin de 5, l'ammonium diffuse dans les pores du matériau et réagit avec les produits hydratés. Ces réactions modifient l'équilibre chimique entre la phase solide et la phase liquide du matériau. Tous les auteurs semblent s'accorder sur les mécanismes de dégradation : *l'ammonium en milieu basique se dissocie en ammoniac gazeux et libère des protons entraînant ainsi la solution de la*

portlandite selon la réaction 1.8

$$\begin{aligned} Ca(OH)_2 + 2NH_4NO_3 &\rightleftarrows Ca^{2+} + 2OH^- + 2NH_4^+ + 2NO_3^- \\ &\rightleftarrows Ca^{2+} + 2OH^- + 2NH_3 + 2H_3O^+ + 2NO_3^- \end{aligned} \tag{1.8}$$

Le dégagement gazeux et une très forte solubilité du nitrate de calcium favorisent cette réaction. Le nitrate d'ammonium a également la particularité d'être très soluble. On peut ainsi en dissoudre de grandes quantités pour favoriser la réaction (1.8). Dans le cas de la lixiviation simple, l'équilibre dissolution-précipitation de la portlandite est atteint lorsque la concentration en calcium en solution augmente jusqu'à la valeur de 22 mol/m^3. Par contre dans le cas de la lixiviation avec une solution de nitrate d'ammonium, il faut attendre une concentration en calcium en solution importante pour avoir l'équilibre dissolution-précipitation. Par exemple, si l'on utilise une solution de NH_4NO_3 de concentration 6 mol/l comme solution agressive, l'équilibre chimique est obtenu lorsque la concentration en calcium en solution interstitielle atteint environ 2730 mol/m^3 [Tognazzi, 1998, Heukamp, 2003]. Cette concentration accélère non seulement le processus de dissolution de la portlandite mais aussi le processus de diffusion de calcium vers l'environnement à cause de la grande différence de l'activité en calcium entre la solution interstitielle et l'environnement.

En outre, la consommation très importante des ions hydroxydes par transformation d'ammonium permet une altération très rapide. Cette transformation s'opérant à pH basique, les gels de surface, stables ou se dissolvant très lentement à pH neutre, sont préservés. On a ainsi, comme le cas d'une agression naturelle, une altération limitée par la diffusion dans la partie altérée du matériau et des équilibres chimiques locaux : on ne fait que déplacer les équilibres pour accélérer le processus de dégradation sans modifier la hiérarchie des phénomènes.

Une altération par une solution d'acide concentré conduirait en revanche à une dissolution du gel de surface et, contrairement à une altération naturelle, serait limitée par la cinétique de dissolution des phases solides.

Après une longue étude de la lixiviation avec une solution au nitrate d'ammonium, à différentes concentrations (entre 0 et 6.25 mol/l) [Goncalves et Rodrigues, 1991] ont montré que les solutions NH_4NO_3 les plus agressives sont celles dont la concentration est la plus élevée. Ils ont aussi montré que l'agressivité de la solution diminue dans le temps à cause de la cristallisation de nitrate de calcium dans les pores du matériau qui empêche le processus de dissolution de la matrice cimentaire. Cet effet est sensible au-delà d'une année de dégradation. [Carde, 1996] a montré que la solution NH_4NO_3 de 6.25 mol/l permet d'accélérer d'un facteur 100 par rapport à la lixiviation de la pâte de ciment durcie dans une eau faiblement minéralisée. Il a aussi montré expérimentalement qu'il y a une grande similitude entre l'essai de dégradation par l'eau pure et celle par la dégradation à la

solution de NH_4NO_3 (figure 1.10). Toutefois, si l'on compare les quantités de calcium lixiviées à même profondeur dégradée on n'obtient pas tout à fait les même valeurs entre lixiviation au nitrate d'ammonium et lixiviation dans une eau déionisée [Torrenti *et al.*, 1999].

[Carde, 1996, Tognazzi, 1998, Le Bellégo *et al.*, 2001, Heukamp, 2003, Kamali, 2003] ont utilisé une solution de nitrate d'ammonium afin d'atteindre une épaisseur dégradée importante à très court terme dans le cas de lixiviation d'une pâte de ciment.

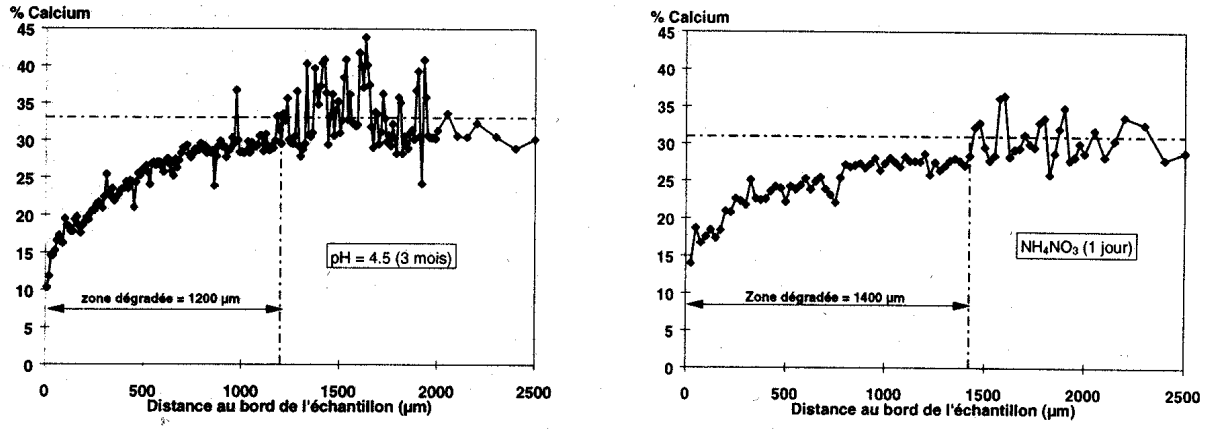


FIG. *1.10. Profils en calcium au MEB d'une pâte de ciment CEM I à E/C =0.5 [Carde et al., 1996]*

L'accélération de lixiviation par augmentation de température est utilisé par Vaissière (cité par [Torrenti *et al.*, 1999]) et Prené (cité par [Le Bellégo, 2001]). Une campagne d'essais de lixiviation sur pâte de ciment de CEM I a été réalisée. La cinétique était contrôlée par la diffusion pour les trois températures étudiées (20°C, 50°C, 85°C). On a observé une accélération de la lixiviation du calcium à 50°C par rapport à 20°C. En revanche, les cinétiques globales de lixiviation sont identiques à 50°C et 85°C (voir figure 1.11).

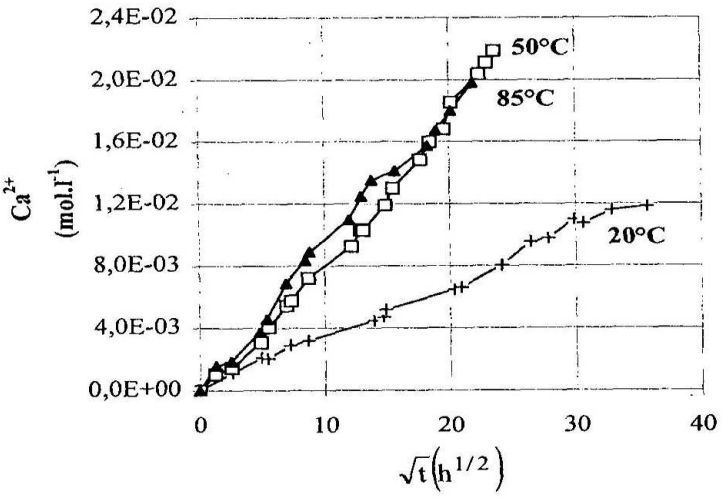


FIG. *1.11. Lixiviation d'une pâte de ciment à différentes températures extrait de [Torrenti et al. 1999]*

Des travaux récents effectués par [Kamali, 2003] ont mis en évidence l'effet accélérateur de la température. Le taux de l'accélération dépend du type de ciment et du rapport de E/C. Entre 25°C et 85°C, l'épaisseur de lixiviation de la pâte de ciment à $E/C = 0.4$ est trois fois plus grande pour une pâte de CEM II/A, 2.3 fois pour la pâte de CEM I et deux fois pour la pâte de CEM V/A. On constante donc que l'effet d'accélération reste limité.

1.1.2.4 Quelques résultats expérimentaux et influences des paramètres

Essai de dégradation par l'eau faiblement minéralisée

a. Dégradation d'une pâte de ciment

L'analyse d'une éprouvette de CEM I de E/C =0.4 après trois mois de lixiviation dans une solution maintenue quasi-déionisée a mis en évidence que la quantité de portlandite lixiviée et l'épaisseur de dégradation sont proportionnelles à la racine carrée du temps [Adenot 1992]. La porosité de la partie dégradée est aussi nettement plus élevée que celle du noyau inattaqué. La porosité du matériau sain est de 0.15 au lieu de 0.35 dans la zone dégradée. On peut aussi voir clairement les fronts de dissolution des hydrates et la décalcification progressive de la pâte de ciment depuis le noyau inattaqué jusqu'à la surface de l'éprouvette (voir figure 1.5).

b. Dégradation d'un mortier à base de ciment CEM I

[Bourdette, 1994] a fait des essais de lixiviation d'un mortier. Elle a montré que le mortier se dégrade de la même manière qu'une pâte de ciment :

- même type de modifications structurales (le front de dissolution des différents hydrates est séparé des zones de minéralogie constante)
- même type de modification texturale (augmentation de la porosité)
- la cinétique de dégradation est régie par les lois de diffusion et l'hypothèse de l'équilibre local peut être retenue.

D'autre part le mortier est un matériau hétérogène : il se comporte comme un système hétérogène vis-à-vis de l'altération chimique d'une éprouvette de taille centimétrique. Les auréoles de transition (zone de pâte de ciment au contact des granulats) ont la même cinétique dégradée que la matrice de ciment qui les entoure et ne constituent pas un réseau où la dégradation se développerait préférentiellement ; l'épaisseur de dégradation de ces interfaces est donc identique à celle de la matrice de ciment. Ce phénomène s'explique par le fait que la texture et la structure de l'auréole de transition dégradée sont très proches de celles de la matrice de ciment dégradé : la dégradation tend à homogénéiser le mortier.

Essai de dégradation accélérée

De nombreux essais de lixiviation accélérée ont été effectués suivant les pistes que l'on a présentées ci-dessus. Le tableau 1.4 compile quelques données de la littérature :

Dans les essais de dégradation accélérée, l'essai sous champ électrique et l'essai de lixiviation au nitrate d'ammonium sont les plus efficaces. En comparant trois types d'essais (lixiviation simple ; sous champ électrique et lixiviation au NH_4NO_3) on peut observer :

- en terme de cinétique : l'essai de lixiviation au nitrate d'ammonium permet d'accélérer en même temps le processus de dissolution des produits hydratés et le processus de diffusion de calcium. Il présente un scénario similaire au cas de lixiviation simple avec un mécanisme de lixiviation qui obéit à une cinétique en racine carrée par rapport au temps, alors que l'essai d'accélération par un champ électrique qui augmente la vitesse de diffusion des ions dans la solution interstitielle suit une loi directement proportionnelle au temps.

- en terme d'intensité de dégradation : l'essai au nitrate d'ammonium correspond au mode d'agression le plus sévère pour le mortier [Tognazzi, 1998]. Le tableau 1.5 regroupe les caractéristique des différents essais.

1.1.3 Modélisation de la lixiviation des matériaux cimentaires

La lixiviation de la matrice cimentaire est caractérisée par plusieurs fronts de dissolution qui se propagent dans le matériau cimentaire. La figure 1.5 montre les fronts de dissolution qui correspondent aux dissolutions de différents minéraux à différents équilibres chimiques. Plusieurs

Méthode de lixiviation	Matériau testé	Facteur d'accélération
pH	Pâte de ciment CEMI, E/C = 0.38 [Revertagat *et al.*, 1992]	3.5
NH_4NO_3 5.46M	Mortier, E/C = 0.38 [Carde, 1996]	100
NH_4NO_3 6M	Mortier E/C =0.4 [Le Bellégo, 2001] sans renouvellement volume de solution important	140
NH_4NO_3 6M	Mortier E/C =0.4 [Tognazzi, 1998] renouvellement toutes les 24 H	300
NH_4NO_3 6M	Pâte de ciment E/C =0.4 [Heukamp, 2003] sans renouvellement avec agitation mécanique	300
Champ électrique	Pâte de ciment CEMI, E/C = 0.25 [Gérard, 1996]	de 50 à 100 (eau déionisée)
Température	Pâte de ciment CEMI, E/C = 0.40 Prené 2000	entre 25° et 85° 5.8
Température	Pâte de ciment E/C =0.4 [Kamali, 2003]	entre 26° et 85° 2.3

TAB. *1.4. Quelques résultats d'essais de lixiviation accélérée des matériaux cimentaires.*

Méthode de lixiviation	Lixiviation simple	NH_4NO_3 6 M	LIFT 5V/cm
Type de cinétique	proportionnelle à $\sqrt{t}$	proportionnelle à $\sqrt{t}$	proportionnelle à t
évolution de l'épaisseur dégradée	$= 0.14mm/jour^{0.5}$	$= 2mm/jour^{0.5}$	$= 1.2mm/jour$
évolution de la quantité de calcium lixivié	$= 0.6m^2/jour^{0.5}$	$= 10m^2/jour^{0.5}$	$= 0.55m^2/jour$ à la cathode
Durée effective de l'essai	$210jours$	$4jours$	$21jours$
épaisseur dégradée	$2mm$	$4mm$	$2.5mm$ (cathode)

TAB. *1.5. Comparaison des trois essais de dégradation [Tognazzi, 1998].*

auteurs ont modélisé l'altération chimique des matrices cimentaires. Deux types d'approche ont été abordés : les approches complètes de type géochimie qui consistent à prendre en compte la diffusion de toutes les espèces chimiques présentes, et une approche simplifiée qui tient compte seulement de l'évolution en ions calcium.

1.1.3.1 Approche de type géochimie

La résolution mathématique du problème de dégradation chimique consiste à :
- décrire la diffusion des ions de la solution interstitielle ;
- décrire l'équilibre entre la phase solide et la phase 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, 1989] 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. Selon les auteurs, cette dernière approche est la plus économique en terme de calcul.

[Adenot, 1992] a développé et validé un modèle des 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 alors décrite comme une succession des zones limités par des fronts de dissolution ou de précipitation figure 1.12. Ce modèle prédit une altération maximale de 4 cm en 300 ans pour une pâte de ciment considérée (E/C = 0.4) et permet de décrire les divers mécanismes de dégradation. Il constitue un outil d'expertise très intéressant. Il se limite cependant au cas unidimensionnel. 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.

Récemment, [Planel, 2002] 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

η = 0	η = 3.3	η = 7.1	η = 8.7	η = 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

FIG. *1.12. Modèle 1D des différents fronts de dissolutions lors de lixiviation d'une pâte de ciment (E/C = 0.4) avec* $\eta = \frac{10^5 x}{2\sqrt{t}}$ *où x, la profondeur en m et t en semaines [Adenot, 1992]*

déterminer des fronts de dissolution - précipitation des différentes espèces chimiques (voir figure 1.13)

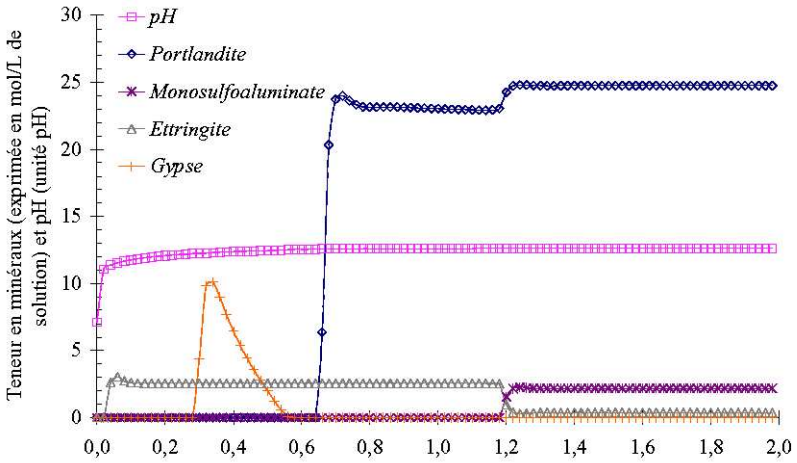


FIG. *1.13. Profil des phases solides minérales et du pH en fonction de la profondeur après 5 semaines d'attaque par l'eau sulfatée [Planel, 2002]*

1.1.3.2 Approche simplifiée

En parallèle avec les approches ci-dessus, d'autres auteurs ont proposé des simplifications pour la prédiction de l'altération à long terme des matériaux. Ceci dans le but de pouvoir coupler plusieurs phénomènes ou pour une première analyse de sûreté complète d'un centre de stockage. Le modèle consiste à modéliser de façon simplifiée le phénomène de lixiviation en limitant l'étude à la

dissolution du calcium. [Buil *et al.*, 1990], [Gérard, 1996], [Ulm *et al.*, 1999], [Torrenti *et al.*, 1998], [Tognazzi, 1998] et [Mainguy *et al.*, 2000] ont utilisé cette approche pour prédire la lixiviation d'une pâte de ciment. L'avantage de ce type de modèle est de pouvoir intégrer des conditions aux limites en fonction du temps et d'arriver à résoudre le problème bidimensionnel ou tridimensionnel. Il peut aussi être couplé avec les autres phénomènes mécaniques comme l'endommagement [Gérard, 1996], la plasticité [Torrenti *et al.*, 1998] [Ulm *et al.*, 1999],[Heukamp, 2003] et [Kuhl *et al.*, 003a].

La cinétique de dégradation est donnée par l'équation de conservation de la masse du calcium dans la phase liquide en utilisant un équilibre local entre le calcium dans la phase solide et le calcium dans la solution interstitielle.

Les limites de tels modèles résident dans leur domaine étroit de validité. En particulier, il est difficile de tenir compte d'interaction chimiques avec les autres ions extérieurs tels que les sulfates, carbonates ou chlore, car ces ions modifient aussi l'équilibre entre la phase solide et la phase liquide.

La résolution de ces modèles appliquée à la pâte de ciment est réalisée par la méthode des éléments finis dans le cas de la lixiviation simple [Ulm *et al.*, 1999], [Gérard, 1996], [Tognazzi, 1998] ou par la méthode de volumes finis dans le cas de lixiviation sous solution de nitrate d'ammonium [Mainguy *et al.*, 2000] et donnent de bons résultats. Cependant les calculs sont très lourds notamment pour la méthode des éléments finis (maillage et pas de temps très fins)

1.1.4 Synthèse sur la lixiviation des matrices cimentaires

Les mécanismes d'altération chimique des matrices cimentaires dans un environnement agressif sont les phénomènes de dissolution des hydrates de la pâte de ciment suivant le diagramme d'équilibre local entre la phase solide et la phase liquide et la diffusion des ions de la solution interstitielle vers le milieu extérieur. On observe tout d'abord une dissolution de la portlandite CH, puis une dissolution progressive des C-S-H. Comme l'essai de lixiviation simple dure très longtemps, on utilise des techniques de dégradation accélérée. Parmi ces techniques, la méthode de lixiviation au nitrate d'ammonium s'avère la plus efficace. Elle permet de reproduire les phénomènes de décalcification avec un facteur d'accélération de l'ordre de 100. La modélisation de la lixiviation peut être effectuée par les approches fondamentales qui tiennent compte de la présence de tous les ions ou par les approches simplifiées qui considèrent seulement l'ion calcium dans la solution interstitielle comme variable principale. Cependant, pour le problème de lixiviation en 2D ou 3D couplé avec les autres phénomènes comme la mécanique, les approches simplifiées sont alors recommandées.

1.1.5 Influences du granulat sur le processus de lixiviation

Le béton est un mélange d'une pâte de ciment avec les granulats. Pour tenir compte de la présence du granulat, on ne peut se contenter, pour des estimations qualitatives des propriétés de transfert, de considérer le béton comme un simple matériau diphasique constitué, d'une part de pâte de ciment et, d'autre part, de granulats parfaitement inertes. On expose brièvement dans ce qui suit le rôle joué par les granulats, et plus particulièrement par l'interface pâte-granulat.

Au voisinage de l'interface pâte-granulat, les conditions locales d'hydratation sont modifiées dès le début des réactions à cause de la présence d'un excès d'eau dû, soit à l'effet de paroi, soit au ressuage. Il en résulte, d'une part, une augmentation locale du volume des pores dans lequel les hydrates peuvent se développer et, d'autre part, la formation d'un gradient de teneur en eau. La structuration de la pâte ciment est ainsi modifiée sur une distance de quelques dizaines de micromètres. Cette zone interface influencée par la présence des granulats est appelée *auréole de transition* ou *interfacial transition zone (ITZ)* [Maso, 1980]. Il y a eu plusieurs études sur cette question, on peut citer des travaux de [Bentz et Garboczi, 1992, Ollivier, 1995, Garboczi *et al.*, 1995, Care, 2003] La microstructure de l'auréole de transition a les principales caractéristiques suivantes :

- la porosité au voisinage de l'interface demeure plus élevée que celle du coeur de la pâte à tout âge.

- les hydrates se développent avec un gradient de concentration dans l'auréole de transition.

- les cristaux sont de plus grandes dimensions et la croissance de la portlandite est orientée le long de l'interface selon son plan de clivage.

L'interface pâte-granulat peut donc, par le fait de sa porosité plus élevée, accélérer les transports de matière. Mais la présence de granulat introduit aussi d'autre effets qui ne vont pas tous dans même sens :

- L'effet de paroi introduit par les granulats sur les grains de ciment conduit à une densification dans la région de la pâte extérieure aux auréoles de transition : cet effet va dans le sens d'un ralentissement des transports dans cette région.
- La présence du granulat constitue un obstacle interposé sur le cheminement du transport de matière dans la pâte de ciment, ce qui empêche le processus de diffusion des ions dans les pores vers l'environnement et peut introduire une tortuosité supplémentaire. ce facteur joue, pour un béton, dans le sens d'une réduction de la vitesse de transport rapporté au volume de pâte.
- Dans les bétons ordinaires, les granulats sont moins déformables que la matrice cimentaire ; il en résulte une concentration de contraintes dans la zone d'interfaces et une microfissuration peut s'y développer préférentiellement.

Le résultat global de ces différents effets est à priori incertain. Des résultats récents obtenus par [Richet et Ollivier,](cité par [Le Bellégo, 2001]) indiquent que, dans le cas de mortiers comparés à leur pâtes constitutives, cet effet global est faible sur la diffusivité à l'eau marquée au tritium (ce marqueur a été choisi par les auteurs car il interagit très peu avec la phase solide). Par contre, les modifications microstructurales se traduisent par une augmentation de perméabilité à l'eau : à même teneur en eau, les bétons peuvent être 100 fois plus perméable que les pâtes de ciment.

En étudiant les influences de teneur en granulat sur les propriétés de transport du matériau cimentaire, Lobet a montré dans son travail [Lobet, 2003] que le coefficient de diffusion effectif diminue avec la teneur en granulat jusqu'à ce que celle-ci atteigne environ 50%. Au delà, le coefficient de diffusion effectif est approximativement indépendant de la teneur en granulat.

D'après [Bentz et Garboczi, 1992], l'épaisseur d'ITZ ne dépend que de la taille du grain de ciment, pas de la taille du granulat. La taille des grains de la plupart des ciments courants est d'environ de 10 à 30 micromètres, donc l'épaisseur d' ITZ est du même l'ordre.

Une approche multi-échelle [Garboczi et Bentz, 1998, Bentz *et al.*, 1997] a été développé pour prendre en compte cet effet. Cette approche suit les trois étapes principales suivantes :

Tout d'abord, une distribution des grains de ciment a été effectuée pour déterminer l'épaisseur d'ITZ (e_{ITZ}). La première étape consiste alors à placer les granulats dans un volume de béton fixé pour calculer les fractions volumiques d'ITZ (V_{ITZ}) et de pâte de ciment (V_p).

La deuxième étape consiste à déterminer localement la microstructure de la zone interface pâte - granulat en utilisant le programme HYDRA3D [Bentz et Garboczi, 1992] avec une configuration comme indiqué (figure 1.14). Cette étape permet de comparer la diffusion dans la pâte de ciment et dans l'ITZ.

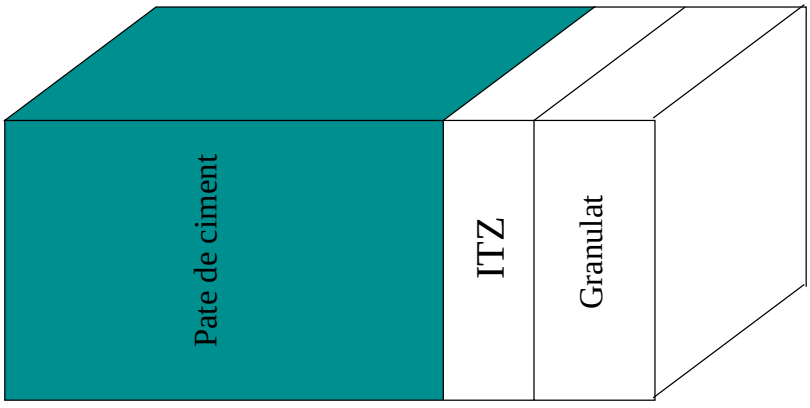


FIG. *1.14. Modèle multi-échelle pour tenir en compte l'effet des auréoles de transition*

Les coefficients de diffusion dans la pâte de ciment et dans l'ITZ sont calculés par une formule empirique [Bentz et Garboczi, 1992] :

$$\frac{D}{D_0}(x) = 0.001 + 0.007\phi(x)^2 + 1.8H(\phi(x) - 0.18)(\phi(x) - 0.18)^2, \tag{1.9}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion dans l'eau, et H(a) est une fonction telle que $H(a)= 0$ si x≤ 0 et $H(a) = 1$ si a≥ 0.

La troisième étape consiste à utiliser le rapport entre le coefficient de diffusion dans la pâte de ciment et dans l'ITZ comme la donnée pour déterminer le coefficient de diffusion du béton en utilisant une technique de distribution aléatoire [Garboczi *et al.*, 1995]

Ce modèle donne une prédiction du coefficient de diffusion du béton. Il est en bon accord avec les résultats expérimentaux (figure 1.15).

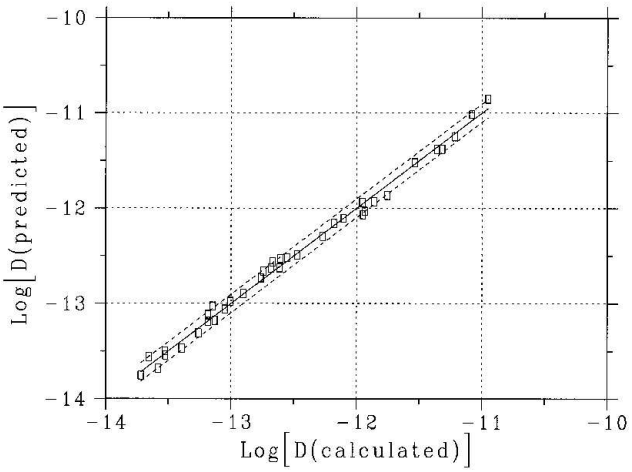


FIG. *1.15. Prédiction du coefficient de diffusion des ions chlores dans le béton [Bentz, 2000]*

1.2 Comportement mécanique du béton

Plusieurs recherches expérimentales contribuent à mieux comprendre le comportement mécanique de ce matériau. Le comportement en compression est une propriété essentielle du béton dans les structures. Cependant, les autres comportements du béton doivent être étudiés afin d'avoir une description complète : comportement en traction, sous sollicitations multiaxiales, sous chargement cyclique ...

Cette section a pour but de décrire brièvement les principaux résultats significatifs du comportement expérimental du béton rencontrés dans la litérature.

1.2.1 Comportement en compression

L'essai de compression uniaxiale est largement utilisé pour identifier les caractéristiques du béton par exemple : la résistance en compression, le module d'Young, etc. Les essais de compression présentent l'avantage d'être relativement simples. Toutefois, les résultats dépendent de la procédure de mise en oeuvre et de la géométrie de l'éprouvette.

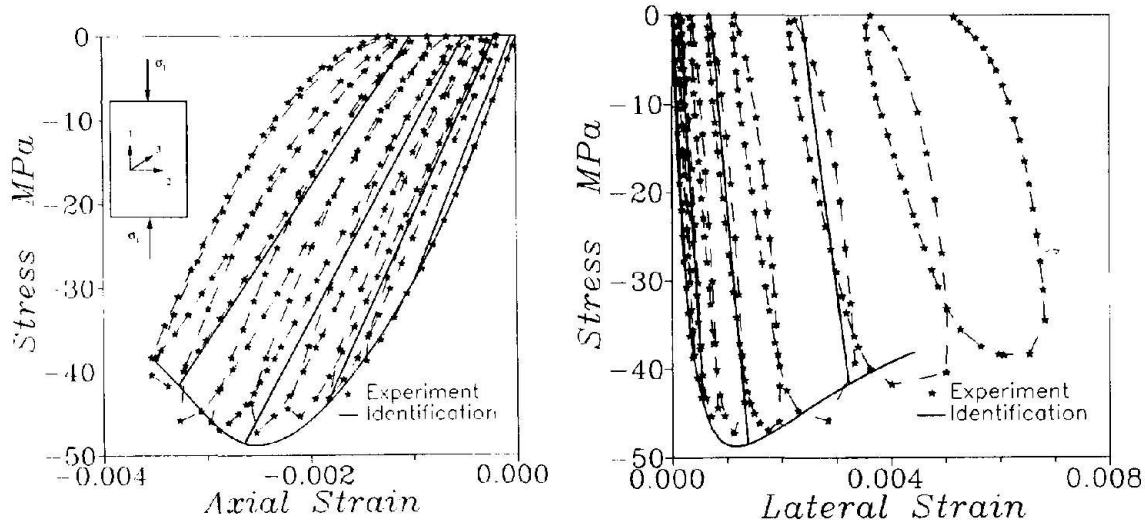
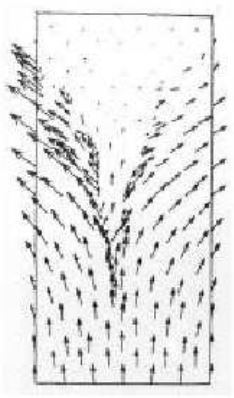


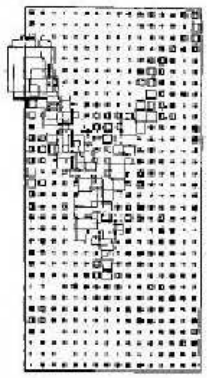
FIG. *1.16. Essai de compression du béton sous chargement cyclique[Ramtami et al., 1992]*

La figure 1.16 illustre le résultat de l'essai de compression sous charge cyclique (chargement - déchargement) [Ramtami *et al.*, 1992]. On peut distinguer les différentes phases du comportement du béton. Tout d'abord la contrainte augmente linéairement par rapport à la déformation. C'est une phase élastique qui nous permet de déterminer le module d'Young. Ensuite, la contrainte progresse de façon non linéaire par rapport à la déformation jusqu'au pic. Au-delà, la courbe présente une phase post-pic correspondant à un comportement adoucissant. Lors de la phase non linéaire du comportement du béton, un réseau de microsfissures commence à se développer parallèlement à la sollicitation en compression jusqu'à l'apparition de fissures macroscopiques dans la phase adoucissante. Dans cette phase, des mesures du champ de déplacement dans l'éprouvette montrent que les déformations se concentrent puis croissent rapidement dans des bandes d'épaisseur faible. Ce phénomène est appelé *localisation* des déformations : le champs de déformation n'est plus uniforme (figure 1.17) [Torrenti *et al.*, 1993]

En ce qui concerne le comportement en sollicitations multiaxiales, on peut distinguer en général les sollicitations hydrostatiques (les contraintes sont indentiques en trois directions) et les sollicitations non hydrostatiques.



Exemple de champ de déplacement dans la partie post pic; essai de compression sur éprouvette prismatique.



Champ des distorsions (1/2 différences des valeurs propres du tenseur de déformation);

FIG. *1.17. Phénomène de localisation de déformation dans un essai de compression du béton [Torrenti et al., 1993]*

Sous sollicitation hydrostatique, le béton présente un comportement non linéaire. Il peut être distingué en trois phases : une phase élastique linéaire, une phase non linéaire avec perte de raideur du matériaux correspondant à un effondrement progressif de la structure, la troisième phase correspondant à une consolidation et à l'augmentation des contacts au sein du matériau [Ramtami, 1990]. La figure 1.18 illustre le résultat de ce type d'essais.

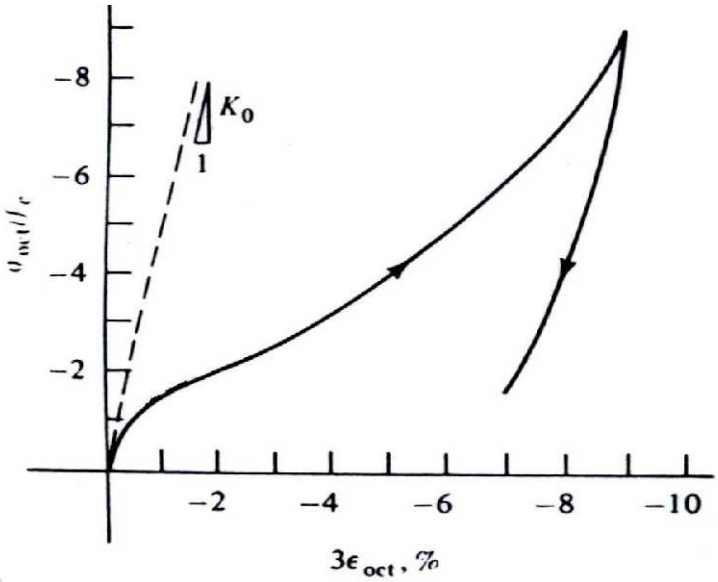


FIG. *1.18. Essai de compression hydrostatique du béton [Chen, 1982]*

Plusieurs auteurs se sont intéressés à l'application d'une contrainte de confinement [Chen, 1982], [Ramtami, 1990] pour effectuer un essai triaxial. Par rapport à un essai de compression simple, cet essai donne une comportement plus ductile et une contrainte de rupture plus élevée. Ceci est dû principalement au frottement des lèvres de fissures. Celui-ci existe toujours, mais il devient important en présence d'une pression de confinement. La pression de confinement permet donc de faire passer le béton d'un comportement fragile à un comportement ductile [Torrenti, 2002]. Le résultat obtenu par Lahlou et *al.*(cité par [Torrenti, 2002]) montre une augmentation considérable de la contrainte maximale du béton avec une contrainte de confinement de 22 MPa (figure 1.19)

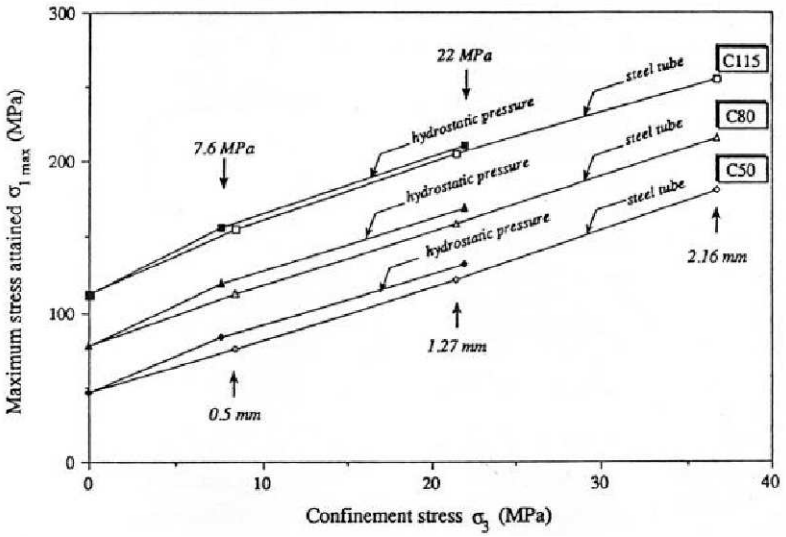


FIG. *1.19. Effet du confinement sur trois classes de béton ; comparaison entre confinement par un tube en acier et par une pression extérieure (extrait de [Torrenti, 2002]*

1.2.2 Comportement en traction

Bien que le béton soit principalement utilisé pour résister à la compression, la réponse à des sollicitations de traction est aussi importante pour une description complète de son comportement. Ce type d'essai est plus difficile à effectuer. Toutefois, la réponse est en général semblable à celle donnée par la figure 1.20. Dans cette figure, on peut distinguer deux phases importantes du comportement du béton : dans une première phase, le comportement est quasiment linéaire avec une légère perte de raideur juste avant d'atteindre le pic. Une deuxième phase (phase adoucissante), après le pic, est caractérisée par une chute brutale de la contrainte pouvant être supportée par l'éprouvette. Cette chute se plonge ensuite d'une façon moins accentuée [Terrien, 1980].

Les cycles de charge-décharge montrent qu'il existe des déformations anélastiques et des pertes de raideur du matériau.

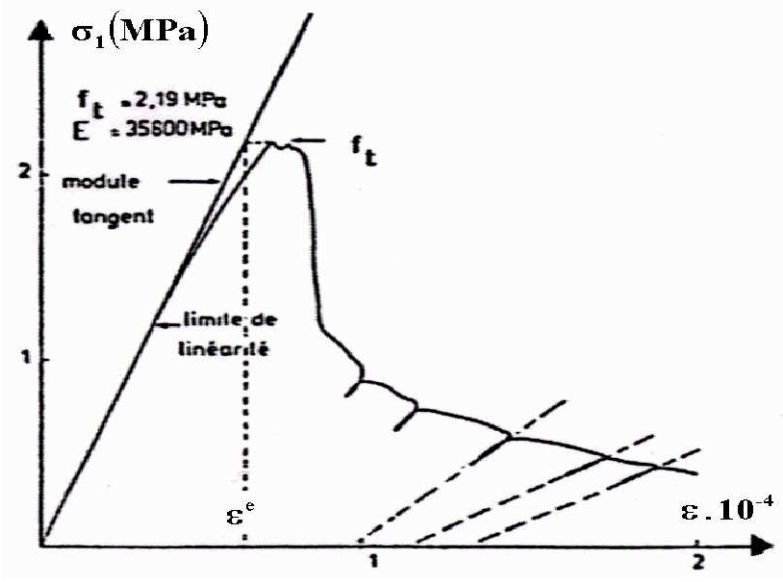


FIG. *1.20. Comportement du béton en traction directe [Terrien, 1980]*

1.2.3 Comportement cyclique traction-compression

Les essais de traction-compression [Ramtami, 1990] montrent clairement un comportement dissymétrique en traction et en compression et un effet unilatéral. L'effet unilatéral consiste en une restauration de la raideur lors du passage d'un chargement en traction où apparaît de l'endommagement à un chargement en compression. Ce phénomène peut être expliqué par une refermeture des fissures créées lors d'une dégradation en traction. Dans le béton endommagé le comportement dissymétrique et l'effet unilatéral sont observés macroscopiquement sur les réponses globales de structures (voir figure 1.21).

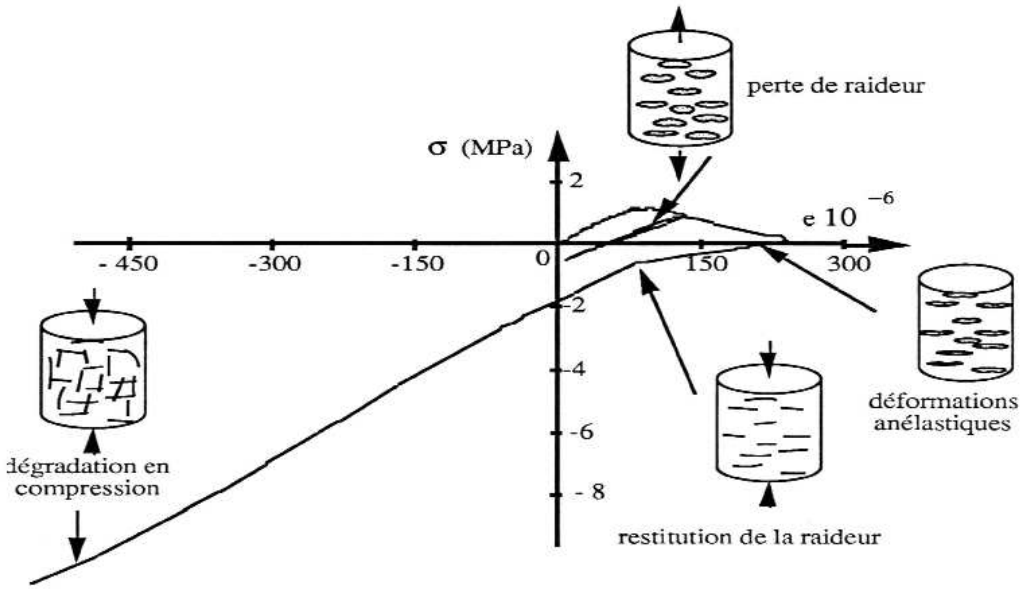


FIG. *1.21. Le comportement dissymétrique en traction et en compression , effet unilatéral du béton [Mazars et al., 1990]*

1.3 Modélisation du comportement mécanique du béton

Face à la complexité du comportement du béton (hétérogénéité, aspect multiphasique, fissuration, unilatéralité, déformations permanentes...) plusieurs modèles mécaniques ont été proposés. Les deux principales familles d'approches utilisées pour modéliser le comportement du béton sont :

- les approches se basant sur la théorie de la mécanique des milieux continus comme les modèles d'endommagement, les modèles de plasticité...
- les approches se basant sur la présence des discontinuités géométriques macroscopiques à l'échelle de la structure, par exemple, les théories de la fissuration.

Dans cette partie nous allons donner le cadre théorique des approches continues pour la modélisation du comportement du béton : la théorie de la plasticité et la théorie de l'endommagement.

1.3.0.1 Plasticité

Dans la théorie de l'élastoplasticité appliquée à la description du comportement du béton, les déformations permanentes observées lors de déchargements sont attribuées à un (ou plusieurs) mécanisme(s) plastique(s). L'incrément de déformation totale est décomposé en une partie élastique

et une partie plastique (ou anélastique) :

$$d\boldsymbol{\epsilon} = d\boldsymbol{\epsilon}^e + d\boldsymbol{\epsilon}^p \tag{1.10}$$

et l'incrément de contraintes est calculé par :

$$d\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{D}_0 : (d\boldsymbol{\epsilon} - d\boldsymbol{\epsilon}^p) \tag{1.11}$$

avec $\mathbf{D}_0$ est le tenseur de rigidité élastique. La théorie élastoplastique consiste à répondre aux questions principales :

- Quelle est la forme de la surface de charge ou quelle est le critère de plasticité ? Quand y a - t - il évolution des déformations plastiques ?
- Comment s'effectuent ces évolutions ou quelle est la règle d'écoulement ?
- Comment le comportement écrouissable est-il décrit ?

Dans l'ouvrages de [Lemaitre et Chaboche, 1996] le comportement plastique est développé dans la cadre de la thermodynamique. De nombreux modèles élastoplastique sont développés pour le comportement du béton (cf. les synthèses de [Chen et Han, 1988], [Simo et Ju, 87a], [Nedjar, 2002], [Ulm et Coussy 2003].

Critère de plasticité

Le domaine d'élasticité Ω_e du matériau peut être défini comme un sous-ensemble de l'espace R^6 des contraintes, sous forme d'une fonction de charge. Pour le matériau plastique parfait ou élastique, on note :

$$\boldsymbol{\sigma} \in \Omega_e \Longleftrightarrow f(\boldsymbol{\sigma}) \leq 0 \tag{1.12}$$

Dans le cas d'un matériau écrouissable, le domaine d'élasticité n'est plus fixe. Il dépend également de paramètres d'écrouissage r, scalaire (ou tensoriels)

$$\boldsymbol{\sigma} \in \Omega_e \Longleftrightarrow f(\boldsymbol{\sigma}, \mathbf{r}) \leq 0, \tag{1.13}$$

la plasticité n'évolue que quand le point de charge est situé sur la frontière du domaine d'élasticité.

Plusieurs critères ont vu le jour depuis le début de l'utilisation de cette théorie. Pour la simulation du comportement non-linéaire des matériaux ductiles tels que les aciers, la plupart des modèles, utilise une critère comme celui de Von-Mises qui se base sur un critère faisant intervenir le second invariant de contrainte J_2.

En ce qui concerne le béton, les mécanismes microscopiques mis en jeux sont plus complexes, l'utilisation directe de ces modèles s'avère inadaptée car ils se basent sur le principe d'incompressibilité plastique ($Tr(\boldsymbol{\epsilon}_p) = 0$ correspondant à un mécanisme de cisaillement). Ceci n'est pas le cas des géomatériaux comme le béton. Il faut donc introduire dans le critère un terme prenant en compte les effets de la composante hydrostatique des contraintes. La combinaison entre les deux

premiers invariants des contraintes permet de prendre en compte aussi l'effet de confinement sous pression triaxiale comme cela est fait dans le critère de Drucker - Prager.

Loi d'écoulement

La loi d'écoulement ou règle d'écoulement décrit la cinématique d'évolution de la déformation plastique. Si nous désignons $d\boldsymbol{\epsilon}_p$ l'incrément de la déformation plastique, la règle d'écoulement peut s'écrire sous la forme :

$$d\boldsymbol{\epsilon}_p = d\lambda \frac{\partial g(\boldsymbol{\sigma})}{\partial \boldsymbol{\sigma}}; \quad g \leq 0; \quad d\lambda \geq 0; \quad d\lambda g = 0 \tag{1.14}$$

où λ est le multiplicateur plastique que l'on peut déterminer à partir de la condition de consistance $f(\boldsymbol{\sigma}) = 0$ et $\dot{f}(\boldsymbol{\sigma}) = 0$. $g(\boldsymbol{\sigma})$ est appelé le potentiel plastique. Si $g(\boldsymbol{\sigma}) = f(\boldsymbol{\sigma})$ la règle d'écoulement obéit à la loi de normalité. Dans ce cas, on dit que la plasticité est *associée*. Dans le cas contraire, l'écoulement est dit *non-associé*.

1.3.0.2 Modèles d'endommagement

Les modèles d'endommagement sont développés pour modéliser l'évolution des propriétés d'un matériau entre son état sain (initial) et l'amorçage d'une microfissure ayant la taille d'un volume élémentaire représentatif (V.E.R). En 1958, le premier modèle d'endommagement a été proposé par [Kachanov, 1958]. Il a décrit la détérioration des matériaux en introduisant une variable cachée continue d'endommagement. Cette notion a par la suite été reprise dans les années 70, principalement en France (Lemaître et Chaboche) en Angleterre (Leckie)... Elle a été généralisée au cas tridimensionnel isotrope dans le cadre de la thermodynamique des processus irréversibles [Lemaitre et Chaboche, 1996]

Sur la base de cette théorie , de nombreux modèles d'endommagement associés avec d'autres phénomènes comme la plasticité ont été développés. Parmi ces modèles on peut citer ceux de [Mazars, 1984], de [Simo et Ju, 87a],[Simo et Ju, 87b], de [Ladevèze, 1983] ou de [Frémond et Nedjar, 1993] [Nedjar, 1995], [Nedjar, 2001] ...

Dans ce paragraphe nous présentons la théorie générale de l'endommagement et quelques modèles d'endommagement typiques.

Théorie de l'endommagement isotrope classique

Les approches d'endommagement basées sur la thermodynamique des processus irréversibles comportent trois étapes :

- Choix des variables de l'endommagement pour caractériser l'état d'endommagement du matériau,
- Détermination des lois de comportement pour une étape d'endommagement donné

– Établissement de la loi d'évolution pour les variables d'endommagement choisies.

Si l'on note d la variable scalaire d'endommagement, $d = 0$ pour l'état vierge et $d = 1$ pour l'état d'endommagement total, les déformations sont choisies comme variables de contrôles. On écrit l'énergie libre sous la forme :

$$\rho\Psi_e = \frac{1}{2}(1-d)\mathbf{D} : \boldsymbol{\epsilon} : \boldsymbol{\epsilon} \tag{1.15}$$

On remarque que l'endommagement se traduit par une diminution de la rigidité du matériau. Dans ce cas, cette diminution affecte le milieu dans toutes les directions, autrement dit, c'est un modèle d'endommagement isotrope.

Les lois d'état s'écrivent de façon classique :

$$\boldsymbol{\sigma} = \rho\frac{\partial\Psi_e}{\partial\boldsymbol{\epsilon}} = \frac{1}{2}(1-d)\mathbf{D} : \boldsymbol{\epsilon} \tag{1.16}$$

$$Y = \rho\frac{\partial\Psi_e}{\partial d} = -\frac{1}{2}\mathbf{D} : \boldsymbol{\epsilon} : \boldsymbol{\epsilon}, \tag{1.17}$$

où Y est le taux de restitution de l'énergie élastique qui donne la dissipation due à l'endommagement pour une évolution à contrainte constante. Selon l'analyse menée par [Mazars, 1984], cette quantité est en relation physique avec l'énergie de la fissuration. Le potentiel de dissipation dans le cas d'un découplage entre la dissipation due à la plasticité et à celle due à l'endommagement :

$$\varphi(\boldsymbol{\epsilon}, \dot{V}_i, \dot{d}) = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} - A_i\dot{V}_i - Y\dot{d} \geq 0, \tag{1.18}$$

où les A_i sont les forces thermodynamiques associées aux variables flux $\dot{V}_i$:

$$A_i = \rho\frac{\partial\Psi_e}{\partial V_i} \tag{1.19}$$

Les lois d'évolution des variables flux en fonction des variables duales sont établies grâce à la détermination du potentiel de dissipation dual $\varphi^*(\boldsymbol{\sigma}, A_i, Y)$ en utilisant la transformation de Legendre - Fenchel. Les lois d'évolution s'écrivent sous forme :

$$\dot{d} = \frac{\partial\varphi^*(\boldsymbol{\sigma}, A_i, Y)}{\partial Y} \tag{1.20}$$

$$\dot{V}_i = \frac{\partial\varphi^*(\boldsymbol{\sigma}, A_i, Y)}{\partial A_i} \tag{1.21}$$

φ^* est la fonction indicatrice de la surface seuil d'endommagement :

$$f_d(\boldsymbol{\sigma}, d) = 0, \tag{1.22}$$

avec $f_d < 0$ il n'y a pas d'évolution de l'endommagement et $f_d \geq 0$ il y a évolution de l'endommagement.

Quelques modèles d'endommagement pour le béton

Le modèle de Mazars (1984)

Les modèles d'endommagement ont dans un premier temps été appliqués aux matériaux métalliques ayant des comportements symétriques en compression et en traction [Marigo, 1982]. Mazars (1984) a proposé l'application de l'endommagement pour modéliser le comportement du béton. Ce modèle considère que les microfissures sont provoquées par les extensions suivant les directions principales du tenseur de déformation. Dans ce modèle, l'évolution de l'endommagement est pilotée par une déformation équivalente définie par :

$$\tilde{\epsilon} = \sqrt{\sum \langle \epsilon_i \rangle_+^2} \tag{1.23}$$

où $\langle \epsilon_i \rangle_+$ sont les parties positives des composantes des déformations principales dans la direction i. La loi d'évolution de l'endommagement est définie à partir d'une fonction seuil :

$$f(\tilde{\epsilon}, K) = \tilde{\epsilon} - K(d) \tag{1.24}$$

$K(d = 0) = K_0$ est le seuil initial d'endommagement. La figure 1.22 présente la trace de surface seuil dans le plan des contraintes.

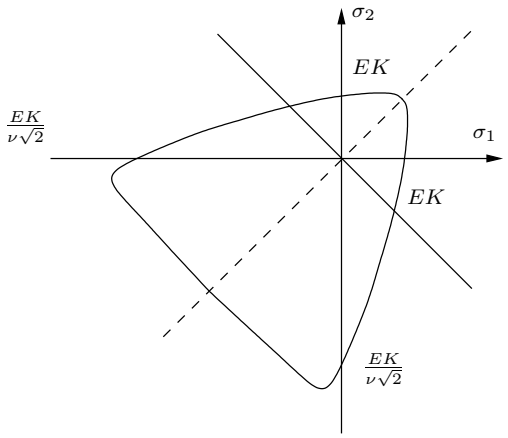


FIG. *1.22. La surface seuil dans le plan des contraintes principales*

Pour rendre compte du comportement dissymétrique du béton, l'endommagement d est exprimé sous forme d'une partition entre : un endommagement de traction d_t et un endommagement de compression d_c. La combinaison linéaire entre les deux endommagements donne l'endommagement global isotrope :

$$d = \alpha d_t + (1 - \alpha) d_c \tag{1.25}$$

α est défini comme une fonction de l'état de contrainte, en traction pure $\alpha = 1$ et en compression pure $\alpha = 0$.

Ce modèle se base sur la thermodynamique des processus irréversibles avec une surface seuil convexe. Malgré l'isotropie de l'endommagement, ce modèle permet une distinction entre les comportements élémentaires de traction et de compression. La figure 1.23 illustre ce propos.

Cependant, ce modèle ne tient pas compte des déformations permanentes ni de l'effet unilatéral. Le fait de prendre α constant limite le domaine d'application du modèle. Il n'est donc valable que dans le cas des chargements proportionnels.

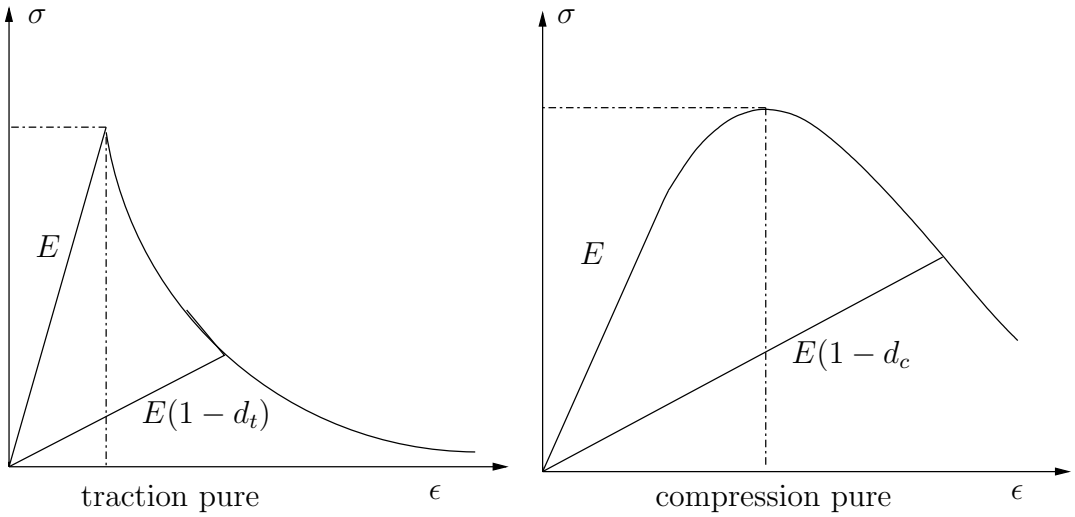


FIG. *1.23. Comportement élémentaire en traction et en compression du béton [Mazars, 1984]*

Modèle de Simo et Ju (1987)

Ce modèle consiste à utiliser plusieurs surfaces d'endommagement afin de tenir en compte différents modes de dégradation [Simo et Ju, 1987a, Simo et Ju, 1987b]. Le domaine d'élasticité est donnée par n fonctions d'endommagement :

$$E_\sigma = \{\boldsymbol{\sigma} \in \mathbf{S} |\ F(\boldsymbol{\sigma}, q) \leq 0.(k = 1, 2, ...n)\} \tag{1.26}$$

L'expression de l'énergie libre s'écrit :

$$\Psi(\boldsymbol{\epsilon}, \mathbf{D}, \alpha) = \frac{1}{2}\boldsymbol{\epsilon} : \mathbf{D} : \boldsymbol{\epsilon} + S(\alpha) \tag{1.27}$$

Les lois d'état sont donc :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \Psi(\boldsymbol{\epsilon}, \mathbf{D}, \alpha)}{\partial \boldsymbol{\epsilon}} \quad \text{et} \quad q = -\frac{\partial S}{\partial \alpha} \tag{1.28}$$

La potentel de dissipation s'est écrit sous la forme :

$$\Phi = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} - \dot{\Psi} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} : \dot{\mathbf{D}}^{-1} : \boldsymbol{\sigma} + q\dot{\alpha} \tag{1.29}$$

En se basant sur le principe de dissipation maximale, on applique le théorème de Lagrange sur

$$L(\boldsymbol{\sigma}, q) = -\Phi + \sum_{i=1}^{n} \gamma_k f_k \tag{1.30}$$

qui doit être maximum

$$\frac{\partial L(\boldsymbol{\sigma}, q)}{\partial \boldsymbol{\sigma}} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial L(\boldsymbol{\sigma}, q)}{\partial q} = 0. \tag{1.31}$$

La loi d'évolution s'écrit donc :

$$\dot{\mathbf{D}}^{-1} = \sum_{i=1}^{n} \gamma_k \frac{\dfrac{\partial f_k(\boldsymbol{\sigma}, q)}{\partial \boldsymbol{\sigma}} \otimes \dfrac{\partial f_k(\boldsymbol{\sigma}, q)}{\partial \boldsymbol{\sigma}}}{\dfrac{\partial f_k(\boldsymbol{\sigma}, q)}{\partial \boldsymbol{\sigma}} : \boldsymbol{\sigma}} \tag{1.32}$$

$$\dot{\alpha} = \sum_{k=1}^{n} \gamma_k \frac{\partial f_k(\boldsymbol{\sigma}, q)}{\partial q} \tag{1.33}$$

Les conditions de Kuhn-Tucker doivent être vérifiées :

$$f_k(\boldsymbol{\sigma}, q) \leq 0, \qquad \gamma_k \geq 0, \qquad \sum_{k=1}^{n} \gamma_k f_k(\boldsymbol{\sigma}, q) = 0. \tag{1.34}$$

Enfin, la loi de comportement a la forme suivante :

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \dot{\mathbf{D}} : \left(\dot{\boldsymbol{\epsilon}} - \sum_{k=1}^{n} \gamma_k \frac{\partial f_k(\boldsymbol{\sigma}, q)}{\partial q} \right) \tag{1.35}$$

Ce modèle apparaît simple et ne tient pas compte de l'effet anélastique. L'idée principale est d'utiliser plusieurs surfaces seuils. Elles peuvent être simultanément ou indépendamment activées. Ceci permet de prend en compte différents modes de fissuration et leurs influences sur la loi de comportement global.

Modèle de Ramtani (1990)

Le modèle développé dans [Ramtami, 1990] utilise deux tenseurs de deuxième ordre pour décrire l'endommagement en traction et en compression et un scalaire pour l'endommagement volumique. L'énergie libre s'écrit :

$$\begin{aligned} \rho\Psi = \frac{1}{2}\left\{2\mu \mathrm{tr}\left[(\mathbf{I}-\mathbf{d})^{1/2}.\langle\boldsymbol{\epsilon}^e\rangle_+.(\mathbf{I}-\mathbf{d})^{1/2}.\langle\boldsymbol{\epsilon}^e\rangle_+\right]\right\} \\ +\frac{1}{2}\left\{2\mu \mathrm{tr}\left[(\mathbf{I}-\mathbf{d}^*)^{1/2}.\langle\boldsymbol{\epsilon}^e\rangle_-.(\mathbf{I}-\mathbf{d}^*)^{1/2}.\langle\boldsymbol{\epsilon}^e\rangle_-\right]\right\} \\ +\frac{1}{2}\lambda(1-\delta)\mathrm{tr}^2[\boldsymbol{\epsilon}^e] \end{aligned} \tag{1.36}$$

où

$$\boldsymbol{\epsilon}^e = \boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{an} \tag{1.37}$$

$$\boldsymbol{\epsilon}_{an} = \frac{1}{2}\left\{\beta \mathbf{d}.(\mathbf{I}-\mathbf{d})^{-\mathbf{1}}.\mathbf{d} + \beta^* \mathbf{d}^*.(\mathbf{I}-\mathbf{d}^*)^{-\mathbf{1}}.\mathbf{d}^* + \gamma\frac{\delta^2}{1-\delta}\right\} \tag{1.38}$$

Dans ces expressions, $\mathbf{d}$ est le tenseur d'endommagement relatif au mode d'ouverture de fissure, $\mathbf{d}^*$ au mode de refermeture de fissure et δ à l'évolution des microcavités. Ainsi ces tenseurs traduisent l'anisotropie et le comportement dissymétrique en traction et en compression.

Comme il est difficile d'expliciter les forces thermodynamiques associées à cause de la difficulté de dériver selon $(\mathbf{1}-\mathbf{d})^{1/2}$, Ramtani utilise trois surfaces d'endommagement en se basant sur l'expression (1.39). Ces trois surfaces d'endommagement peuvent être indépendamment ou simultanément activées selon l'état de déformations.

$$\begin{aligned} g &= \frac{1}{2}\langle\boldsymbol{\epsilon}^e\rangle_+ : \langle\boldsymbol{\epsilon}^e\rangle_+ - K(\mathbf{d}) \\ g^* &= \frac{1}{2}\langle\boldsymbol{\epsilon}^e\rangle_- : \langle\boldsymbol{\epsilon}^e\rangle_- - K(\mathbf{d}^*) \\ g_\delta &= \frac{1}{2}(\mathrm{tr}\boldsymbol{\epsilon})^2 - K(\delta) \end{aligned} \tag{1.39}$$

En résumé, ce modèle est capable d'introduire l'anisotropie, le comportement unilatéral. L'unilatéralité affecte ici non seulement la partie de l'endommagement mais aussi la partie anélastique. Les surfaces d'endommagement sont convexes et continues. Cependant le tenseur sécant de rigidité n'est pas toujours symétrique.

Modèle d'endommagement non-local de Pijaudier-Cabot et Bazant (1987)

La localisation de la déformation et de l'endommagement est un phénomène observé pour le béton dans la phase adoucissante. Afin de surmonter les difficultés liées au comportement adoucissant, des recherches ont mené à un enrichissement des relations de comportement. Cette enrichissement a été effectué soit en introduisant une longueur interne (ou longueur caractéristique), soit en introduisant les gradients des déformations plastiques dans le cas des modèles plastiques. Une approche non-locale consiste à considérer que dans les relations de comportement, les quantités gouvernant le mouvement et l'évolution dans un solide dépendent de la moyenne de leurs quantités duales sur un certain volume représentatif du matériau centré au point matériel considéré. Ainsi, dans la théorie non-locale de l'endommagement, l'idée est d'utiliser le concept non-local uniquement pour les variables que contrôlent l'endommagement et non pour les contraintes et les déformations dans les relations de comportement [Pijaudier-Cabot et Bazant, 1987].

Dans la formulation non-locale adoptée [Saouridis, 1988, Saouridis et Mazars, 1988], la fonction d 'évolution de l'endommagement 1.24 du modèle de Mazars a été remplacée par :

$$f(\tilde{\bar{\epsilon}}, K) = \tilde{\bar{\epsilon}} - K(d) \tag{1.40}$$

où la quantité $\tilde{\bar{\epsilon}}$ qui est une déformation équivalente moyenne s'écrit sous la forme :

$$\tilde{\bar{\epsilon}} = \frac{\int_\Omega g\tilde{\epsilon}d\Omega}{\int_\Omega g d\Omega}, \tag{1.41}$$

où g est une fonction de Gauss définie par :

$$g(x) = e^{\left(\frac{-2x}{l_d}\right)^2} si \quad x \leq 2l_d \qquad (1.42)$$
$$g(x) = 0 \qquad\quad si \quad x \geq 2l_d$$

l'échelle du volume représentatif est limitée par $2l_d$, où l_d est la longueur caractéristique qui est évaluée à trois fois le diamètre maximum de l'agrégat dans le béton.

Modèle d'endommagement avec premier gradient

Ce modèle consiste à prendre en compte dans la formulation de la puissance de travail virtuel en plus de la variable scalaire d'endommagement son gradient. Cet effet permet de décrire l'influence de l'endommagement en un point matériel sur son voisinage [Frémond et Nedjar, 1993, Nedjar, 1995]. Comme nous allons utiliser cette théorie comme une de base pour élaborer notre modèle, nous le détaillons dans le chapitre III.

1.4 Couplage chimie - mécanique des matériaux cimentaires

1.4.1 Couplage chimie-mécanique études expérimentales

Les études expérimentales du comportement couplage chimie-mécanique du matériau cimentaire peuvent être divisées en deux familles principales. Une où l'on étudie l'influence de la dégradation chimique sur l'aspect mécanique ou l'inverse (c'est à dire un couplage en un sens unique) et l'autre où l'on étudie les influences simultanées entre les deux aspects.

1.4.1.1 Influence de la dégradation chimique sur le comportement mécanique

De nombreux auteurs ont étudié les influences de la détérioration chimique sur le comportement mécanique des matériaux cimentaires. Le principe de ces études consiste à évaluer le comportement mécanique des échantillons qui ont subi au préalable une attaque chimique. Ce type d'essai nous permet de caractériser les influences du facteur d'altération chimique et du temps de dégradation chimique sur le comportement mécanique de la structure.

[Goncalves et Rodrigues, 1991] ont analysé l'influence d'une attaque chimique avec une solution de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) pour différentes concentrations (0, 0.0625, 0.625 et 6.25 mol/l) sur la résistance mécanique d'échantillons à base de mortiers ($E/C = 0.5$). Après de nombreuses années d'études, les auteurs ont mis en évidence que plus la concentration de la solution agressive est élevée plus la résistance résiduelle de l'échantillon à la compression ou flexion diminue. Ils ont aussi montré que le mortier à base de ciment Portland avait perdu environ 90% de sa résistance

à la compression et de celle à la traction après quatorze années de lixiviation dans la solution de nitrate d'ammonium de 6.25 mol/l.

En utilisant une lixiviation au nitrate d'ammonium, [Carde, 1996] a effectué plusieurs essais sur pâte de ciment et sur mortier. Pour la pâte de ciment, l'auteur a choisi de travailler sur deux types de mélange afin de mettre en évidence la lixiviation des différentes hydrates (CH et C-S-H) sur l'altération des propriétés mécaniques : d'une part un matériau à base de ciment Portland avec le rapport de $E/C = 0.45$ et d'autre part un matériau à base de ce même type de ciment mélangé à 30% de fumée de silice. Le taux de fumée de silice est suffisamment élevé pour que l'essentiel de la portlandite soit consommé.

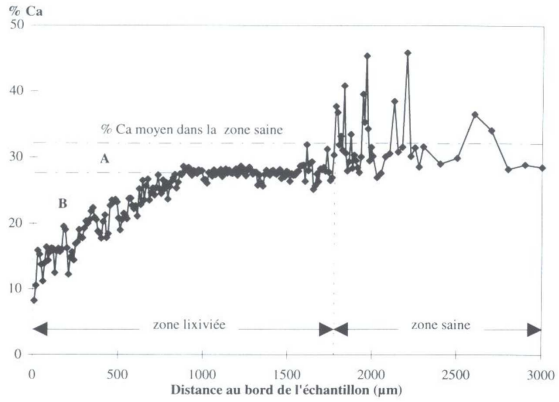


FIG. *1.24. Profil en calcium dans la phase solide - microsonde (pâte de ciment CEMI E/C = 0.45) [Carde et al., 1996]*

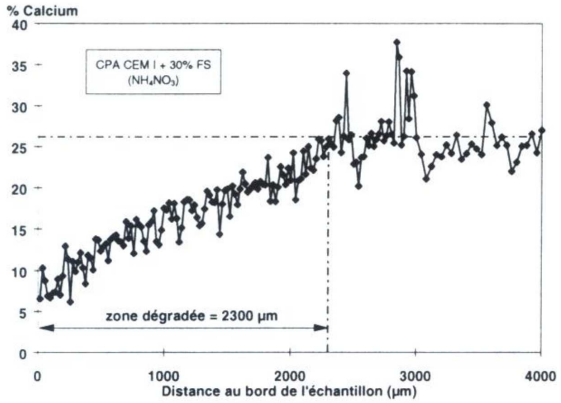


FIG. *1.25. Profil en calcium dans la phase solide - microsonde (pâte de ciment CEMI+fumée de silice E/C = 0.45,FS/C =0.3)[Carde et al., 1996]*

En observant ses échantillons, l'auteur a montré qu'il existe deux zones dans la partie dégradée, de l'échantillon en pâte de ciment sans fumée silice : une première zone correspondant à la dissolution totale de la portlandite et la seconde zone correspondant à la décalcification progressive des C-S-H (voir la figure 1.24). Dans les cas des éprouvettes en pâte de ciment avec fumée silice, on peut voir une seule zone de dégradation dans laquelle le taux de calcium diminue linéairement et correspondant à la décalcification progressive des C-S-H (voir figure 1.25).

En analysant les résultats d'essais de compression, l'auteur trouve que le mélange sans fumée de silice perd environ 80% de la résistance quand il est complètement dégradé au lieu de 40% de perte de résistance dans le cas du mélange avec fumé de silice (voir les figures 1.26 et 1.27). Les résultats indiquent aussi que la résistance à la compression des matériaux chute brutalement d'environ 70% après la dissolution de la portlandite et que la dissolution progressive des C-S-H après la dissolution de la portlandite est responsable de la perte de 6% de la résistance de compression.

Donc la dissolution de la portlandite a une influence considérable sur la résistance et le module du matériau cimentaire.

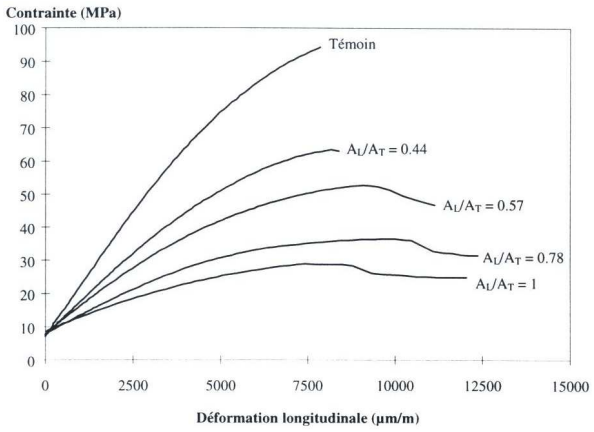


FIG. 1.26. *Courbes contraintes moyennes - déformations moyennes à différents taux de dégradation (pâte de ciment CEMI E/C = 0.45) [Carde et al., 1996]*

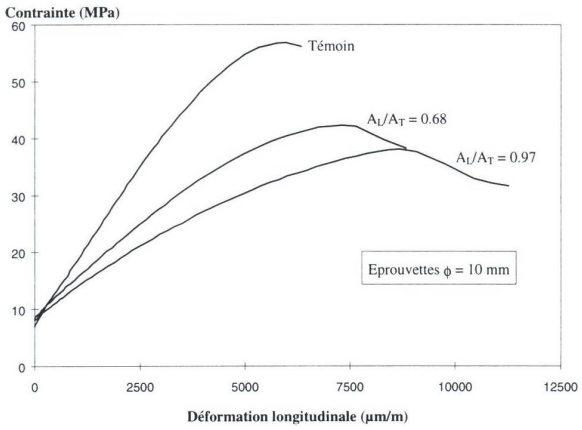


FIG. 1.27. *Courbes contraintes moyennes - déformations moyennes à différents taux de dégradation (pâte de ciment CEMI + fumées de silice E/C = 0.45, FS/C = 0.3)[Carde et al., 1996]*

Dans ses travaux, [Gérard, 1996] a analysé l'influence de la lixiviation du matériau par utilisation de mesures de microdureté. La perte de microdureté d'un matériau préalablement lixivié est reliée à la perte de calcium dans la phase solide. Ensuite, la relation entre le module d'Young du matériau et la concentration en calcium en solution est établie grâce à l'évolution de mesures de microdureté en fonction de la concentration en calcium en solution. La figure (1.28) présente cette relation.

Ce résultat montre que la dissolution de la portlandite provoque une chute de module d'Young. Ensuite la diminution légère du module d'Young est assurée par la dissolution progressive des autres hydrates.

De façon similaire, [Torrenti *et al.*, 1998] ont effectué des mesures de microdureté sur une pâte de ciment dégradée (figure 1.29). Ils ont relié la microdureté à la résistance locale de la pâte de ciment dégradée.

Plus récemment, des essais de compression simple et de traction simple ont été effectués par [Le Bellégo, 2001] sur des éprouvettes en mortier. Elle a aussi montré que les caractéristiques mécaniques des éprouvettes en mortier diminuent lorsque le taux de dégradation chimique augmente. Pour des taux de dégradation de 48%, 59% et 74%, la perte de module sécant est respectivement de 23%, 36% et 53% environ. La figure (1.30) montre les résultats d'essais de compression

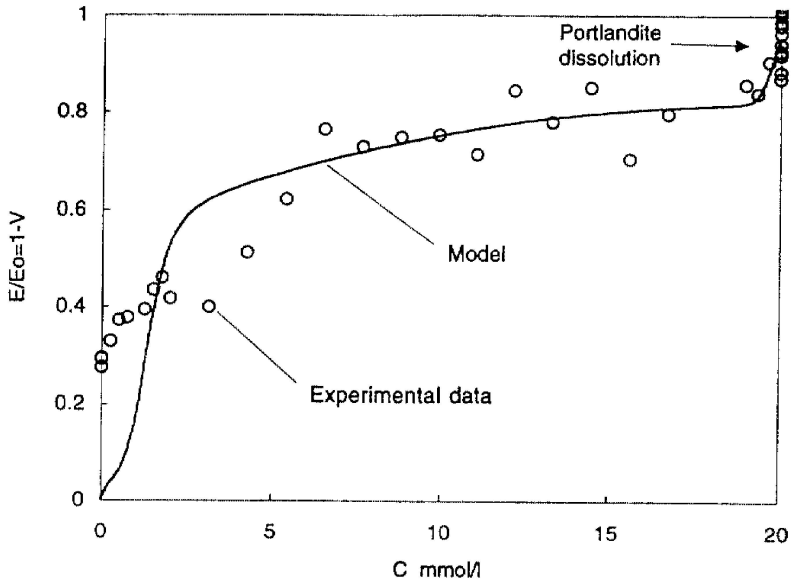


FIG. *1.28. Evolution du module d'Young en fonction de la concentration en calcium dans la phase liquide [Gérard, 1996]*

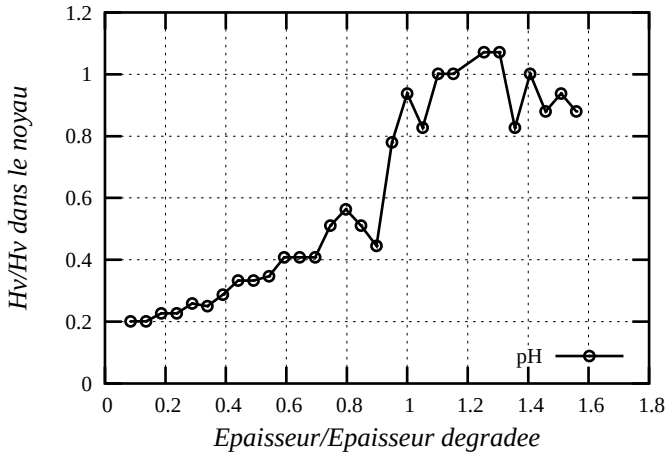


FIG. *1.29. Evolution relative de la microdureté avec la profondeur [Torrenti et al., 1998].*

à différents taux de dégradation chimique.

1.4.1.2 Influence de l'altération mécanique sur la lixiviation

Dans les travaux de [Tognazzi, 1998], les coefficients de diffusion ont été mesurés à l'eau tritiée sur des éprouvettes fissurées à différents niveaux de chargement. Les résultats montrent un effet

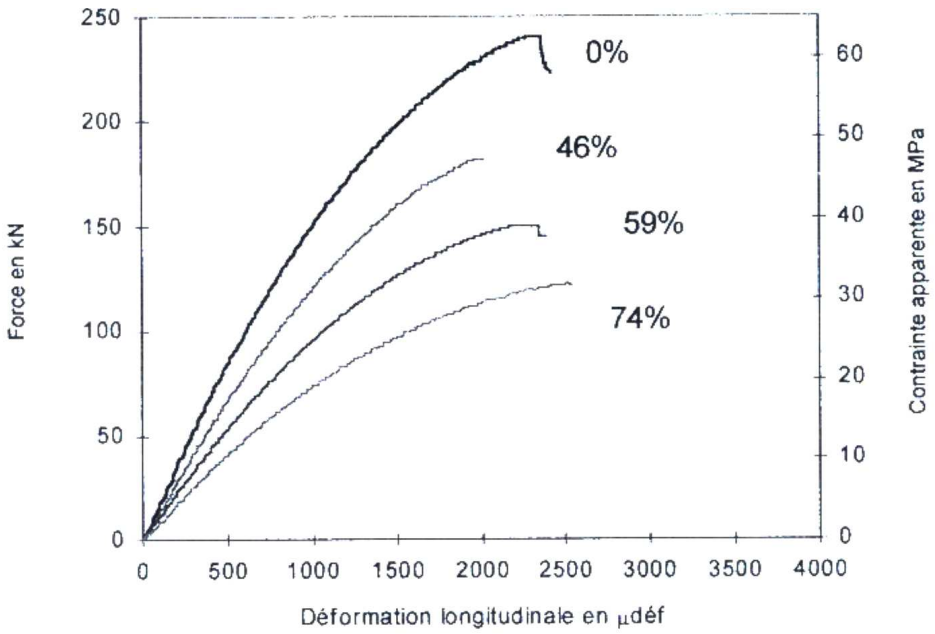


FIG. *1.30. Essais de compression en fonction du taux de dégradation. [Le Bellégo, 2001]*

net de la fissuration sur le coefficient de diffusion (voir le tableau 1.6).

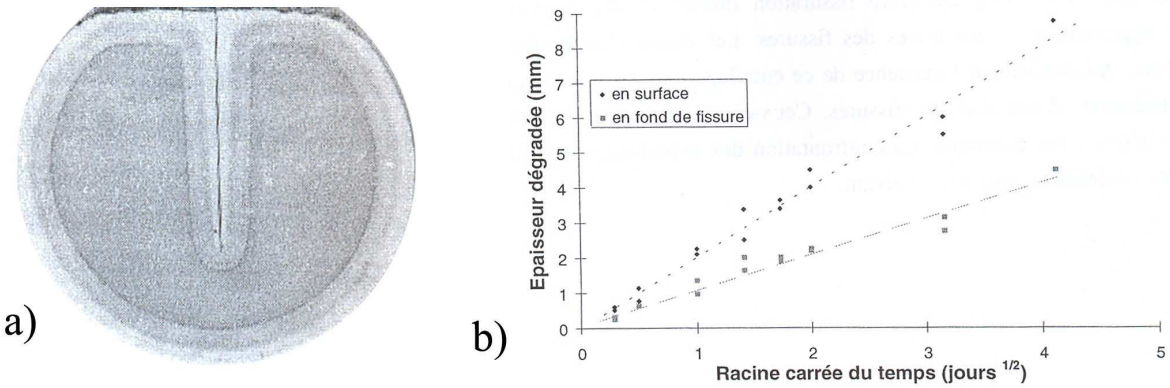


FIG. *1.31. Profil de dégradation chimique dans la section droite d'une éprouvette en pâte de ciment après 10 jours. (a) ; évolution des épaisseurs dégradées en zone non fissurés et en fond de fissure en fonction de la racine carrée du temps (b) [Danese, 1997]*

Les essais de dégradation au nitrate d'ammonium 6M sur des pâtes de ciment avec des fissures pré-existantes ont été effectuées par [Danese, 1997]. Lorsque l'on compare l'épaisseur de dégradation au fond de la fissure et celle de la zone non fissurée, il apparaît que l'épaisseur de lixiviation en zone non fissurée est plus grande qu'en fond de fissure (voir figure 1.31).

Ce résultat est tout à fait normal car à un instant quelconque, le flux de calcium sortant

Niveau de chargement	Coefficient de diffusion effectif en $m^2.s^{-1}$ (x10^{-12})
Témoin	1.7
Témoin	1.7
Compression Niveau 1 (au pic)	2.2
Compression Niveau 1 (au pic)	2.0
Traction Niveau 1 (au pic)	1.8
Traction Niveau 1 (au pic)	1.4
Compression Niveau 2 (post-pic)	3.3
Compression Niveau 2 (post-pic)	3.3
Traction Niveau 2 (post-pic)	2.4
Traction Niveau 2 (post-pic)	2.6

TAB. *1.6. Résultats des essais de diffusion de l'eau tritiée à différents niveaux de chargement [Tognazzi, 1998].*

de la fissure vers l'environnement est inférieur ou égal à celui sortant du corps de solide vers la fissure. Les travaux de [Gérard, 1996, Tognazzi, 1998, Mainguy *et al.*, 2001, Torrenti *et al.*, 998a, Torrenti *et al.*, 1999] ont montré que l'ouverture des fissures est une paramètre important qui gouverne la cinétique de dégradation sur les lèvres de la fissure. La figure 1.32 illustre l'influence de l'ouverture de la fissure sur l'état de dégradation. Il faut noter que ces résultats ne sont pas valables s'il y a un mouvement de convection dans la fissure.

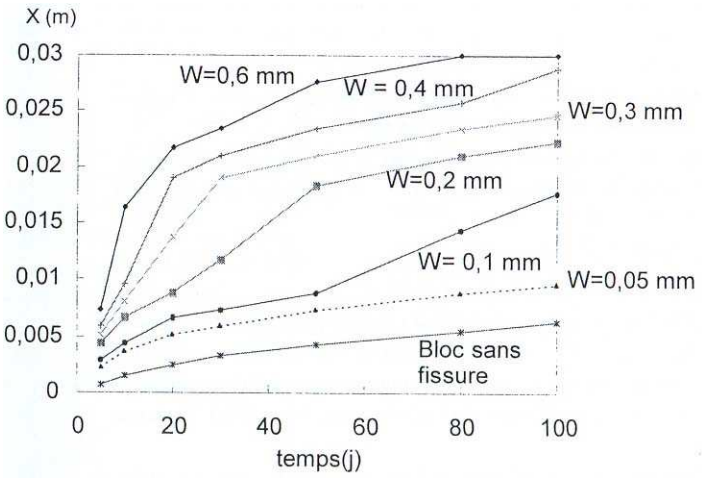


FIG. *1.32. Influence de l'ouverture de fissure sur la dégradation chimique au voisinage de la fissure pour une pâte de ciment fissurée [Torrenti et al., 1999]*

En étudiant l'influence des fissures sur le processus de lixiviation, [Mainguy *et al.*, 2001] montrent

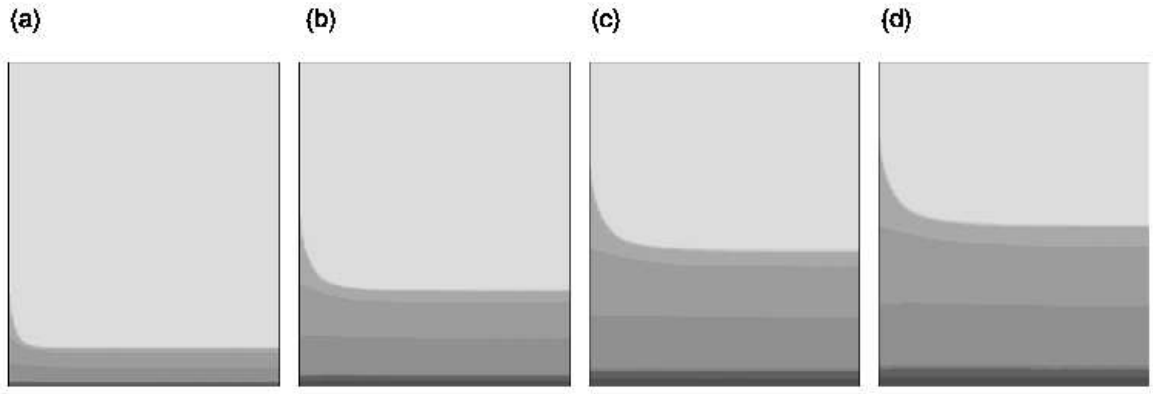


FIG. *1.33. Profils de teneur en calcium dans une matrice cimentaire avec une fissure de largeur 0.4 mm à différents temps de dégradation (a : 27 années ; b : 158 années ;c : 318 années ; d : 438 années) [Mainguy et al., 2001].*

que, si le tranfert de masse est dominé par la diffusion, l'épaisseur dégradée aux lèvres de fissure est proportionnelle à la racine quatrième du temps. L'influence de la fissuration sur la lixiviation sera donc limitée. La figure 1.33 illustre cette influence.

1.4.1.3 Etudes couplées simultanément

Les essais de durée de vie sont très rares. Un essai de durée de vie est un essai couplé dans lequel la structure en béton est soumise simultanément aux actions mécaniques et aux actions chimiques pendant une période importante. Ceci provoque des difficultés au point de vue de réalisation. Dans la littérature, on peut trouver les travaux de [Schneider *et al.*, 1986, Schneider et Chen, 1998, Schneider et Chen, 1999] et plus récemment les travaux de[Le Bellégo, 2001].

Les travaux de [Schneider *et al.*, 1986] consistent à plonger des éprouvettes dans la solution agressive en appliquant une sollicitation de flexion quatre points. A un temps donné, certains échantillons sont retirés pour mesurer l'épaisseur de dégradation et la résistance à la flexion résiduelle. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 1.34.

Les résultats expérimentaux montrent que le chargement mécanique peut accélérer le mécanisme de lixiviation. L'évolution de la résistance résiduelle dépend du niveau de chargement et la concentration de la solution agressive. Dans le cas de solution de NH_4N0_3 à 1.2 mol/l, les résistances à la flexion et la compression diminuent d'autant plus rapidement que le niveau de chargement est élevé. Pour une concentration de 0.12 mol/l les chargements mécaniques n'ont aucune influence sur la cinématique de lixiviation [Schneider et Chen, 1999].

Le travail similaire présenté dans [Le Bellégo, 2001] consiste à réaliser des essais de relaxation

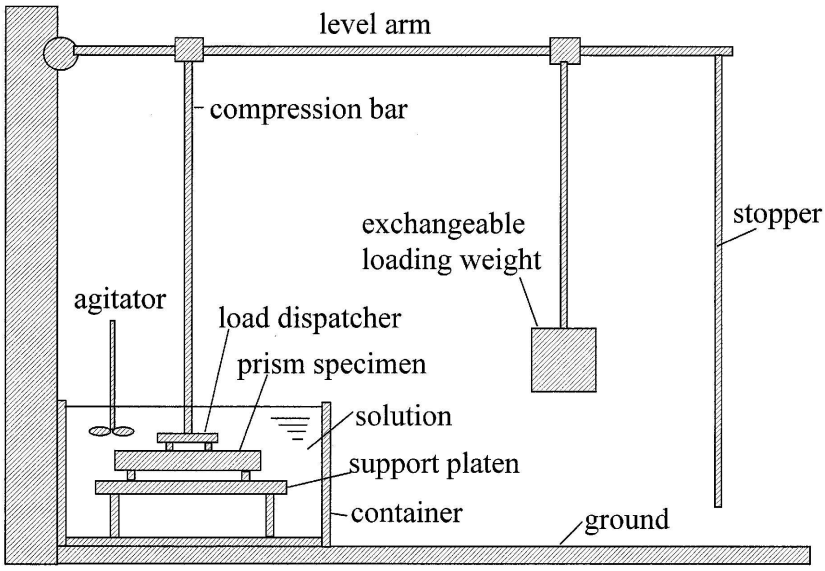


FIG. 1.34. *Schéma de montage de l'essai couplé simultané des actions chimique et mécanique. [Schneider et Chen, 1998]*

sans et avec attaque chimique. Elle a effectué trois essais de flexion trois points : un essai de relaxation témoin dans l'eau de chaux pour déterminer la relaxation propre de la poutre, deux autres essais de relaxation dans une solution de NH_4NO_3 6M sur les faces latérales ou sur la fibre inférieure. Ces essais montrent qu'il y a couplage entre l'effet de relaxation et la dégradation chimique (voir figure 1.35 et1.36).

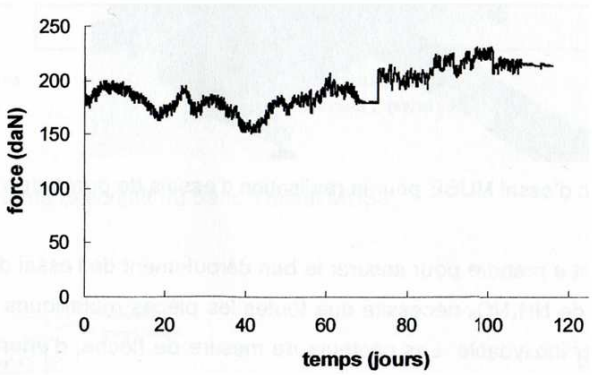


FIG. 1.35. *essai de relaxation témoin d'une poutre (flèche imposée = 18 μm) dans l'eau de chaux [Le Bellégo, 2001]*

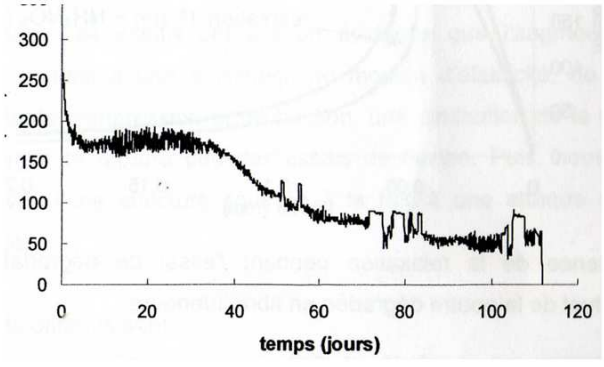


FIG. 1.36. *essai de relaxation d'une poutre (flèche imposée = 18 μm) dans une solution NH_4NO_3 6M [Le Bellégo, 2001]*

En outre, lorsqu'elle détermine le comportement résiduel après 112 jours de relaxation au nitrate

d'ammonium, elle trouve que l'action couplée du chargement (flèche imposée = 18 μm) et de la dégradation chimique a pour effet de réduire le comportement résiduel de la poutre en flexion trois points. La rigidité est réduite de 16% et l'effort maximal est réduit de 31% par rapport au résultat sur la poutre sous l'attaque chimique seule pendant 114 jours. La figure 1.37 illustre l'influence de la relaxation sur le comportement résiduel d'une poutre de dégradation.

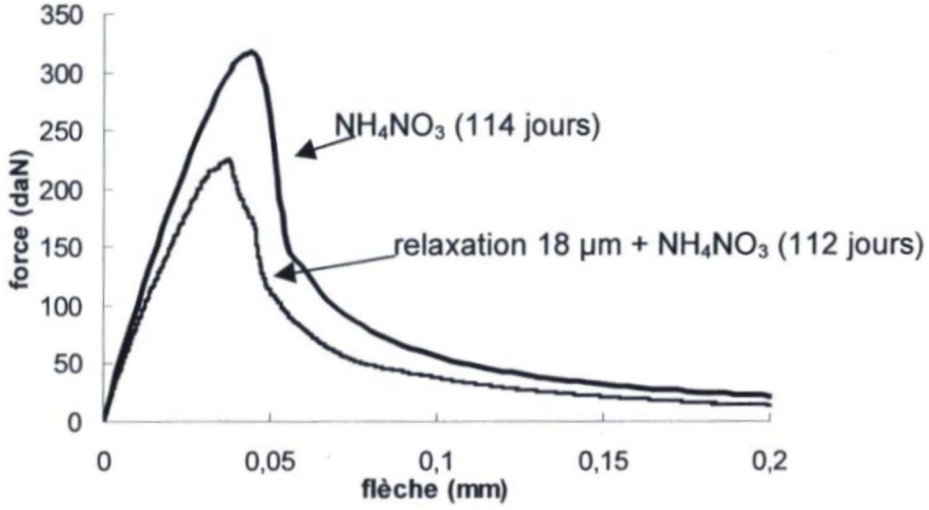


FIG. *1.37. Influence de la relaxation pendant l'essai de dégradation chimique sur le comportement résiduel de la poutre dégradée en fibre intérieure[Le Bellégo, 2001]*

1.4.2 Modélisation du problème couplé

De nombreux auteurs se sont intéressés à la description du couplage entre le comportement d'endommagement mécanique et la dégradation chimique du matériau cimentaire. On peut citer des travaux de [Gérard, 1996], [Saetta *et al.*, 1998], [Bangert *et al.*, 2001], [Torrenti *et al.*, 1998], [Ulm *et al.*, 1999], [Carde *et al.*, 1996], [Carde et François, 1997] ou plus récemment, les travaux de [Kuhl *et al.*, 003a, Kuhl *et al.*, 003b]. Nous présentons ici quelques exemples représentatifs.

1.4.2.1 Modèle de Gérard (1996)

[Gérard, 1996, Gérard *et al.*, 1998] ont proposé un modèle couplant à la fois la dégradation chimique et le comportement mécanique du matériau. Pour décrire la cinématique de dégradation chimique, il a utilisé une approche simplifiée en considérant que l'altération chimique peut être décrite par la diffusion du calcium en solution interstitielle. Et le comportement mécanique du matériau est basé sur le modèle d'endommagement de [Mazars, 1984]. L'influence de la dégradation

chimique est assurée par une variable V appelé variable d'endommagement chimique. L'évolution du module d'Young du matériau au cours du temps s'écrit sous forme :

$$E = E_0(1 - V)(1 - d). \tag{1.43}$$

où E_0 est le module d'Young du matériau sain et d est la variable d'endommagement mécanique.

Pour décrire l'influence de la mécanique sur le problème de diffusion, Gérard a proposé une évolution du coefficient de diffusion qui dépend de la porosité et de l'endommagement mécanique.

$$D(c) = D_0 \left(\frac{D_s}{D_0}\right)^{\frac{bV^d_{por} + aV^d_{CSH}}{V^i_{por} + V^i_{CSH}}} \quad et \quad D(d) = D_0 + D_{ultime}\left[1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{d}{d_{cr}}\right)^n}\right] \tag{1.44}$$

$$D(c, d) = max\left\{(D(d), D(c)\right\}. \tag{1.45}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion initial en absence d'attaque chimique ; D_s, le coefficient de diffusion du matériau totalement décalcifié. Les grandeurs V^i_{por}, V^i_{CSH} sont respectivement les volumes de portlandite et des C-S-H initiaux et V^d_{por}, V^d_{CSH} respectivement les volumes de portlandite et des C-S-H dégradés. Les coefficients a et b permettent de traduire l'effet de la dissolution de la portlandite qui crée une macroporosité et qui augmente la diffusivité du milieu. La quantité d_{cr} est l'endommagement à partir duquelle la diffusion est fortement augmentée. L'exposant n traduit l'importance de cet endommagement critique. D_{ultime} est le coefficient de diffusion dans l'eau pure.

1.4.2.2 Modèle de Ulm *et al*

Dans le modèle développé par [Ulm *et al.*, 1999], le comportement du matériau est décrit par un couplage entre la lixiviation et le comportement élasto-plastique du matériau. Le modèle est développé dans le cadre de la théorie des milieux poreux. Le matériau est considéré comme un milieu biphasique : un squelette et un espace poral qui est rempli d'eau. Le modèle permet le couplage entre la dissolution des hydrates de la pâte de ciment, l'accroissement de la porosité et la déformation. Dans ce modèle l'effet de lixiviation du matériau est aussi décrit par la décalcification du matériau. Pour décrire l'influence de l'effet chimique sur le comportement mécanique, l'évolution du domaine de contrainte dépend non seulement des variables d'écrouissage mais aussi de la concentration en calcium dans la phase solide s :

$$q = q(\alpha, s), \quad dq = kds - hd\alpha, \tag{1.46}$$

où q est la force d'écrouissage associé à la variable d'écrouissage α, k est le coefficient de couplage chimico-plastique, et h est le coefficient d'écrouissage.

En utilisant la théorie de la plasticité, les auteurs ont proposé l'évolution de la force d'écrouissage sous forme :

$$q = q(\boldsymbol{\epsilon}_p, c) = \frac{g(\boldsymbol{\epsilon}_p)}{3(1/k - 1)} f_c(c), \tag{1.47}$$

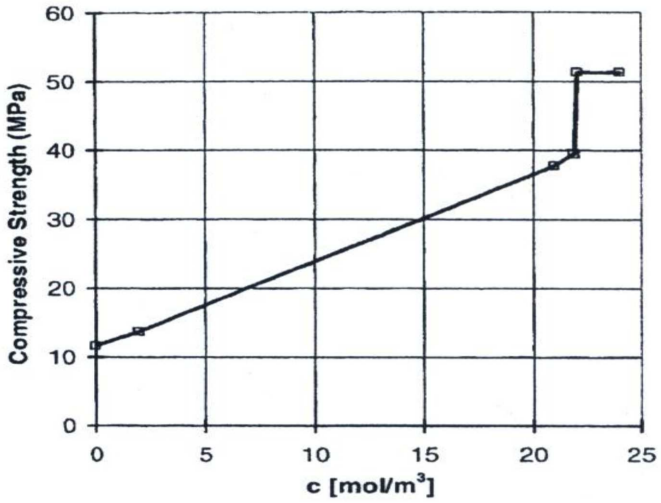


FIG. *1.38. Evolution de la contrainte maximale en fonction de la concentration en calcium en solution [Torrenti et al., 1998]*

où, k est le rapport entre la résistance en compression biaxiale et celle en compression uniaxiale f_c. $f_c = f_c(c)$ est l'évolution de la contrainte maximale en fonction de la concentration de calcium en solution (figure 1.38). Elle a été obtenue par l'analyse des résultats du test de la microdureté de Vickers [Torrenti *et al.*, 1998]. $g(\boldsymbol{\epsilon}_p)$ est la fonction de plasticité d'écrouissage positif du matériau.

1.4.2.3 Modèle de Kuhl *et al*

Le travail de [Kuhl *et al.*, 003a, Kuhl *et al.*, 003b], a aussi utilisé le processus de diffusion de la concentration en calcium en solution pour décrire la cinématique de dégradation chimique. Afin de décrire le couplage chimie-mécanique, la porosité totale est séparée en trois parties : la porosité initiale (ϕ_0), la porosité due à l'altération chimique (ϕ_c) et la porosité due à la dégradation mécanique (ϕ_m).

$$\phi = \phi_0 + \phi_c + \phi_m \tag{1.48}$$

La loi de comportement s'écrit sous forme :

$$\boldsymbol{\sigma} = (1-\phi)\mathbf{D}_0 : \boldsymbol{\epsilon} = (1-\phi_0-\phi_c)(1-d_m)\mathbf{D}_0 : \boldsymbol{\epsilon} \tag{1.49}$$

où d_m est la variable d'endommagement mécanique qui est contrôlée par le critère suivant :

$$\Phi_m = \eta(\boldsymbol{\epsilon}) - k_m \leq 0 \tag{1.50}$$

Et l'évolution de la diffusion de calcium en solution est assurée par la condition suivante :

$$\Phi_c = k_c - c \leq 0 \tag{1.51}$$

k_m et k_c sont les deux variables internes qui contrôlent l'évolution de l'endommagement mécanique et chimique du matériau.

Le modèle permet de décrire le caractère irrévesible des dégradations chimique et mécanique en utilisant les critères d'endommagement chimique et chimique.

1.5 Conclusions du premier chapitre

Dans ce chapitre, nous avons étudié et analysé le phénomène de lixiviation des matériaux cimentaires ainsi que les différentes méthodes d'essai de dégradation chimique. Ceci nous permet de bien comprendre la cinématique de lixiviation du matériau cimentaire et son influence sur les aspects physiques et mécaniques du matériau.

La cinématique de lixiviation est un paramètre important de la durabilité. Elle est donnée par la vitesse d'avancement du front de dissolution des hydrates (CH, CSH). Cette cinétique est gouvernée par les lois de diffusion. Dans la nature, la cinétique de lixiviation est lente, mais elle peut être accélérée en laboratoire par une solution agressive ou un champ électrique en laboratoire. Lors d'une lixiviation à l'eau pure ou dans une solution de nitrate d'ammonium, la cinétique de lixiviation suit une loi en racine carrée du temps. Elle dépend, en plus du protocole d'essai utilisé, de la composition du matériau lui-même et des caractéristiques de l'environnement. Enfin, l'évolution de la microstructure est responsable de la perte des propriétés mécaniques du matériau.

Plusieurs données expérimentales de cinétique existent dans la littérature démontrant ces tendances. Cependant, presque tous les essais sont effectués sur pâte de ciment et mortier. Les essais de lixiviation du béton n'existent pas dans la littérature. C'est pour cela que le rôle des granulats dans le problème de lixiviation du béton ainsi que dans le comportement mécanique du matériau lixivié n'a pas encore été mis en évidence. Il est donc nécessaire de réaliser des essais de lixiviation sur ce matériau et d'étudier le couplage avec le comportement mécanique.

Nous avons mis en évidence les avantages ainsi que les inconvénients pour chaque méthode d'essai de lixiviation, pour chaque type de matériau. Cela nous permet de choisir un protocole d'essai compatible avec notre travail. Parmi les techniques de lixiviation, l'utilisation de la solution de nitrate d'ammonium se révèle efficace et représentative des processus de dégradation naturelle.

En terme de modélisation du processus de lixiviation, les modèles présentés permettent de simuler la cinétique de lixiviation. Néanmoins, ces modèles ont été appliqués à la lixiviation de pâtes de ciment. Donc, en se basant sur ces modèles, il est nécessaire de développer un modèle qui puisse prédire le comportement chimique pour tous les matériaux cimentaires (mortier, béton) en intégrant le couplage chimie-mécanique.

Le tableau 1.39 récapitule les acquis et les lacunes scientifiques de la connaissances des effets couplés chimie - mécaniques.

Pour combler une partie de ces lacunes, notre travail comprendra une partie expérimentale : lixiviation puis comportement en compression d'éprouvettes après dégradation chimique. La réalisation d'un essai de dégradation chimique sous chargement de compression sera effectué pour compléter la base de données. La partie expérimentale sera complétée par une étude théorique comprenant deux points :

- Une approche par homogénéisation qui permet de tenir compte du rôle des granulats du béton dans le problème de lixiviation et le problème couplé chimie - mécanique ;
- L'élaboration d'un modèle couplant la dégradation chimique - un comportement élastoplastique endommageable des matériaux cimentaires (pâte de ciment, mortier, béton) intégré au code CESAR-LCPC.

L'ensemble permettra de modéliser le comportement d'une structure ou d'une partie de structure en béton soumise à un chargement couplé avec une dégradation chimique.

Phénomène		Acquis	Lacunes
Dégradation chimique	Pâte de ciment	• Description des phénomènes • Influence de la porosité • Cinétique de la lixiviation et les facteurs de accélération du processus de lixiviation • Front de dégradation maximal contrôlé par le front de dissolution de portlandite • Modèle numérique validé	• Difficulté de simulation des essais par la méthode des éléments finis.
	Mortier et béton	• Effet d'auréoles de transition • Effet de tortuosité	• Peu de données • Pas des essais de lixiviation du béton • Peu de références sur la simulation de diffusion du béton en tenant compte du rôle de granulat
Comportement mécanique	Modèle d'endommagement	• Mécanisme de fissuration • Dissymétrie du comportement du béton et effet unilatéral • Plusieurs modèles	
	Modèle de plasticité	• Comportement irréversible • Loi d'écoulement • Plusieurs modèles	
Couplage chimie – mécanique		• Influence de la dégradation chimique sur les propriétés mécaniques du matériau • Influence de la fissuration mécanique sur la diffusion. • Interaction simultanée des actions chimiques et mécaniques	• Peu de données sur le couplage simultané chimie mécanique à long terme • Pas de donnée expérimentale sur béton

FIG. *1.39. Tableau récapitulatif des acquis et des lacunes des connaissances*

Chapitre 2

Etude expérimentale

2.1 Introduction

Nous avons vu précédemment que les besoins en termes de données expérimentales sur la lixiviation du béton, notamment le couplage entre la lixiviation et le comportement mécanique du béton, sont très importants. L'objectif de la campagne d'essais est de déterminer les propriétés mécaniques ainsi que la loi de comportement du béton dégradé chimiquement. Une fois que l'on connaît les paramètres initiaux et la loi de comportement du matériau, on peut prédire tous les états intermédiaires du béton grâce à la modélisation du couplage chimie mécanique. Ce point est précisé au chapitre 3.

Ce chapitre présente, dans sa première partie, le matériau utilisé, la conception de la méthode de lixiviation accélérée, son application pratique et les résultats. La deuxième partie décrit la détermination du comportement du béton après dégradation chimique. Il se terminera par l'essai de fluage sous dégradation chimique. Ce type d'essai nous permet de mettre en évidence l'influence simulatanément du aux sollicitations mécainiques et mécanique.

2.2 Formulation du béton

Du point de vue du matériau, nous souhaitons travailler sur un matériau représentatif des bétons courants utilisés aujourd'hui. Nous décrivons dans ce paragraphe sa méthode de formulation.

2.2.1 Matériaux

- **Ciments**
  Le ciment utilisé pour faire des éprouvettes est le ciment CEM I 52,5 Lafarge de l'usine de VAL D'AZERGUES. Les caractéristiques de ce ciment sont présentés dans le tableau 2.1.

Oxyde	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	SO_3
Pourcentage en massif	64.6	21.2	3.50	4.60	2.70

TAB. *2.1. Composants principaux du ciment.*

La masse volumique de ce ciment est $\rho_{volumique} = 3170 Kg/m^3$

- **Granulats**

  Dans la sélection du type de granulat, l'objectif est d'éviter une réaction avec la solution agressive. Les granulats calcaires seront sans doute utilisés dans le stockage réel car ils évitent le risque de réaction alcali-silice. Mais comme nous le verrons plus loin, les granulats calcaires peuvent être dissous par la solution de nitrate d'ammonium.[1]

  Pour cette raison le sable et le gravier utilisés dans le cadre de notre étude sont siliceux car ils sont stables vis à vis de la dégradation sous lixiviation et que l'on ne risque pas de réaction alcali - silice sur la durée de nos expériences. Il y a trois types de sables et un type de gravier. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau (2.2).

Type de granulat	Diamètre (mm)	masse volumique (Kg/m^3)
Sable siliceux sika S28	0.2-0.5	2650
Sable siliceux sika S30	0.4-1.0	2650
Sable siliceux sika S36	1.0-3.15	2650
Gravier siliceux du Crotoy	4.0-12.5	2650

TAB. *2.2. Types de granulats.*

2.2.2 Formulation

Nous avons décidé de n'utiliser aucun adjuvant de façon à éviter tout risque d'interaction chimique. Le béton est formulé en utilisant la méthode de Dreux-Gorisse. Cette démarche est largement utilisée en France par la profession. Comme toutes les méthodes classiques, la méthode de Dreux repose sur l'utilisation de courbes granulaires de référence. Elles permettent d'approcher par le calcul ou par construction géométrique les proportions optimales des différentes fractions granulaires. Les courbes de Dreux ont été obtenues de façon purement empirique, en collectant des données relatives à des bétons ayant donné satisfaction. La figure 2.1 nous montre les courbes granulométriques des granulats et la courbe de référence construite par la méthode de Dreux.

[1] Dans la réalité, compte tenu de la composition des eaux de site qui auront une quantité importante de calcium dissous, le calcaire sera stable.

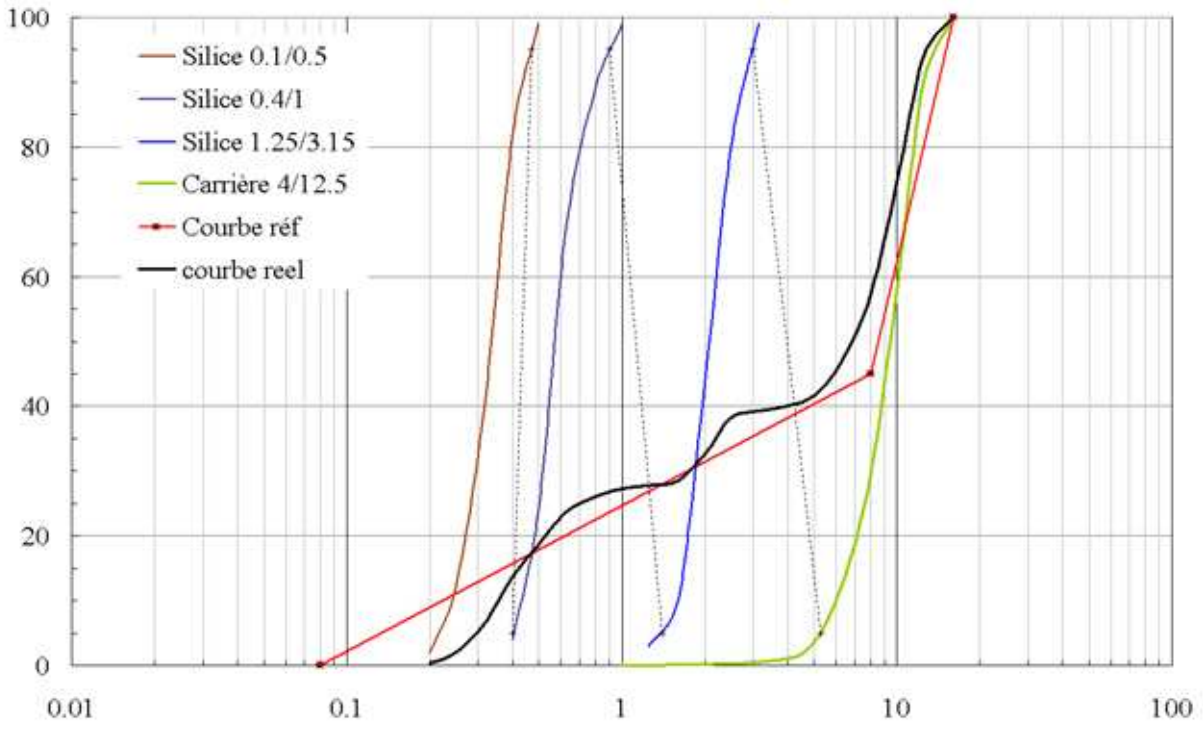


FIG. *2.1. Courbes granulométrie des granulats et courbe de référence établi par méthode de Dreux Gorisse*

Le rapport ciment/eau (C/E) en masse est évalué, à partir de la formule de Bolomey :

$$f_c = k.R_c(\frac{C}{E} - 0.5) \tag{2.1}$$

où k est le coefficient granulaire, R_c est la classe vrai du ciment (valeur moyenne de l'essai normalisé).

A partir de cette formule, et à l'aide des abaques et de l'ouvrabilité désirée (20 cm d'affaissement au cône d'Abrams), on peut estimer les quantités de ciment et d'eau. Dans notre cas la résistance à la compression du béton à 28 jours visée est de 37 MPa, ce qui correspond à un rapport $E/C = 0.6$. Le processus de dégradation chimique est un processus très lent même avec dégradation accélérée. Nous avons donc volontairement choisi un fort rapport E/C dans le but de fabriquer un béton facile à dégrader. Après l'étape de formulation du béton, nous avons effectué trois fabrications pour ajuster la formulation définitive. La composition du béton finalement retenue est celle du tableau 2.3. Les proportions (en poids) des différents composants du béton sont les suivantes :

$$\textbf{Ciment} : \textbf{Sable} : \textbf{Gravier} = \mathbf{1} : \mathbf{1.82} : \mathbf{2.8}$$

La pâte de ciment et le mortier étudiés ont été formulés à partir de la même formulation que le béton. C'est-à-dire que la pâte de ciment a un rapport E/C égal à 0.6 et le mortier a le même

Matériaux	Quantité en Kg
Sable siliceux sika S28 (0.2-0.5)	280.60
Sable siliceux sika S30 (0.4-1.0)	192.92
Sable siliceux sika S36 (1.0-3.15)	210.45
Gravier siliceux du Crotoy (4.0-12.5)	1049.63
Ciment	375
Eau	224.55
Total	2333.15

TAB. *2.3. Composition du béton pour un* m^3.

rapport E/C, et un rapport sable sur ciment (S/C) égal à 1.82. Ces choix peuvent néanmoins être discutés car on sait bien que l'ajout de granulats n'est pas neutre vis-à-vis de la pâte de ciment et que le rapport E/C local peut ainsi varier (cf. auréoles de transition). Nous essayerons de tenir compte de cet aspect dans la modélisation.

2.2.3 Réalisation

La fabrication des éprouvettes a été effectuée au laboratoire L.A.M.I de l'E.N.P.C. Le béton frais est mélangé avec un malaxeur de capacité 100 litres. Le processus de fabrication suit la procédure normalisée. Les moules utilisés sont les moules cylindriques standard en carton de dimensions $\phi\ 110 \times 220\ mm$ avec la surface de base de 100 cm^2. La figure 2.2 présente le coulage des éprouvettes. Dans notre programme expérimental, nous utilisons deux types d'éprouvettes : cylindriques pleines de 110 mm de diamètre et de 220 mm de hauteur, cylindriques creuses aux mêmes dimensions extérieures mais avec un trou de 27 mm de diamètre au milieu de l'éprouvette qui permettra aussi une attaque chimique par l'intérieur. Le choix de l'éprouvette creuse a pour but de diminuer la durée de l'essai de lixiviation. La géométrie de l'éprouvette est présentée sur la figure 2.3. L'annexe A présente le récapitulatif des éprouvettes fabriquées.

Les éprouvettes ont été démoulées le lendemain de leur fabrication. Ensuite, elles ont été maintenues dans l'eau à une température de 25°C pendant 5 mois pour assurer une degré d'hydratation élevée et une saturation de la porosité. Une fois sorties de l'eau, elles sont rectifiées pour avoir une bonne planéité des surfaces (tolérance de planéité : 0.01mm). La rectification des éprouvettes joue un rôle important sur les résultats des essais de compression du béton. Le travail présenté dans [Boulay, 1999] montre que les résultats de l'essai de compression avec une mesure entre plateaux dépendent fortement de l'état de surface des éprouvettes. Le rodage défectueux peut nous donner un module d'Young de l'ordre de 34% de moins par rapport à ceux dont le rodage est correct. Avant la réalisation des expériences de lixiviation, les deux surfaces rodées et une partie des parois latérales sont recouvertes avec de la résine de silicone (voir figure 2.4). Ceci a pour but la protec-

FIG. 2.2. *Coulage des éprouvettes en béton*

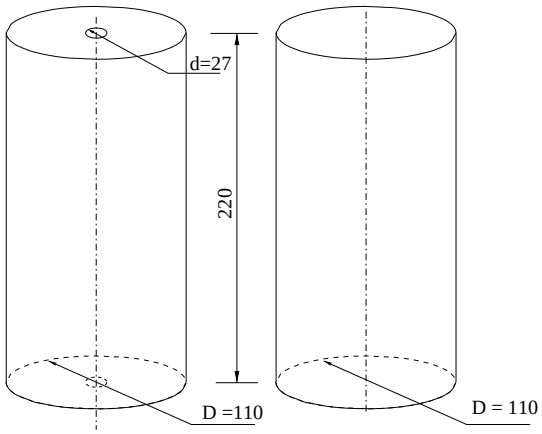


FIG. 2.3. *Géométries des éprouvettes cylindriques creuse et pleine*

FIG. 2.4. *Éprouvettes cylindriques recouvertes de résine de silicone*

tion des appuis et des zones où les supports des capteurs de mesure sont mis lors des essais de compression. Cette technique a été utilisée avec succès par [Kamali, 2003].

2.3 Essai de dégradation du béton

L'essai de dégradation est un essai de longue durée et coûteux, même en réalisant des essais accélérés. La sollicitation est de type chimique et à cause de la longue durée d'essai, il y a plusieurs facteurs qui peuvent influencer sur les résultats. Il est nécessaire alors de bien étudier la méthode d'essai et les matériels à utiliser, pour éviter les possibles erreurs sur les résultats.

2.3.1 Choix de la méthode de dégradation accélérée

Comme nous le savons, bien que le processus de lixiviation des matériaux cimentaires à l'eau pure [Torrenti *et al.*, 1998] décrive bien la réalité, il est très lent. Il est alors nécessaire d'effectuer une méthode de dégradation accélérée. Dans le premier chapitre, plusieurs techniques de lixiviation ont été présentées. Le facteur d'accélération peut être la température, l'emploi de champ électrique, ou la chimie de la solution. La première étape de notre travail est de sélectionner la méthode de dégradation la plus adaptée à notre problème parmi les techniques existantes.

Les critères pour choisir la méthode de dégradation sont les suivantes :

- la rapidité du processus de dégradation,
- le montage de l'essai le plus simple et le moins cher
- l'évolution la plus proche de la réalité.

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, il y a deux pistes principales pour accélérer le processus de dégradation. La première a été utilisée par [Saito *et al.*, 1992], [Gérard, 1996], [Le Maréchal *et al.* 1998], [Prené *et al.*, 2000] et consiste à utiliser un champ électrique pour forcer la diffusion des ions. La deuxième utilise les actions chimiques telles que celle d'une solution de nitrate d'ammonium [Carde *et al.*, 1996, Adenot et Aspart, 1998, Tognazzi, 1998, Heukamp, 2003, Schneider et Chen, 1999, Kamali *et al.*, 2003]. Cette solution est considérée comme un environnement très agressif par rapport au matériau cimentaire. Une comparaison entre les essais accélérés par champ électrique et les essais de lixiviation au nitrate d'ammonium a montré que les essais au nitrate d'ammonium sont très agressifs les sept premiers jours. Au bout de quatorze jours l'essai accéléré par champ électrique à 12 V/cm devient plus agressif. (voir figure 2.5).

La caractérisation des différents échantillons a été déterminante dans le choix de la méthode de dégradation accélérée. Les différentes méthodes d'analyse utilisées sont tout d'abord l'observation visuelle, puis une technique utilisant des indicateurs colorés et enfin le microscope optique ou le MEB (Microscope Electronique Balayage). Les différentes analyses ont montré que la caractérisation des échantillons dégradés sous champ électrique est plus difficile que celle des échantillons dégradés par nitrate d'ammonium. En effet, dans le cas de ces derniers, des fronts nets de dégradation sont mis en évidence rapidement par les indicateurs colorés, tandis qu'aucun front n'est mis évidence par les indicateurs colorés dans le cas des échantillon dégradés sous champ électrique. De plus, les essais de dégradation sous champ électrique ne décrivent pas réellement le processus de dégradation du matériau dans la nature. Pour ces raisons, notre choix s'est porté vers l'emploi d'une solution de nitrate d'ammonium concentrée à 6 moles par litre (6M).

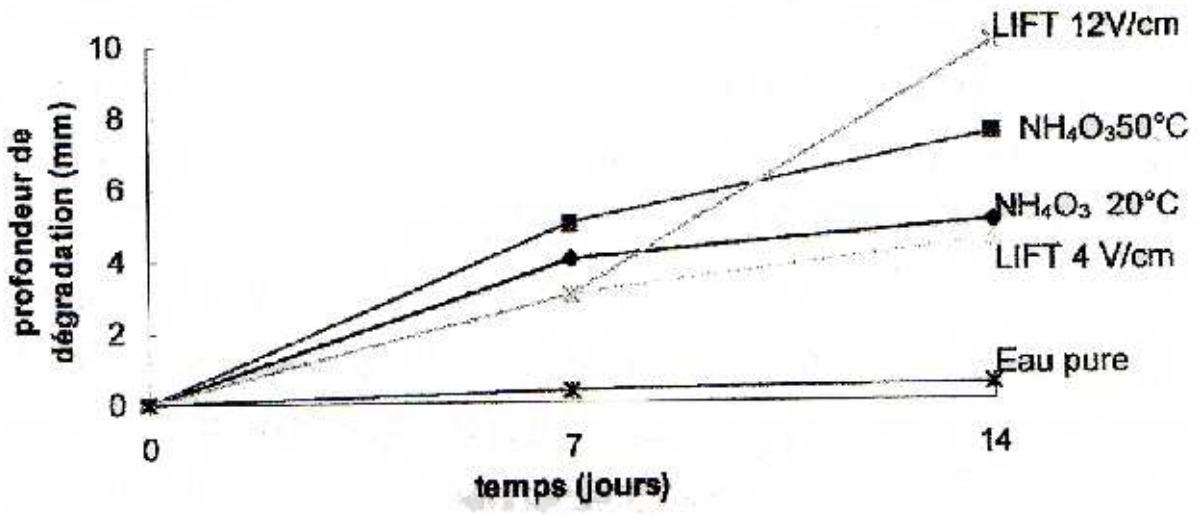


FIG. 2.5. *Comparaison des cinétiques de dégradation moyenne des différentes méthodes extrait dans [Le Bellégo, 2001]*

2.3.2 Etude préliminaire : lixiviation du calcaire

Comme on l'a indiqué précédemment (choix du granulat), l'étude préliminaire joue aussi un rôle important. Elle nous permet de tester les hypothèses et la méthode d'essai proposée. Pour cette raison, nous avons effectué une première expérience de dégradation accélérée d'une carotte de calcaire et des granulats utilisés. Ces tests ont pour but, d'une part, d'observer et d'analyser qualitativement les effets de la dégradation chimique, la cinématique de lixiviation du calcaire, et du granulat siliceux utilisé, l'évolution du pH quand on utilise la méthode sans renouvellement. D'autre part, de maîtriser la technique et les précautions à respecter lors de l'étude des éprouvettes à tester ultérieurement. Une autre raison est celle de vérifier les matériels comme les pH-mètres, les sondes thermiques et les électrodes, ainsi que le logiciel d'acquisition. Les figures 2.6 et 2.7 présentent une vue du test réalisé sur une carotte de calcaire et sur les granulats siliceux.

La carotte de calcaire de Villiers Adam est immergée dans une solution de nitrate d'ammonium 6M. Ses dimensions sont les suivantes : $\phi = 7.9mm$ et $h = 28.5mm$ soit un volume de 1397 mm^3. Le volume de solution est égal à 150 ml. Pour assurer le contact avec la solution dans toutes les positions, on tient l'éprouvette au milieu du récipient grâce à un fil plastique. Le récipient est choisi en un matériau qui n'est pas attaqué par le nitrate d'ammonium. Il est bien fermé pour éviter l'effet de carbonatation par le dioxyde de carbone de l'air. Pour éviter le renouvellement, la quantité de solution NH_4NO_3 doit être suffisamment grande, afin que le pH de la solution reste voisin de 8. L'homogénéité de la solution est assurée par une agitation magnétique. Un pH-mètre

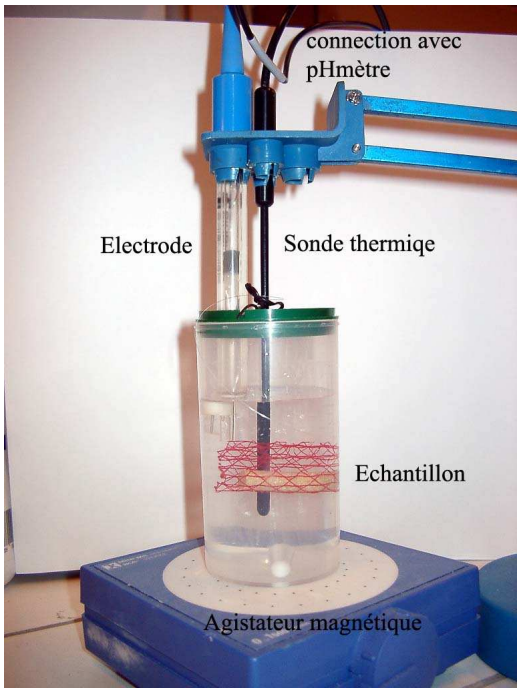


FIG. 2.6. *Montage du protocole expérimental de lixiviation d'une carotte calcaire sous nitrate d'ammonium*

FIG. 2.7. *Montage de l'essai de test de stabilité du granulat par rapport à la solution NH_4NO_3*

est mis en place et connecté à un ordinateur pour suivre la variation du pH et de la température.

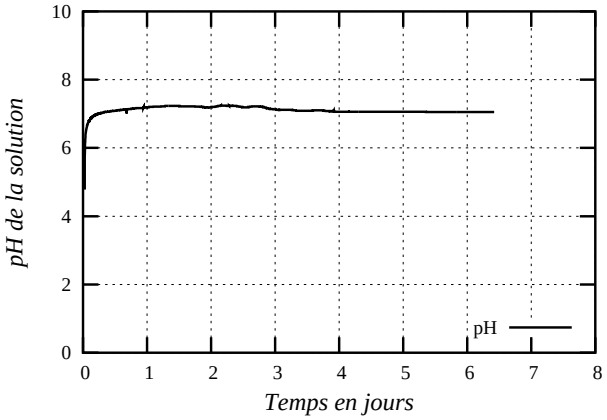


FIG. 2.8. *Evolution du pH de la solution au cours de l'essai de lixiviation d'une carotte calcaire.*

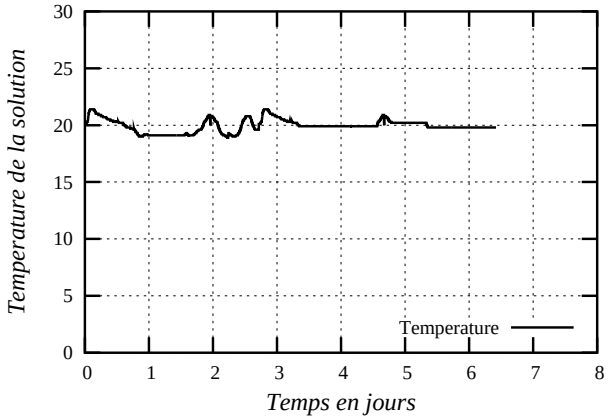


FIG. 2.9. *Evolution de la température de la solution au cours de l'essai de lixiviation d'une carotte calcaire.*

FIG. *2.10. Photos de l'échantillon à l'état sain et après 142 jours de dégradation dans la solution de* NH_4NO_3

La figure 2.10 illustre l'état de l'échantillon avant et après la lixiviation. A cette échéance, l'éprouvette est rincée, sa taille et son poids sont mesurés pour évaluer l'état de dégradation. Le tableau 2.4 ci-dessous montre les résultats de cet essai.

Etat initial				Etat final			
Longueur (cm)	Diamètre (cm)	Poids (g)	Porosité	Longueur (cm)	Diamètre (cm)	Poids (g)	Porosité
0.79	2.85	2.70	28.6%	0.60	2.70	1.40	32.3%

TAB. *2.4. Résultat de lixiviation d'une carotte de calcaire.*

La perte de masse observée est :

$$g = \frac{2.7 - 1.4}{2.7}.100\% = 59\% \tag{2.2}$$

Après la dégradation chimique, on observe que l'échantillon a eu non seulement une augmentation assez limité de sa porosité mais aussi une diminution de volume et de la masse.

Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par une modélisation des équilibres chimiques (par le code CHESS) qui donne des résultats très concordants : perte de masse calculée égal à 1.29 g à comparer au 1.3g de l'expérience.

Ceci indique que le calcaire n'est pas stable dans une solution 6M de nitrate d'ammonium. Ce point est extrêmement important. En effet, compte tenu de la composition probable des eaux de site de stockage, le calcaire in situ sera stable. Si l'on veut comparer le comportement mécanique des bétons après lixiviation il ne faut donc pas que les granulats soient dissous. Ceci explique notre choix d'utiliser des granulats siliceux.

Le test réalisé sur granulat siliceux confirme que ces granulats sont vraiment stables sur la durée de nos essais vis à vis de la solution de nitrate d'ammonium. La valeur pH de la solution reste inchangée avant et après avoir mis des granulats dans la solution. Elle reste toujours à la valeur de 5.84 pendant toute la durée de l'essai (142 jours). Notre test nous permet de confirmer le choix de nature des granulats présenté dans la section précédente.

2.3.3 Essai de lixiviation au nitrate d'ammonium

Les essais de dégradation chimique sont effectués selon les étapes suivantes : d'abord, les éprouvettes sont rectifiées et, ensuite, elles sont recouvertes avec de la résine de silicone sur les parties que l'on souhaite non dégradées. En ce qui concerne la solution, on doit calculer le volume nécessaire qui permet d'éviter son renouvellement de la solution agressive. Ce volume, noté V_s, est calculé en fonction de la teneur en ciment dans le matériau, de la teneur en calcium dans le ciment et de la quantité de volume à dégrader [Le Bellégo, 2001] .

$$V_s = 0.048 C \gamma V_d \tag{2.3}$$

Avec C la teneur en ciment dans le mélange (Kg/m^3), γ la teneur en % de CaO dans le ciment et V_d le volume de matériau à dégrader (m^3).

Le volume de solution est suffisamment important pour que le choix de non renouvellement de la solution au cours de l'essai soit validé par suivi du pH. Le pH initial de la solution est de l'ordre 5.8 en début d'essai puis se stabilise rapidement vers 7.

FIG. *2.11. Disposition des éprouvettes dans un bac en plastique pour l'essai de lixiviation du béton sous solution de* NH_4N0_3 *6M*

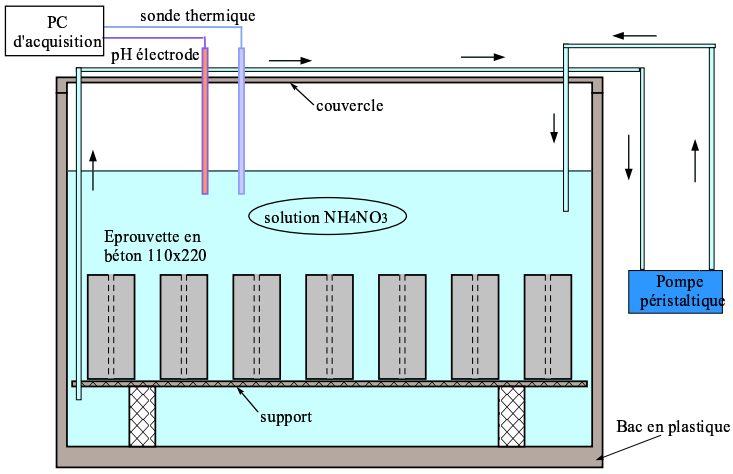


FIG. *2.12. Schéma de montage de l'essai de lixiviation du béton sous solution de* NH_4N0_3 *6M*

La solution de nitrate d'ammonium est fabriquée à partir du sel NH_4NO_3. La concentration choisie est la même que celle utilisée dans les travaux précédents [Tognazzi, 1998, Le Bellégo, 2001, Heukamp, 2003, Kamali *et al.*, 2003], à savoir 480 g/litre (6M). Cette solution est contenue dans un bac en polypropylène de volume 500 l. La température de la solution est maintenue à 25°C grâce à un thermostat qui est immergé dans la solution. L'homogénéité de la solution est assurée par une pompe. Une fois que les éprouvettes sont préparées, elles sont ensuite plongées dans la solution de nitrate d'ammonium. Le dispositif de l'essai de lixiviation accélérée du béton sous solution de nitrate d'ammonium 6M est présenté sur la figure 2.12. Au cours de l'essai, des éprouvettes sont prélevées afin d'observer l'évolution de l'épaisseur de dégradation et pour la réalisation des essais de compression respectivement. Le pH et la température de la solution sont enregistrés sur ordinateur à l'aide du logiciel d'acquisition. A chaque échéance de temps les éprouvettes sont retirées du bac puis placées dans un autre bac avec de l'eau pure pendant au minimum une journée pour les rincer. Après cette étape de rinçage, les éprouvettes sont prêtes pour les essais mécaniques. Un point important de notre travail est de caractériser l'état de dégradation obtenue à chaque échéance durant l'essai de lixiviation.

En même temps, des essais de lixiviation des pâtes de ciment et de mortier ont été effectués de façon identique à celle du béton. La figure 2.13 montre le dispositif de cet essai.

2.3.4 Technique de caractérisation de l'état dégradé

Il existe plusieurs techniques expérimentales qui permettent de caractériser l'état du matériau avant et après dégradation. Dans notre étude, nous nous intéressons aux techniques qui nous paraissent les plus réalisables et les moins coûteuses pour bien identifier la zone de dégradation et

FIG. *2.13. Disposition de l'essai de lixiviation de mortier et de pâte de ciment sous solution de* NH_4N0_3 *6M*

pour mesurer sa porosité et son épaisseur.

2.3.4.1 Mesure de la porosité à l'eau

Nous allons effectuer des mesures de la porosité à l'eau (ϕ) pour les éprouvettes en pâte de ciment et en mortier à l'état initial et à l'état de dégradation complète. Le mode opératoire utilisé est celui donné par la norme ISO 5017. Le principe consiste à déterminer la masse apparente du corps d'épreuve après immersion dans un liquide (P_e) avec lequel il a été imprégné sous vide, la masse dans l'air libre (P_a alors qu'il est encore imbibé de liquide et enfin la masse de l'échantillon sec (P_s). A partir de ces valeurs on peut calculer la porosité ouverte de l'échantillon par la formule :

$$\phi = \frac{P_a - P_s}{P_a - P_e} \tag{2.4}$$

2.3.4.2 Mesure de l'épaisseur de dégradation

Plusieurs techniques de caractérisation des matériaux ont été effectuées avec succès sur pâtes de ciment ou mortiers lixiviés [Carde *et al.*, 1996, Tognazzi, 1998, Le Bellégo, 2001, Kamali *et al.*, 2003]. Nous présentons et analysons ci-dessous quelques techniques pour choisir la méthode la plus convenable pour notre essai.

- Le microscope optique permet d'observer les différents fronts dans la zone dégradée. L'échantillon est découpé à l'aide d'une scie. Pour avoir de bons résultats, la surface à observer doit être bien polie. L'échelle de mesure est de l'ordre du millimètre.

- Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) permet d'identifier les hydrates présents dans chaque zone et d'observer leur structure. Il nous aide aussi à voir l'augmentation de la porosité des échantillons lixiviés. Grâce à son détecteur, des profils de concentration de principaux éléments (Calcium, Silicium, Aluminium ...) dans la zone peuvent être observés. Les échantillons doivent être préparés très soigneusement. L'échelle de mesure est limitée au micromètre.
- La microsonde électronique permet de quantifier les éléments chimiques présents. Les éprouvettes doivent être préparées de la même manière que celles utilisées pour être observées au MEB
- Les indicateurs colorés permettent de distinguer l'environnement acide et basique. Cela nous permet de caractériser l'état de dégradation chimique de l'éprouvette. Comme nous le savons, le béton est un milieu très basique ayant un pH qui varie de 12.5 à 13 [Torrenti *et al.*, 1999, Heukamp, 2003]. Dans notre essai la solution de nitrate d'ammonium est acide. On peut alors utiliser les indicateurs colorés pour distinguer la zone dégradée et la zone saine. Deux types d'indicateurs colorés courant peuvent être utilisés : la phénolphtaléine et la thymolphtaléine. La figure 2.14 illustre leurs variations de couleur

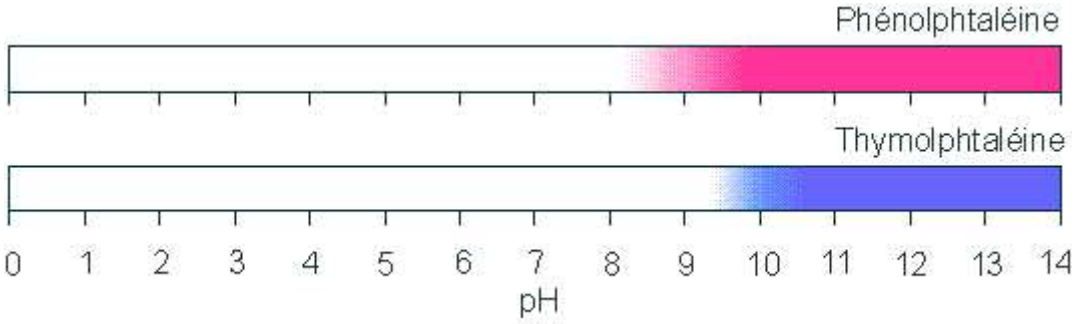


FIG. *2.14. Variation des couleurs de la phénolphtaléine et de la Thymolphtaléine suivant l'échelle de pH*

La phénolphtaléine prend une teint rose si le pH dans la solution interstitielle est supérieur à 9 et reste incolore dans le cas contraire (voir figure 2.14). La décalcification du matériau cimentaire est reliée à une diminution du pH de la solution interstitielle dans la zone de dégradation. La phénolphtaléine met donc en évidence la zone dégradée en restant incolore et prend un teint rose dans la partie saine. Cependant, la dissolution de la portlandite apparaît dès que le pH diminue au-dessous de 12. Or, la phénolphtaléine change de couleur quand le pH de la solution dépasse 9. Elle n'arrive donc pas, à détecter exactement le front de dissolution de la portlandite. L'épaisseur de dégradation mesurée au moyen de la phénolphtaléine est plus petite que l'épaisseur totale "*vraie*".

Toutefois, le travail présenté dans [Le Bellégo, 2001] utilise avec succès les indicateurs colorés pour caractériser l'état de dégradation des éprouvettes. Plusieurs tests ont été effectués sur

plusieurs échantillons à différentes échéances en utilisant les indicateurs colorés et la microsonde électronique. L'épaisseur de dégradation peut être déduit de l'épaisseur dégradée mesurée avec la phénolphtaléine en multipliant par un coefficient de 1.17 [Le Bellégo, 2001]

$$e_t = 1.17 e_{phenol} \tag{2.5}$$

où e_t et e_{phenol} sont respectivement l'épaisseur de dégradation totale et l'épaisseur de lixiviation mesurée avec la phénolphtaléine.

Dans la suite, toutes les épaisseurs dégradées présentées ont été corrigées selon cette méthode

L'analyse réalisée montre que les techniques comme le MEB, ou la microsonde électronique ont besoin d'une préparation importante des éprouvettes. De plus, l'utilisation de ces méthodes demande des matériels très coûteux. Nous décidons donc d'utiliser l'indicateur coloré de phénolphtaléine pour caractériser l'état de dégradation des éprouvettes. Cette technique est très simple, rapide, efficace et réalisable in situ. Le principe de la méthode consiste à suivre les étapes suivantes :

Tout d'abord l'échantillon à caractériser est découpé au centre à l'aide d'une scie. Puis on injecte de la phénolphtaléine sur la surface ouverte. Après quelques secondes, la zone saine qui a le pH de 12.5 à 13 change de couleur (la couleur de la surface devient rose) la zone dégradée où le pH est inférieur à 9 ne se colore pas. La mesure de l'épaisseur de dégradation peut se faire 24 heures après l'application de la phénolphtaléine.

2.3.5 Résultats des essais de lixiviation

Dans la section précédente on a présenté le choix de la méthode expérimentale ainsi que de la technique de caractérisation de l'état dégradé. Dans cette section on va présenter les résultats obtenus quand le matériau est dégradé. Les études de lixiviation sur pâte de ciment et mortier mettent en évidence l'évolution de l'épaisseur de dégradation au cours du temps. Les essais de lixiviation du béton montrent une influence importante de la présence des granulats dans le processus de diffusion de calcium dans la solution interstitielle du béton.

2.3.5.1 Lixiviation de la pâte de ciment et du mortier sous solution de nitrate d'ammonium

Nous présentons ici tout d'abord les résultats de mesure de la porosité à l'eau de la pâte de ciment et du mortier à l'état initial (matériau sain) et à l'état complètement dégradé. Ensuite, les résultat des essais de lixiviation effectués sur pâte de ciment, mortier à différentes échéances sont exposés.

La porosité à l'eau a été déterminée sur quatre échantillons de chaque matériau à l'état sain et à l'état complètement dégradé. Après avoir mesuré la masse sèche, la masse à l'air libre et la masse apparente dans l'eau, la porosité à l'eau est obtenue à l'aide de l'expression (2.4). Le tableau 2.5 présente les résultats de mesure de la porosité à l'eau. Ces résultats seront utilisés plus loin dans le chapitre 3.

	Etat initial		Etat final	
Matériau	Eprouvette	Porosité	Eprouvette	Porosité
Pâte	C901	0.39	C901l	0.68
de ciment	C902	0.39	C902l	0.69
	C801	0.40	C801l	0.70
	C802	0.38	C802l	0.68
	Moyenne	**0.393**		**0.687**
Mortier	M131	0.19	M131l	0.36
	M132	0.18	M132l	0.35
	M133	0.20	M133l	0.33
	M134	0.19	M134l	0.34
	Moyenne	**0.19**		**0.344**

TAB. *2.5. Résultats de mesure de la porosité à l'eau de la pâte de ciment et du mortier.*

La lixiviation des éprouvettes sous solution de nitrate d'ammonium 6M conduit à l'apparition d'une zone périphérique dégradée dont l'épaisseur augmente suivant le temps. A l'aide de la phénolphtaléine et d'un pied à coulisse on peut mesurer facilement l'épaisseur de la zone dégradée.

Au cours de l'essai de dégradation chimique, le pH de la solution est mesuré par un pH-mètre. D'abord, le pH de la solution sans éprouvette est au voisinage de 6. Une fois que l'on plonge les éprouvettes dans la solution, le pH augmente très rapidement vers la valeur 7. Ensuite il évolue plus lentement et se stabilise à une valeur voisine de 8. La figure 2.15 nous montre l'évolution du pH de la solution de NH_4NO_3 pendant l'essai de lixiviation de la pâte de ciment et du mortier. En même temps, on suit la température de la solution agressive. La figure 2.16 présente la température de la solution agressive au cours de l'essai.

Pendant la durée de l'essai, des prélèvements d'éprouvettes sont régulièrement effectués pour découper et mesurer l'épaisseur de dégradation. La figure 2.19 nous montre les deux zones nettement observables, une zone saine au centre de couleur rose et une zone dégradée en périphérie de couleur de la pâte de ciment. Nous pouvons observer facilement l'évolution de la zone de dégradation au cours du temps : la zone dégradée avance lentement au centre de l'échantillon.

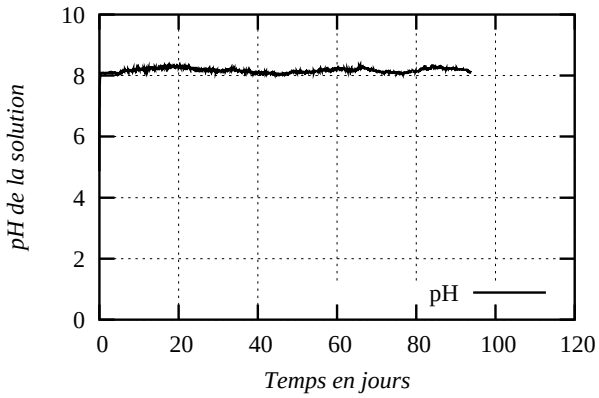


FIG. 2.15. *Evolution du pH de la solution de nitrate d'ammonium au cours d'essai de lixiviation des pâtes de ciment et des mortiers.*

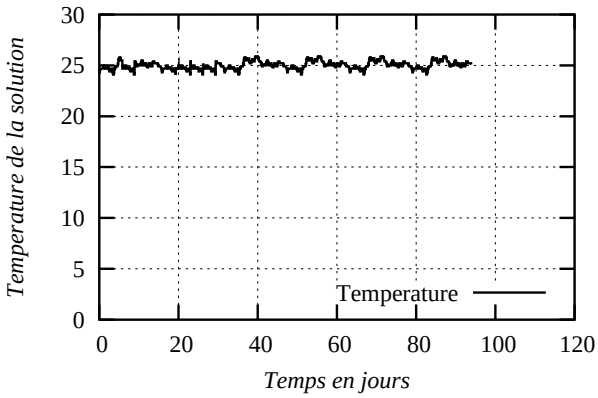


FIG. 2.16. *Evolution de la température de la solution au cours de l'essai de lixiviation des pâtes de ciments et des mortiers.*

FIG. 2.17. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en pâte de ciment après 2 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

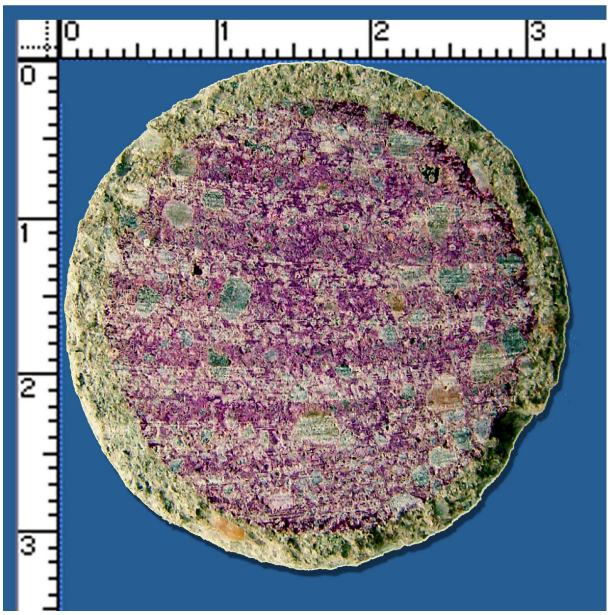


FIG. 2.18. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en mortier après 2 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

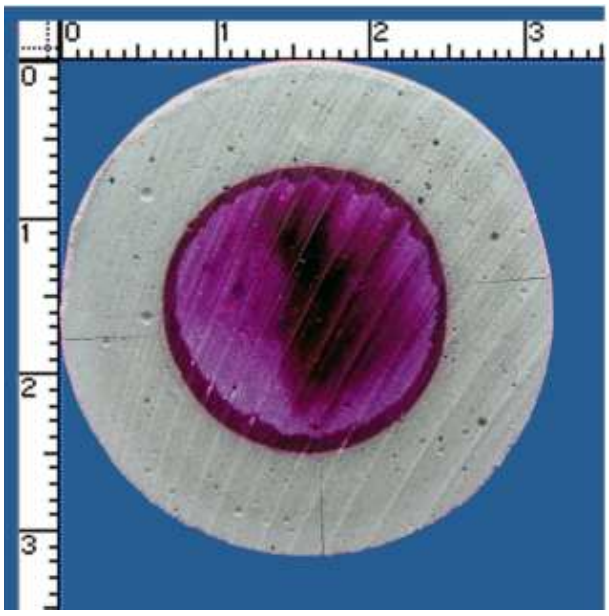


FIG. 2.19. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en pâte de ciment après 8 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

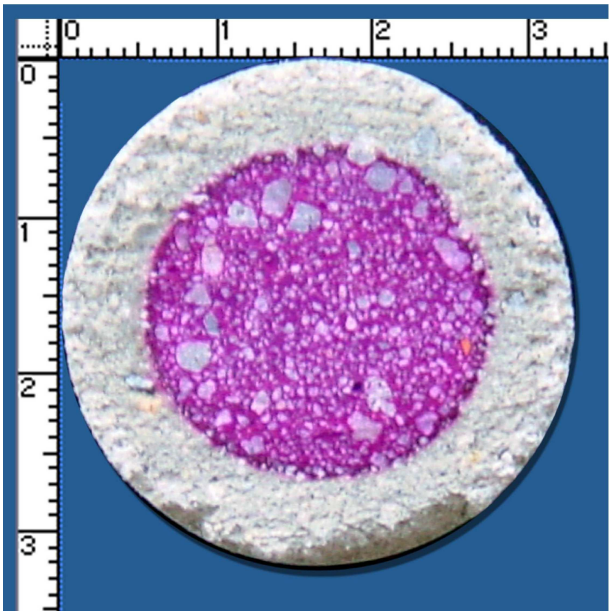


FIG. 2.20. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en mortier après 8 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

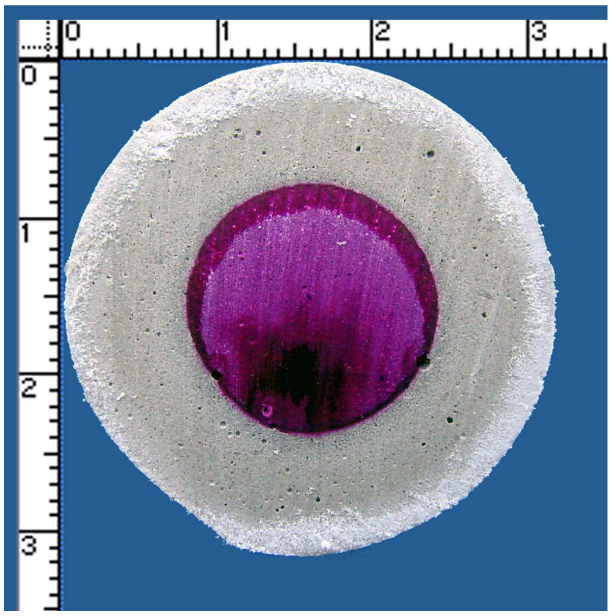


FIG. 2.21. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en pâte de ciment après 14 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

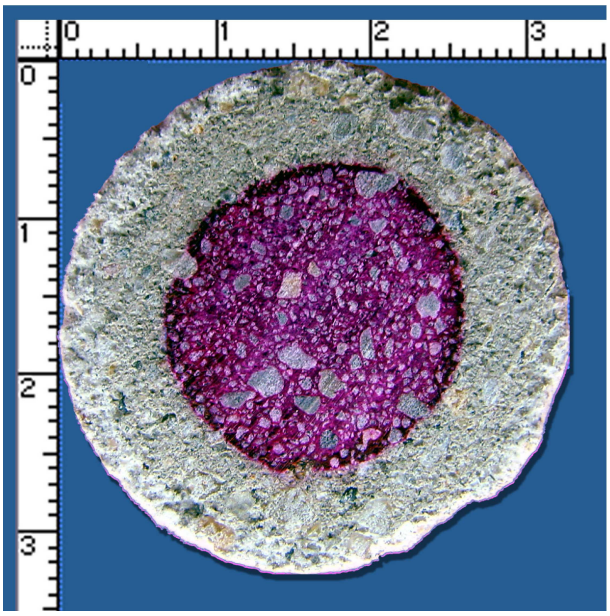


FIG. 2.22. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en mortier après 14 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

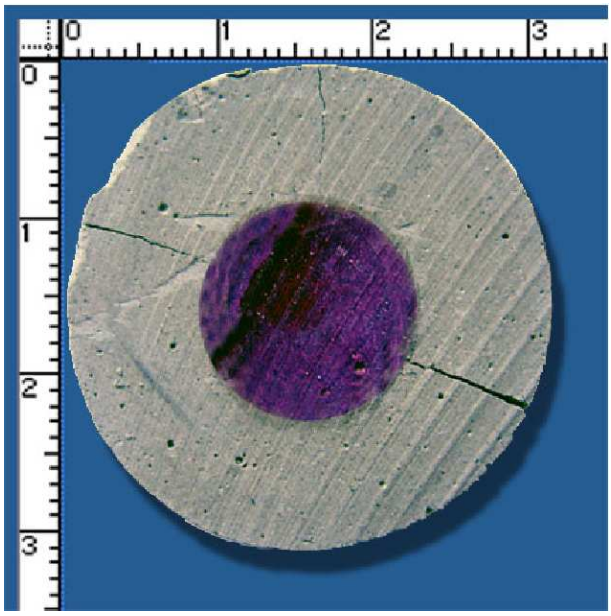


FIG. 2.23. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en pâte de ciment après 18 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

FIG. 2.24. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en mortier après 18 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

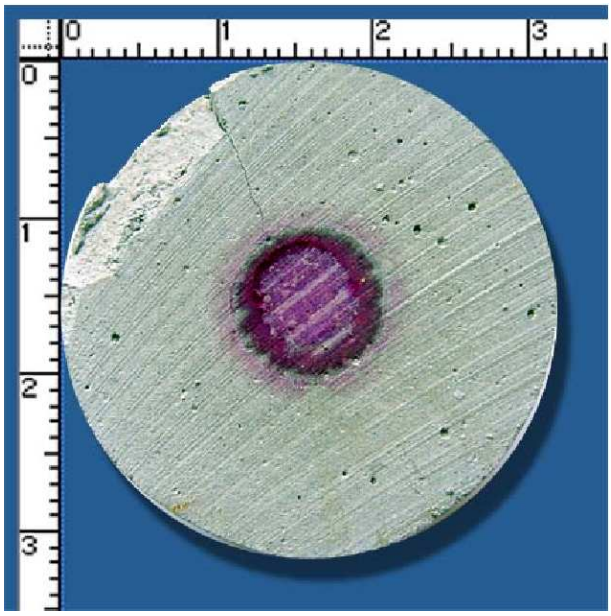


FIG. 2.25. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en pâte de ciment après 29 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

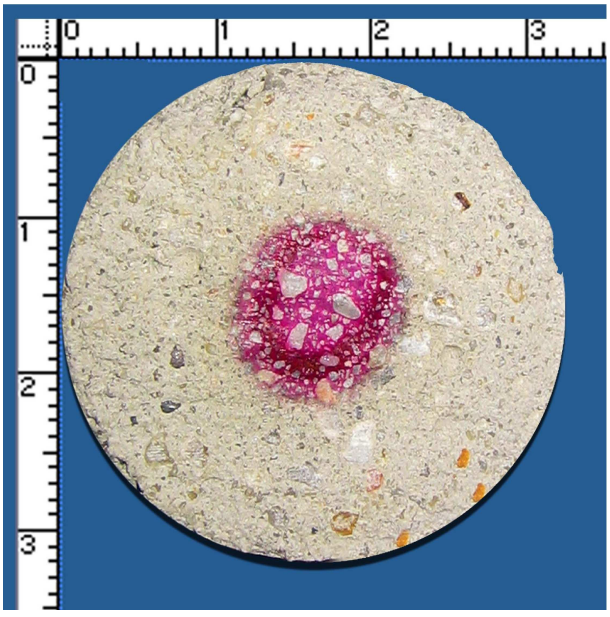


FIG. 2.26. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette en mortier après 29 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

Après avoir mis la phénolphtaléine sur la surface de l'échantillon nous avons effectué des mesures de l'épaisseur de dégradation. Comme nous avons vu sur les figures (2.17 à 2.26) l'épaisseur de dégradation est homogène. Il n'y a presque pas de dispersion. On peut donc, obtenir des résultats assez précis en utilisant des mesures à l'oeil nu à l'aide d'un pied à coulisse. Nous avons effectué 5 prélèvements d'éprouvettes à 5 échéances de 2, 8, 14, 18 et 29 jours pour mesurer l'épaisseur dégradée (voir figure (2.17 à 2.26). Les figures 2.27 et 2.28 illustrent respectivement l'évolution de l'épaisseur de dégradation de la pâte de ciment et du mortier en fonction de la racine carrée du temps. Ces relations sont compatibles avec une loi d'évolution linéaire de l'épaisseur de dégradation par rapport à la racine carré du temps $e_p = k\sqrt{t}$. Les pentes (k) moyennes pour le cas de lixiviation de la pâte de ciment et du mortier sont respectivement égale à 2.55 et 2.48. A l'aide de la valeur k, des prédictions à d'autres temps de dégradation sont faciles et peuvent servir pour des estimations qualitatives.

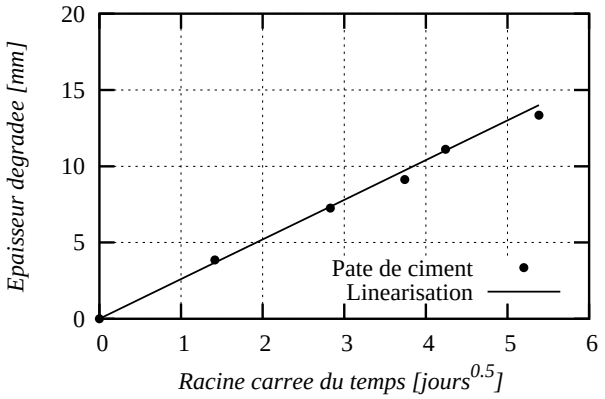


FIG. 2.27. *Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps d'une pâte de ciment.*

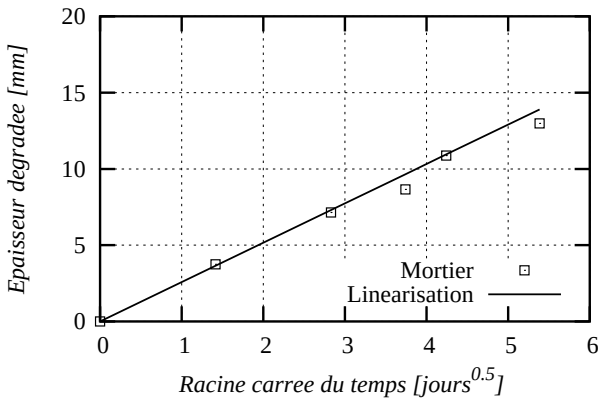


FIG. 2.28. *Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps d'un mortier*

Au vu des résultats de lixiviation sur pâte de ciment et sur mortier, on constate que les deux résultats ne sont pas très différents. Tognazzi [Tognazzi, 1998], a aussi effectué des essais de lixiviation sous solution de nitrate d'ammonium pour une pâte de ciment de $E/C = 0.4$ et un mortier de $E/C = 0.4$ et $S/C = 0.5$. Elle a également obtenu que les résultats de lixiviation de la pâte de ciment et du mortier sont presque identiques. En observant les résultats on ne peut pas conclure que le sable dans le mortier n'a aucun l'influence sur le processus de diffusion des ions calcium dans la solution interstitielle. On peut, par contre, faire l'hypothèse qualitative qu'il existe en même temps deux phénomènes physiques : une effet de tortuosité qui ralentit le processus de diffusion et un effet d'auréole de transition qui l'accélère. Pour le mortier, l'effet d'auréoles de transition est parfois plus important que l'effet de tortuosité [Bentz *et al.*, 1997, Care, 2003]. Dans notre cas,

nous pouvons faire l'hypothèse que les effets de tortuosité sont compensés par les effets des auréoles de transition.

2.3.5.2 Lixiviation du béton au nitrate d'ammonium

Après préparation, les éprouvettes en béton sont plongées dans un bac de solution de nitrate d'ammonium à 6M. Le pH et la température de la solution sont contrôlés. Les figures (2.29) et (2.30) donnent respectivement l'évolution du pH et de la température de la solution au cours du temps. Comme dans le cas de la pâte de ciment et du mortier, au début le pH de la solution est égal à 5.8, mais lorsque les éprouvettes sont installées, il augmente rapidement et se stabilise au voisinage de 8 au bout de quelques jours.

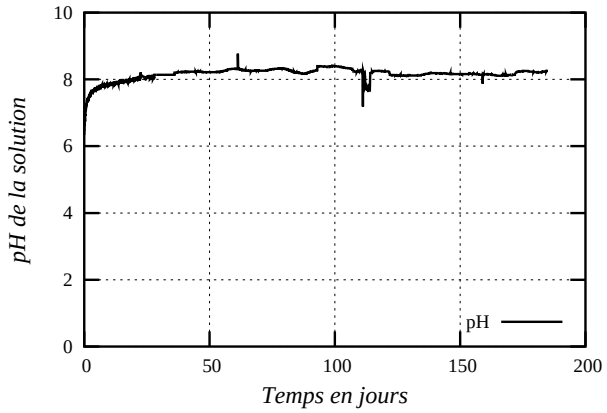


FIG. 2.29. *Evolution de pH de la solution suivi de l'essai de lixiviation du béton.*

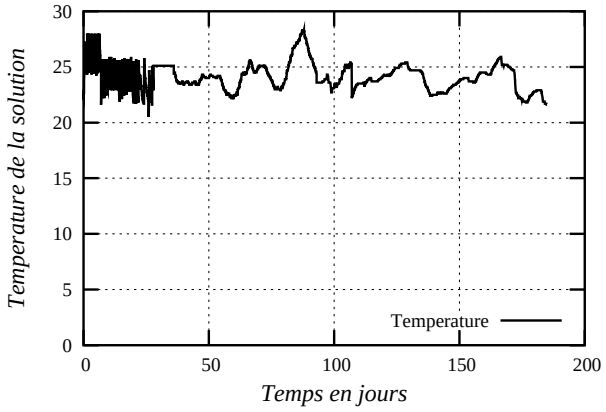


FIG. 2.30. *Evolution de la température de la solution suivi de l'essai de lixiviation du béton.*

A chaque échéance prévue (cf annexe 1), on a effectué des prélèvements d'éprouvettes (creuses et pleines) pour l'observation de l'évolution de la zone de dégradation du béton d'une part et pour la réalisation des essais de compression d'autre part. Nous avons suivi le même processus que dans le cas de la pâte ciment. Les figures 2.32 à 2.43 présentent le profil du calcium dans les éprouvettes creuses et pleines à différentes échéances. Comme précédemment, pour déterminer les profondeurs dégradées, des tranches sont découpées dans les éprouvettes.

Après aspersion de phénolphtaléine, les épaisseurs dégradées sont déterminées à l'aide d'un pied à coulisse. Pour les éprouvettes pleines, les mesures sont effectuées à partir du rayon extérieur et, de plus, à partir du rayon intérieur pour les éprouvettes creuses. Le schéma de disposition des points mesurés est illustré par la figure 2.31.

Comme pour la pâte de ciment, nous appliquons la correction proposée par [Le Bellégo, 2001] pour obtenir les résultats finaux. En établissant la relation entre les épaisseurs de dégradation et

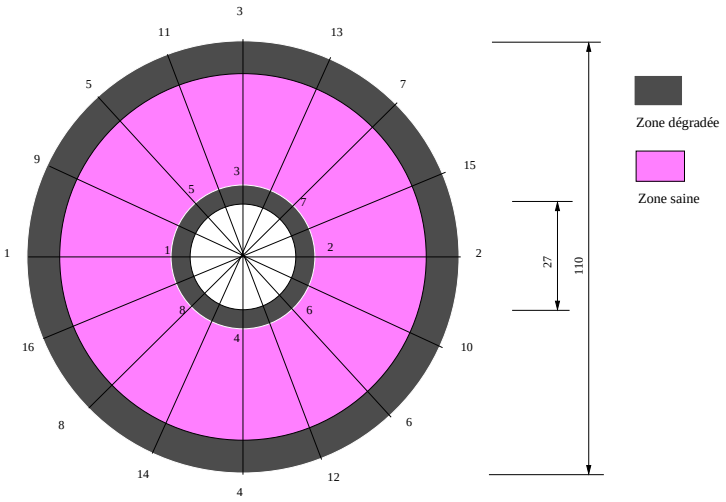


FIG. 2.31. *Schéma des points de mesure des épaisseurs lixiviées.*

FIG. 2.32. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 36 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

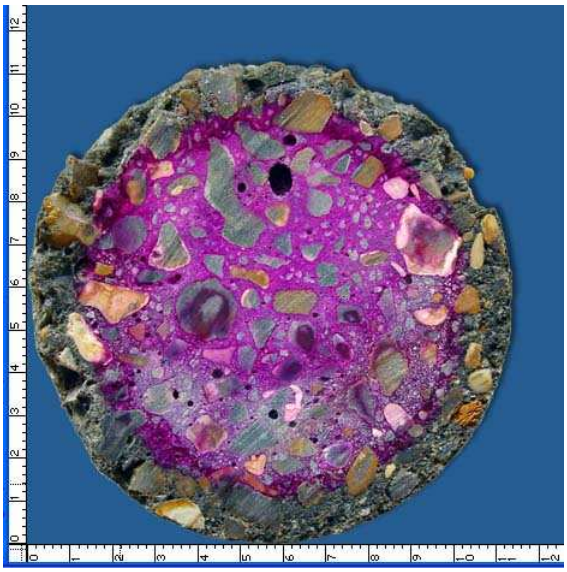


FIG. 2.33. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 36 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

le temps, une fois encore, les résultats de lixiviation sont compatibles avec la loi en racine carrée du temps. Les figures 2.45) et 2.46 exposent respectivement l'évolution de l'épaisseur dégradée à la paroi extérieure pour les cylindriques pleines et celles à la paroi intérieure et extérieure pour les cylindriques creuses.

En observant les résultats, nous constatons que les résultats de lixiviation obtenus depuis la

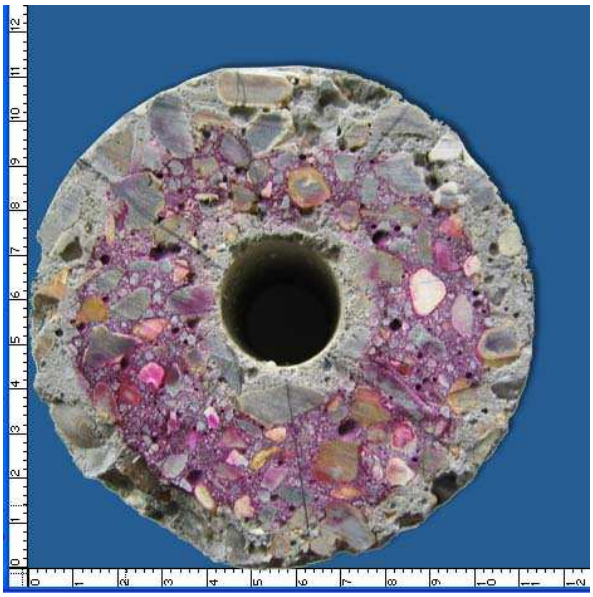


FIG. 2.34. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 57 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

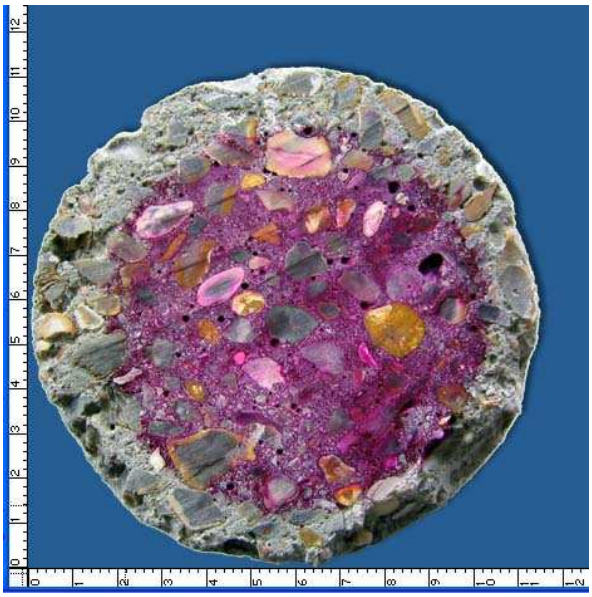


FIG. 2.35. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 57 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

FIG. 2.36. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 105 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

FIG. 2.37. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 105 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

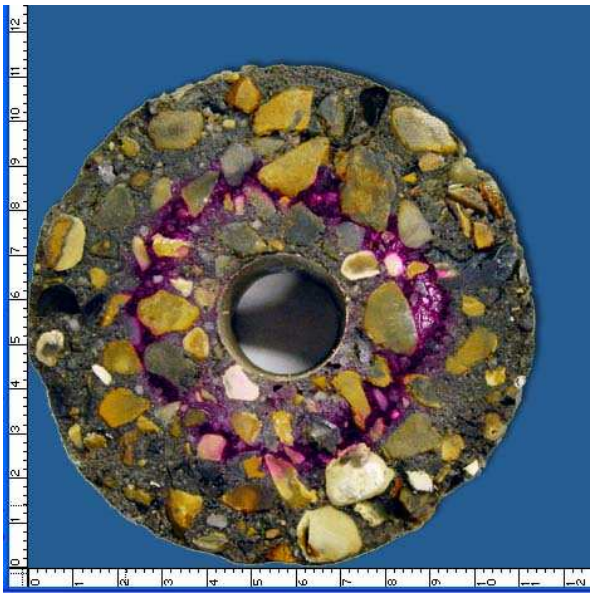


FIG. 2.38. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 153 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

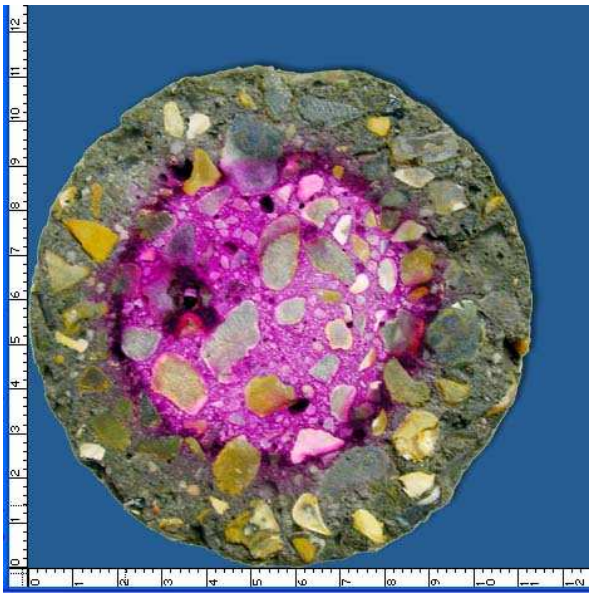


FIG. 2.39. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 153 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

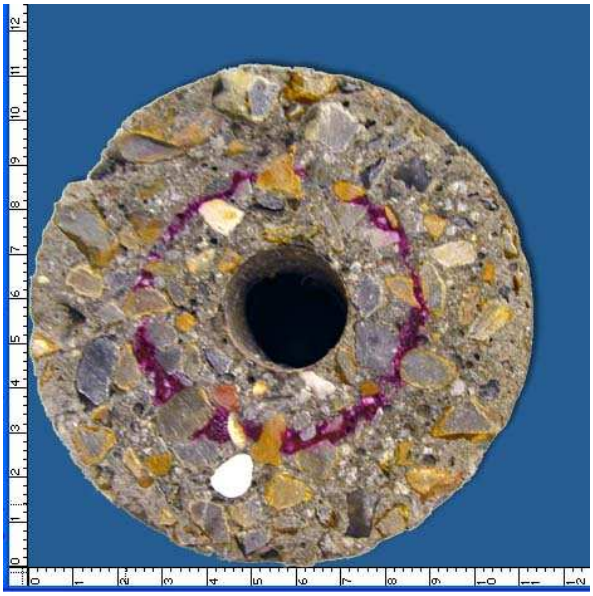


FIG. 2.40. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 197 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

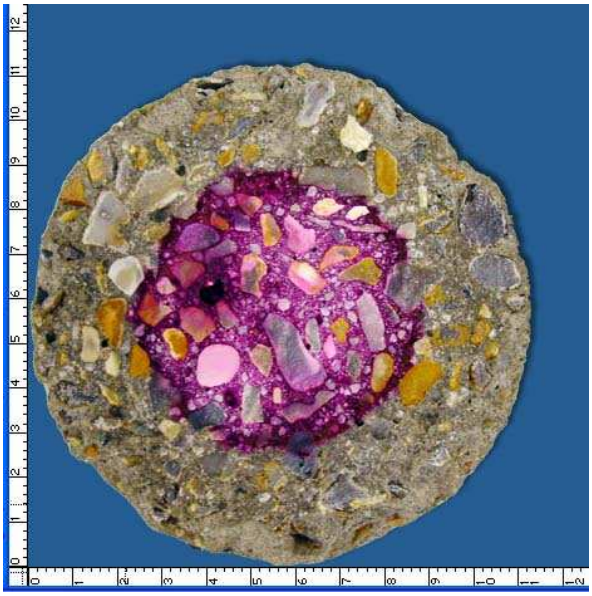


FIG. 2.41. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 197 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

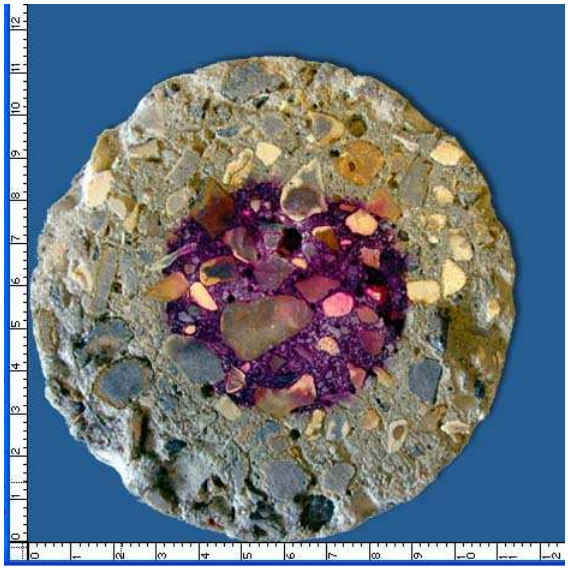


FIG. 2.42. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique creuse après 274 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

FIG. 2.43. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette cylindrique pleine après 547 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

paroi extérieure sur les éprouvettes pleines et creuses sont très cohérents. Quand nous faisons la comparaison des résultats de lixiviation entre la pâte de ciment, le mortier et le béton, nous pouvons facilement reconnaître le rôle des granulats qui a ralenti le processus de lixiviation du béton. Avec le même environnement agressif, la pâte de ciment et le mortier donnent respectivement les coefficients $k = 2.55$ [2], k =2.48 et le béton nous donne un coefficient de proportionnalité $k = 2.09$. En présence des granulats la vitesse de diffusion des ions calcium est diminuée d'une quantité importante par rapport à la pâte de ciment (18%) et au mortier (15.7%) pour notre cas. C'est pourquoi on peut dire que les granulats jouent un rôle vis-à-vis de la tortuosité et ralentissent le processus de diffusion des ions dans l'eau interstitielle. L'auréole de transition, est une zone dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques micromètres. Sur un volume de béton, la dimension des graviers est de l'ordre du centimètre, on peut alors constater que le volume total des auréoles de transition autour des graviers est très faible par rapport au volume des graviers. L'influence de l'effet de ces auréoles de transition est donc, très faible par rapport à l'effet de tortuosité dû au gravier.

En observant les zones de dégradation sur les coupes des éprouvettes creuses, nous remarquons que l'épaisseur de la zone dégradée à la paroi intérieure est plus petite que celle à la paroi extérieure (voir figure 2.44). Pourquoi cette différence ? Retournons au schéma de montage de l'essai de lixiviation et voyons la géométrie des éprouvettes : la diamètre du trou de l'éprouvette est très petit

[2] coefficient de proportionnalité entre l'épaisseur dégradée et la racine carré du temps dégradé correspondante

FIG. 2.44. *Profil de concentration de calcium dans une éprouvette creuse après 163 jours de lixiviation sous solution de NH_4NO_3 6M.*

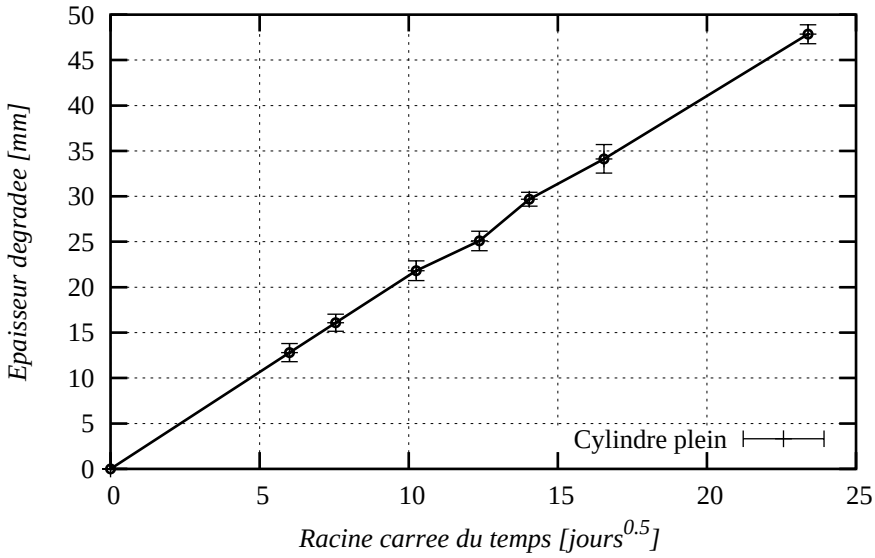


FIG. 2.45. *Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps dans l'essai de lixiviation des éprouvettes pleines en béton.*

par rapport à la dimension du bac de solution et les espaces entre les éprouvettes. La circulation

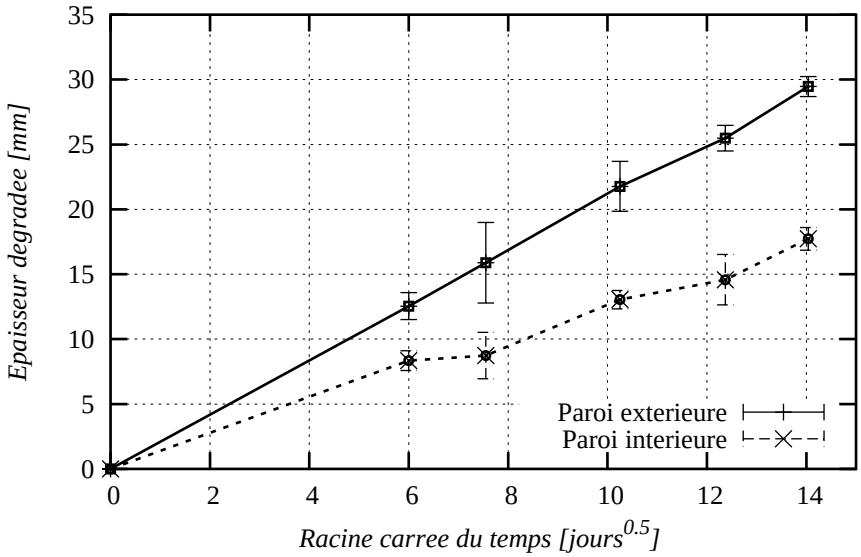


FIG. 2.46. *Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps dans l'essai de lixiviation des éprouvettes creuses en béton.*

des espèces chimiques dans le trou est plus lente qu'à l'extérieur. Comme le processus de dissolution et diffusion des espèces chimiques dépend de la différence de concentration entre la solution interstitielle et l'environnement, le flux de calcium sortant du trou vers l'environnement peut être plus faible que celui en surface extérieure des éprouvettes. C'est pourquoi, la concentration en calcium dans le trou augmente, ce qui provoque une vitesse d'échange différente pour la paroi extérieure et la paroi intérieure de l'éprouvette. Le processus de lixiviation est alors plus rapide en paroi extérieure qu'en paroi intérieure.

Bilan de l'essai de lixiviation accélérée

La méthode de lixiviation accélérée sous solution de nitrate d'ammonium retenue consiste à immerger les éprouvettes dans une solution de NH_4NO_3 6M de concentration maintenue à une température constante de 25°C.

L'utilisation de la phénolphtaléine est un moyen rapide pour caractériser l'état de dégradation des éprouvettes. Toutefois l'épaisseur de dégradation mesurée par cette technique ne correspond pas exactement à la profondeur dégradée totale e_t. Mais nous pouvons la déduire par un coefficient de correction de 1.17 proposé par [Le Bellégo, 2001].

Le résultat des mesures est compatible avec la loi d'évolution proportionnelle de l'épaisseur dégradée en fonction de la racine carrée du temps.

La comparaison entre les résultats obtenus pour la pâte de ciment, le mortier et le béton montre

une influence de la présence des granulats dans le béton. Leur géométrie et leur disposition joue un rôle important dans le processus de diffusion des espèces chimiques dans la matrice cimentaire du béton.

2.4 Comportement mécanique en compression après lixiviation

Cette section présente les résultats des essais de compression du béton qui permettent d'évaluer le comportement mécanique résiduel en compression du béton à l'état dégradé. Le but est d'obtenir l'évolution du module d'Young, celle de résistance maximale du matériau dégradé et l'ensemble de la courbe contrainte - déformation y compris de sa partie post pic. Les évolutions mécaniques seront établies en fonction de l'état de dégradation (temps, épaisseur ou taux de dégradation). Des tests de compression avec chargement cyclique sont effectués afin de déterminer le comportement irréversible du matériau aux différents états de dégradation.

2.4.1 L'essai de compression et son exploitation

2.4.1.1 Préparation des éprouvettes et matériels

Après prélèvement, les éprouvettes sont rincées avec de l'eau pure. Ensuite, les couches de résine silicone sont enlevées.

Bien que les éprouvettes soient bien rodées et la planéité des faces d'appui rigoureusement vérifiées avec un comparateur micrométrique, la mesure des déformations est assurée par un extensomètre pour éviter l'effet de tassement d'appui et l'erreur de rodage [Boulay, 1999] . Nous utilisons aussi des capteurs de déplacement entre plateaux pour piloter l'essai. Nous voulons avoir une zone de dégradation la plus large possible, mais il faut poser les pointeaux de l'extensomètre sur une partie protégée par la résine de silicone. Il est donc, nécessaire de choisir un extensomètre convenable. Un extensomètre est un dispositif permettant de déterminer une déformation, en surface d'une structure ou d'une éprouvette d'un matériau quelconque, dans une zone où le gradient de déformation est faible ou nul devant la longueur de base de l'appareil l_0 (voir la figure 2.47). Le choix de l'extensomètre dépend essentiellement du choix de la longueur de base. Dans un essai de compression du béton, le choix de la longueur de base est compromis entre une longueur maximale et une longueur minimale. Concernant la détermination de la borne inférieure, le travail présenté dans [Torrenti *et al.*, 1994] montre que la borne inférieure est supérieure à la moitié du diamètre de l'éprouvette. Cependant pour prendre en compte l'hétérogénéité, elle doit être supérieure ou égale à trois fois le diamètre du plus gros grain. La borne supérieure doit tenir en compte les effets dus au frettage (blocage par frottement des déformations transversales et longitudinales). Le travail de

[Torrenti *et al.*, 1999] montre que la longueur de base de l'appareil utilisée dans l'essai de compression des éprouvettes cylindriques de ϕ110x220 mm doit prendre des valeur comprises entre 55 mm et 121 mm. Dans notre cas, nous avons choisi une longueur de base de 120 mm pour avoir une zone dégradée chimique la plus large possible. Nous utilisons un extensomètre à pointeaux guidés par des lames élastiques dont le schéma de disposition est présenté dans la figure (2.48) [Boulay, 1999]. La déformation longitudinale est alors déterminée par la formule :

$$\varepsilon_l = \frac{\Delta l_0}{l_0} \tag{2.6}$$

Nous conservons cette définition y compris dans la partie post pic tout en étant conscient du phénomène de localisation [Torrenti *et al.*, 1993]

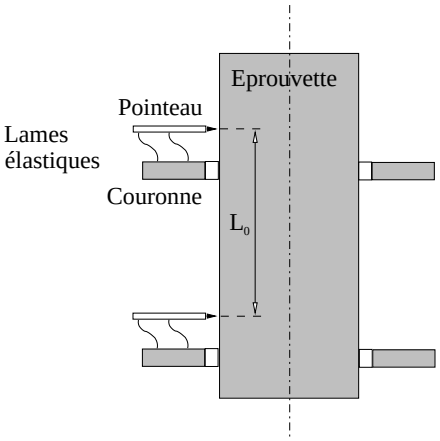


FIG. 2.47. *Définition de la longueur de base de l'extensomètre.*

FIG. 2.48. *Extensomètres utilisés pour la mesure des déformations.*

2.4.1.2 Réalisation

Le principe de cet essai consiste à comprimer une éprouvette cylindrique entre les plateaux d'une presse. Les paramètres mesurés au cours de l'essai sont la force F appliquée sur la surface de la section droite de l'éprouvette et la déformation longitudinale.

Les essais de compression du béton sont effectuées au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Le chargement est assuré par la presse MFL- 5000 dont la capacité de chargement maximale est égale à 5000 kN. Le mode opératoire de l'essai de compression est donné par les étapes suivantes :

- Réglages des capteurs
- Mise en place de l'extensomètre sur l'éprouvette
- Test de pilotage à vide sur les trois capteurs qui mesurent des déformations entre plateaux
- Câblages des instruments d'acquisition et configuration des acquisitions des données de l'essai.

• Mise en oeuvre de l'essai.

Les capteurs de mesure de déformation entre plateaux sont des capteurs LVDT de 10 V/mm situés à 120° l'un de l'autre. L'extensomètre utilisé est un J2P adapté à l'éprouvette de ϕ 110x220 mm.

Mode de pilotage de la presse

Les éprouvettes à tester sont : les éprouvettes témoins, qui ont été conservées dans l'eau pendant 5 mois, puis les éprouvettes qui ont été soumises à dégradation chimique pendant 57, 105, 153,197, 274, et 679 jours. Les éprouvettes sont exposées à dégradation uniquement sur une partie de la hauteur. Le schéma de cet état est présenté sur la figure 2.49. A chaque échéance, trois éprouvettes cylindriques creuses et une éprouvette cylindrique pleine sont testées. Les échéances d'essai sont présentées dans l'annexe 1.

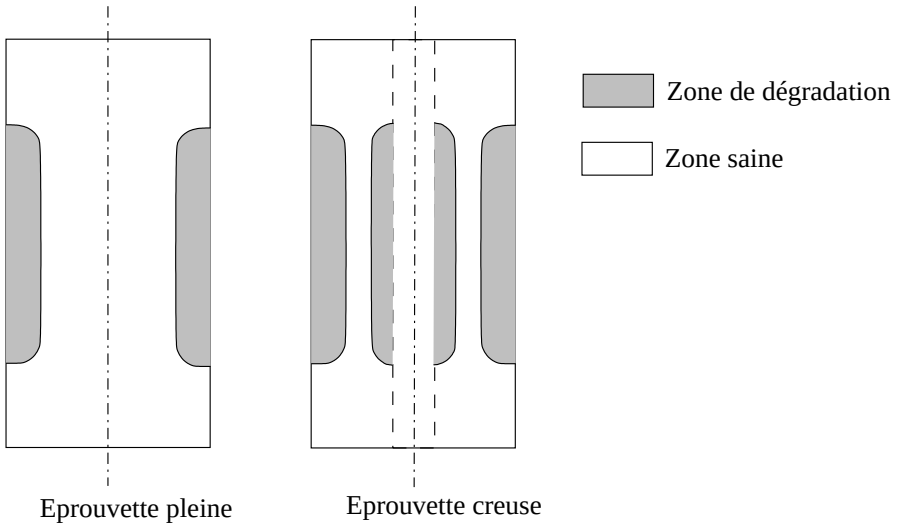


FIG. *2.49. Scénario de l'état de dégradation des éprouvettes à tester à la compression*

Aux 4 premières échéances (témoin, 57, 105 et 153 jours), nous réalisons des essais de compression simple en deux parties. La première partie correspond à l'essai de module proprement dit, qui nous permet de déterminer le module d'Young du béton. Elle consiste à faire suivre à l'éprouvette trois cycles de charge-décharge de 5% à 30% de la valeur de la résistance maximale à la compression f_{max} (valeur théorique ou déterminée préalablement sur une éprouvette).

La deuxième partie consiste à conduire l'éprouvette jusqu'à la rupture. Elle permet de caractériser la valeur de résistance à la compression ainsi que le comportement post-pic du matériau.

Le dispositif collectif de l'extensomètre et des capteurs entre plateaux permet en même temps de mesurer la déformation de l'éprouvette et le déplacement entre plateaux. Il aide aussi à piloter

simultanément l'essai en force et en déplacement et à contrôler l'essai. Ce dispositif est présenté dans la figure 2.50.

FIG. *2.50. Montage de l'éprouvette dans la presse et dispositif des capteurs et de l'extensomètre pour l'essai de compression du béton*

Après avoir mis en place les matériels et l'éprouvette, on pilote d'abord l'essai en force à la vitesse de $30kN/seconde$ pendant trois cycles de charge-décharge du 5% au 30% de la valeur de la résistance. Lors de la fin du troisième cycle, on bascule à un asservissement de la presse en déplacement, mesuré par les capteurs entre plateaux, à une vitesse de déplacement qui a été fixée à 0.2 $mm/minute$ en conduisant l'éprouvette à la rupture. Le schéma de chargement suivi dans le temps est illustré sur la figure 2.51.

En observant les résultats donnés par les quatre premières échéances, on constate que plus le matériau est dégradé plus la déformation anélastique est importante. Pour mieux mettre en évidence les déformations anélastiques on a décidé d'effectuer un deuxième schéma de compression pour les autres échéances. Il consiste à une partie de charge-décharge comme dans le premier

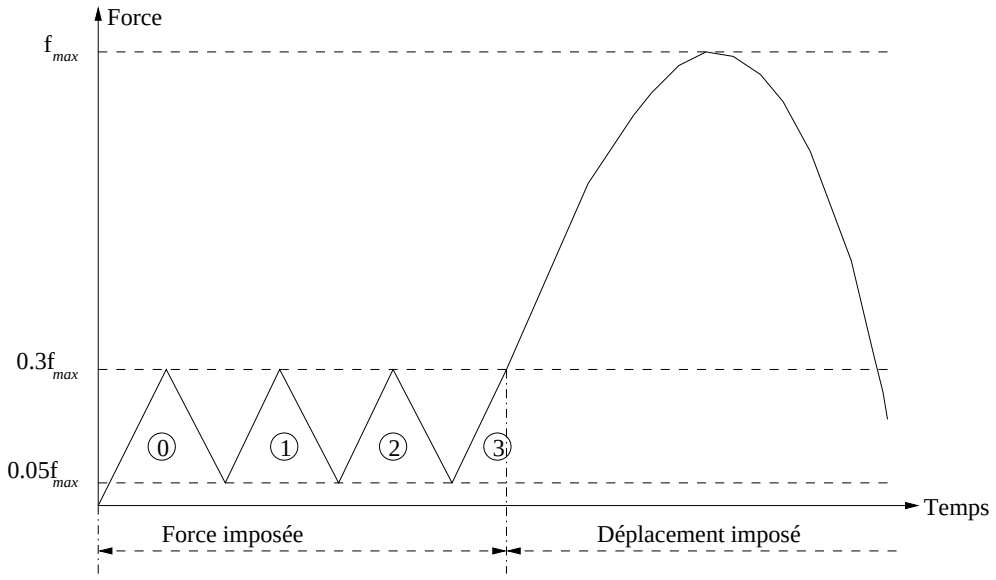


FIG. *2.51. Premier schéma de pilotage de l'essai de compression du béton.*

schéma afin de déterminer le module d'Young. Ensuite, on fait un cycle au niveau de $60\% f_{max}$ pour déterminer l'état de l'endommagement avant pic puis trois cycles de chargement déchargement sont effectués pour mettre en évidence les déformations irréversibles et l'évolution de l'endommagement de l'éprouvette en partie post-pic. La figure 2.52 présente le schéma de chargement dans le temps.

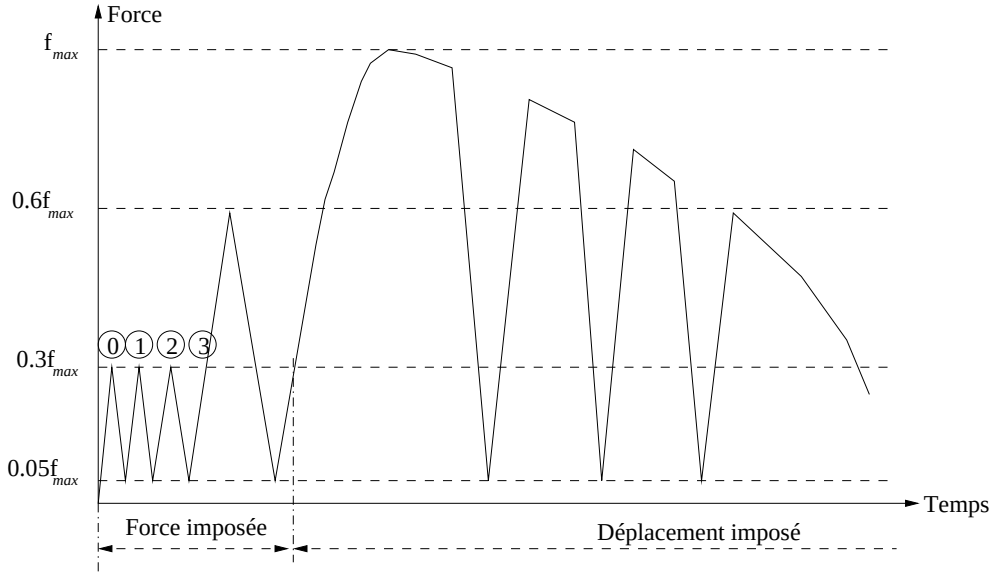


FIG. *2.52. Deuxième schéma de pilotage de l'essai de compression du béton*

2.4.2 Résultats des essais de compression du béton

Les figures 2.53 et 2.54 présentent l'évolution de la contrainte en fonction des déformations longitudinales mesurées par l'extensomètre et par les capteurs entre plateaux. En comparant les deux courbes on peut constater les différences existantes entre les résultats obtenus par l'extensomètre et par les capteurs entre plateaux. On remarque notamment l'effet de " tassement " des appuis.

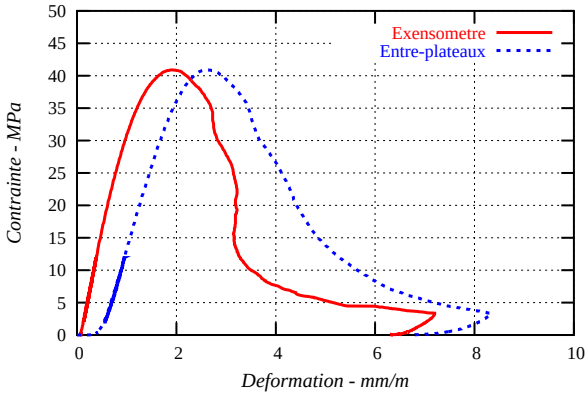


FIG. 2.53. *Courbe contrainte-déformation mesuré par l'extensomètre et par les capteurs entre plateaux pour le cas matériau sain.*

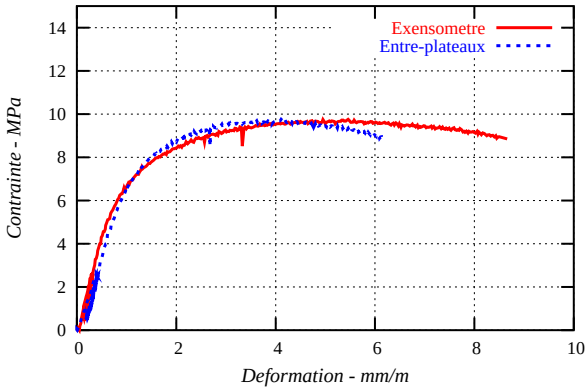


FIG. 2.54. *Courbe contrainte-déformation mesuré par l'extensomètre et par les capteurs entre plateaux pour le cas matériau complètement dégradé.*

En observant la courbe contrainte-déformation, nous pouvons distinguer plusieurs phases dans le comportement du béton. Tout d'abord, on a une première phase quasiment linéaire jusqu'à 40%de la résistance environ. Dans cette phase, le comportement est quasi réversible. Cette phase permet de déterminer le module d'Young du béton. Puis le comportement devient non linéaire pour la zone de 40% à 80% de la contrainte au pic. Dans cette phase le module d'élasticité mesuré sur des cycles décroît. La phase où la contrainte varie entre le 80% et 100% de la résistance est une phase fortement non linéaire. Dans cette phase il y a propagation des fissures dans l'éprouvette. La dernière phase décrit le comportement post-pic du béton.

2.4.2.1 Essais de détermination de module d'Young

La détermination du module d'Young a été effectuée dans la plage de mesure $[\ 0.1f_c - 0.3f_c\ ]$. Le module d'Young est calculé manuellement à partir des résultats des cycles de charge-décharge. La méthode suivie est celle proposée dans [Torrenti *et al.*, 1999]. On néglige le cycle initial (ou le cycle zéro) et le calcul de module se fait à partir du premier cycle, la valeur finale retenue étant celle de la moyenne des éprouvettes testées. Les tableaux 2.6 présentent les résultats de mesure de module d'Young détaillés pour chaque éprouvette.

Eprouvette	Temps de dégradation ($jour$)	Rigidité [GPa]
creuse		
M01	témoin	38.4
M02	témoin	38.5
M11	57	23.3
M21	57	26.2
M112	57	27.7
M31	105	18.2
M41	105	22.7
M122	105	24.7
M51	153	15.4
M61	153	18.6
M132	153	19.1
M71	197	18.1
M81	197	17.4
M142	197	15.8
M91	274	14.9
M101	274	14.4
M152	274	14.8
M181	679	12.8
M191	679	12.3
M172	679	12.7
pleine		
Mp1	témoin	41.2
M201	57	25.3
M212	105	23.1
M221	153	22.4
M231	197	20.1
M242	274	15.5
M252	679	14.7

TAB. *2.6. Rigidité des éprouvettes après différentes échéances de dégradation.*

Influence de la dégradation sur la rigidité

L'observation de l'évolution du module sécant des éprouvettes en fonction du temps dégradé, la figure 2.55 montre une diminution de la rigidité avec la durée de la dégradation. On constate que cette diminution est rapide au début pour ralentir après quand le béton est davantage dégradé. Cette évolution tend vers le module d'Young du béton entièrement dégradé pour un temps suffisamment important.

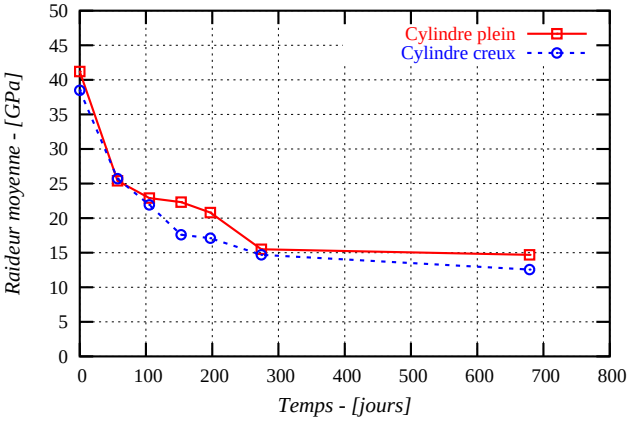


FIG. 2.55. *Evolution du module d'Young en fonction du temps de dégradation pour les deux types d'éprouvette*

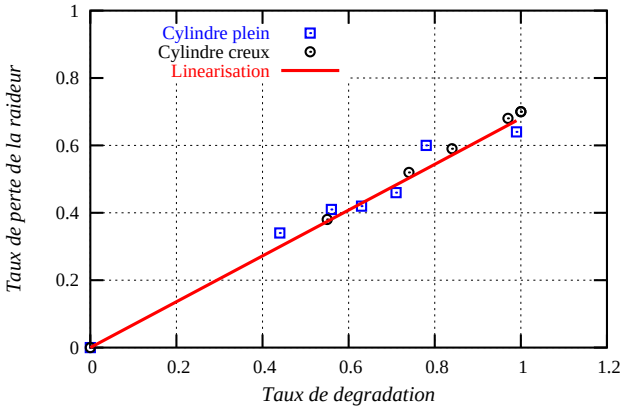


FIG. 2.56. *Evolution de perte rigidité du béton en fonction du taux de dégradation pour les deux types d'éprouvette*

On peur aussi établir une relation entre le taux de perte de la rigidité et le taux de dégradation. Le taux de perte de la rigidité est défini par la formule :

$$\frac{\delta E}{E} = \frac{E_{temoin} - E_{degrade}}{E_{temoin}} \tag{2.7}$$

où E_{temoin}, $E_{degrade}$ sont respectivement la rigidité de l'éprouvette à l'état sain et à l'état dégradé. Et le taux dégradé est défini par :

$$\delta A_d = \frac{A_{degrade}}{A_{temoin}} \tag{2.8}$$

où A_{temoin}, $A_{degrade}$ sont respectivement l'aire de la section droite de l'éprouvette, et l'aire de la partie dégradée de la section droite de l'éprouvette.

La figure (2.56) illustre cette relation. En observant cette figure on constate que la variation de la rigidité des éprouvettes suit une loi linéaire en fonction du taux de dégradation qui peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\delta E}{E} = k_m \times \delta A_d \qquad avec \qquad k_m = 0.66 \tag{2.9}$$

En comparaison avec le béton à l'état sain, le béton entièrement dégradé perdra donc, 66% de sa rigidité.

Influence de la dégradation sur la résistance à la compression

La figure 2.57 présente l'évolution de la résistance à la compression du béton à différentes échéances de dégradation. En comparant avec l'évolution de la rigidité, on constate que l'évolution de la résistance à la compression a la même allure que celle de la rigidité.

Afin d'analyser l'influence de la dégradation sur la résistance à la compression, on peut établir la relation entre le taux de dégradation et le taux de perte de la résistance à la compression ($\delta\sigma/\sigma = \frac{\sigma_{temoin}-\sigma_{degrade}}{\sigma_{temoin}}$ où les termes ont les mêmes sens que dans l'équation 2.7). On constate que la perte relative de résistance à la compression $\delta\sigma/\sigma$ en fonction du taux de dégradation peut être aussi approchée par une relation linéaire figure 2.58. Cette relation est indépendante du type d'éprouvette et est de la forme :

$$\frac{\delta\sigma}{\sigma} = k_r \times \delta A_d \qquad avec \qquad k_r = 0.76 \tag{2.10}$$

Cette relation montre que, pour un béton dégradé totalement, sa résistance à la compression résiduelle est égale à 24% de la résistance du béton à l'état sain.

Pour le cas des éprouvettes pleines, on n'a testé que une seule éprouvette par échéance, donc ses résultats n'sont pas très fiables. Pourtant, on peut voir dans les deux cas (figure 2.56 et 2.58) que l'approche linéaire est également bonne pour ce type d'éprouvette.

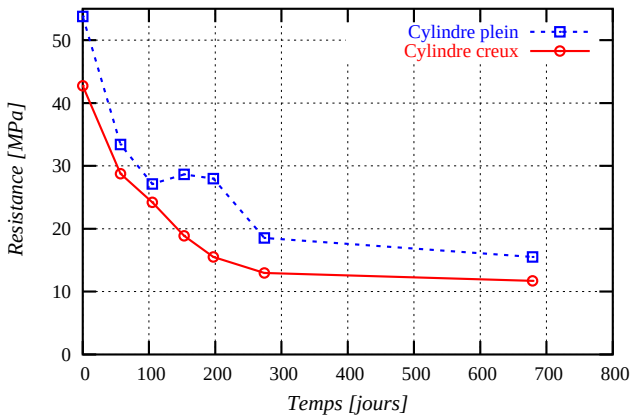


FIG. 2.57. *Evolution de la résistance à la compression du béton en fonction du temps de dégradation pour les deux types d'éprouvettes.*

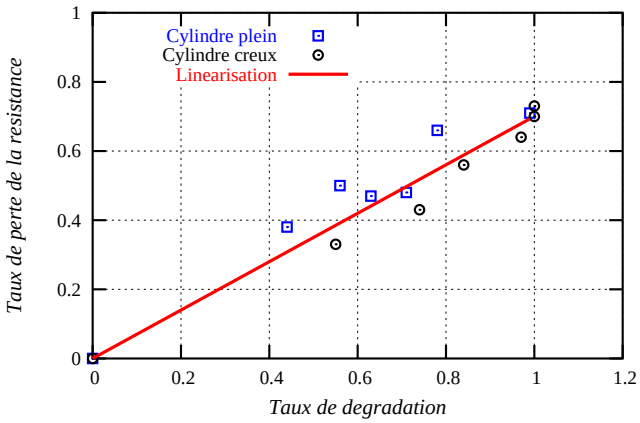


FIG. 2.58. *Evolution de perte de la résistance du béton en fonction du taux de dégradation pour les deux types d'éprouvettes.*

Influence de la dégradation sur le type de rupture

Les figures 2.59 et 2.60 montrent les courbes moyennes contrainte - déformation à différentes échéances de dégradation chimique pour les deux types d'éprouvettes, pleines et creuses. En observant ces résultats on constate que le béton à l'état sain donne un comportement presque fragile : on peut facilement déterminer le pic de contrainte. Ensuite au fur et à mesure que le temps de dégradation augmente, le comportement du béton dégradé devient de plus en plus ductile.

Discussion

A partir de ces résultats, on constante que la dégradation chimique fait diminuer non seulement la rigidité et la résistance à la compression du béton dégradé mais fait aussi changer son comportement post-pic.

Comme indiqué précédemment, quand le béton est lixivié, les hydrates sont dissous et les produits sont diffusés vers l'environnement. Ce phénomène entraîne une augmentation de la porosité dans le béton et une diminution de la cohésion entre les granulats. D'une part, il provoque des pertes de rigidité et de résistance à la compression, et d'autre part, il rend au béton dégradé un comportement contractant et de plus en plus déformable avec des déformations anélastiques.

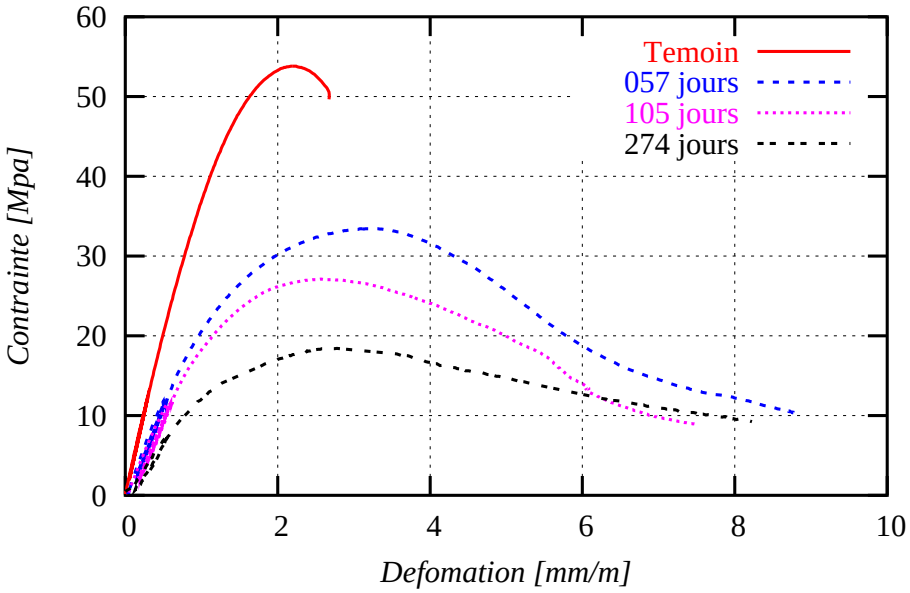


FIG. *2.59. Courbe contrainte-déformation de l'essai de compression des éprouvettes pleines à différentes échéances de dégradation chimique.*

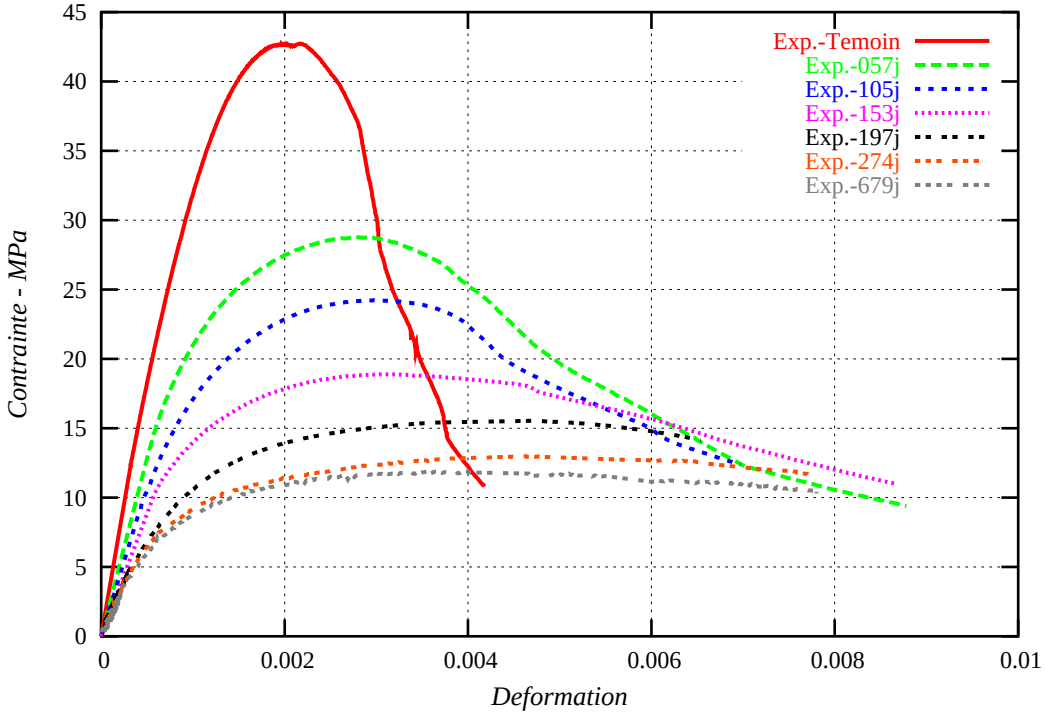


FIG. *2.60. Courbe contrainte-déformation de l'essai de compression des éprouvettes creuses à différentes échéances de dégradation chimique (résultats moyens de trois éprouvettes) .*

2.4.2.2 Essais de compression sous chargement cyclique

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, le comportement du béton change selon le temps de dégradation. Non seulement le module d'Young diminue mais les déformations anélastiques évoluent aussi. Pour avoir une image de l'évolution des déformations anélastiques, il faut avoir des essais sous chargement cyclique en dehors de la phase élastique. Les figures (2.61 à 2.66) présentent le comportement du béton après 197, 274 et 679 *jours* de lixiviation sous des cycles de chargement - déchargement pour les éprouvettes pleines et creuses.

En observant ces courbes, on constate que l'évolution des déformations anélastiques est plus rapide quand le béton est plus dégradé. On peut observer aussi que l'évolution de l'endommagent est plus lente quand la dégradation du béton est plus avancée. Par exemple, dans le cas du béton complètement dégradé, les figures 2.66, 2.65 présentent un comportement quasiment élasto-plastique.

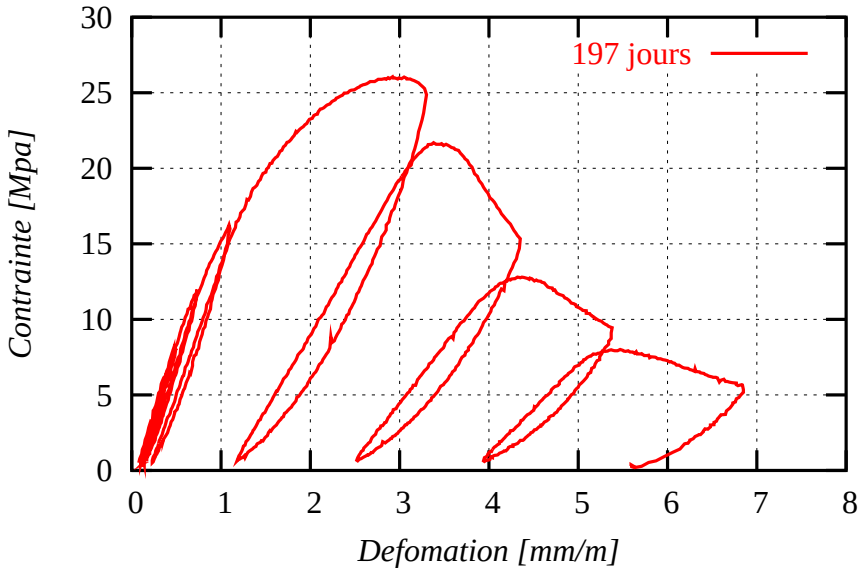


FIG. 2.61. *Courbe contrainte moyenne - déformation moyenne sous chargement cyclique d'une éprouvette pleine après 197 jours de dégradation au NH_4NO_3 .*

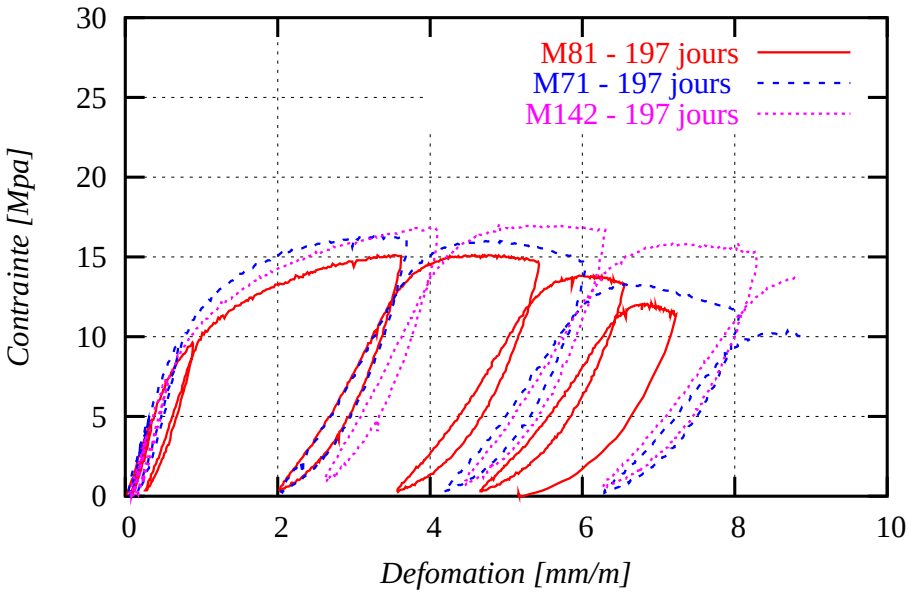


FIG. 2.62. *Courbe contrainte-déformation du béton après 197 jours de dégradation au NH_4NO_3 (résultats de trois éprouvettes creuses) .*

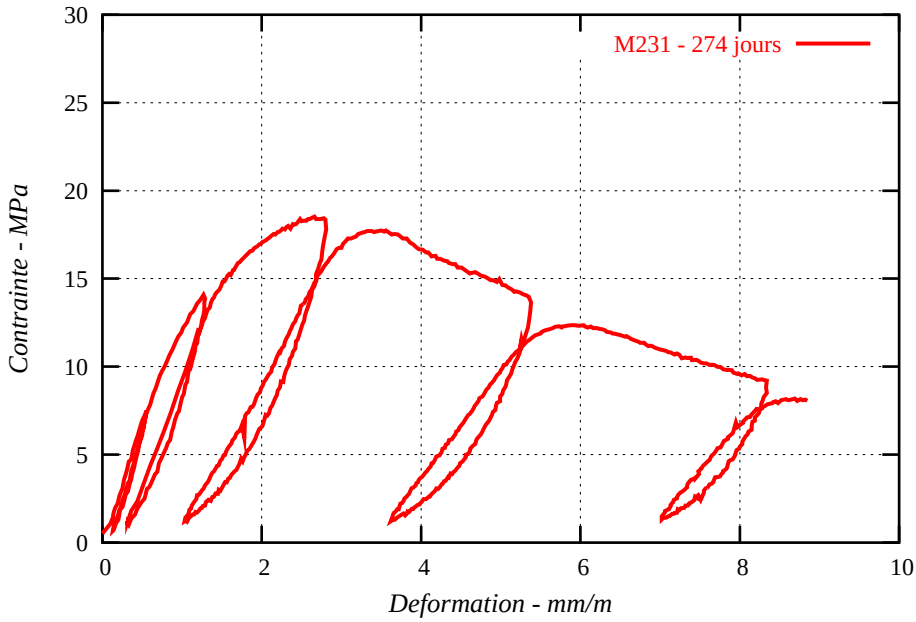


FIG. 2.63. *Courbe contrainte moyenne - déformation moyenne sous chargement cyclique d'une éprouvette pleine après 274 jours de dégradation au NH_4NO_3 .*

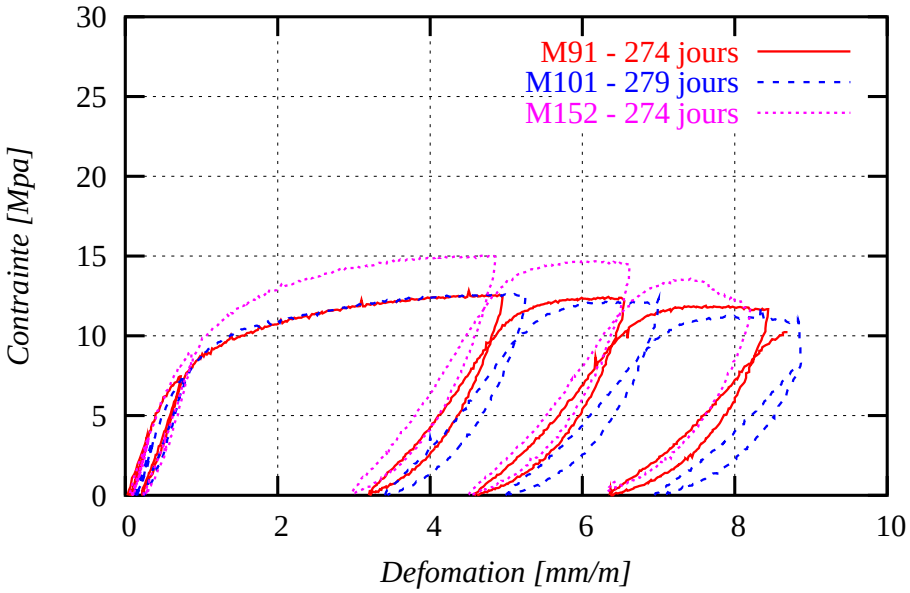


FIG. 2.64. *Courbe contrainte-déformation du béton après 274 jours de dégradation au NH_4NO_3 (résultats de trois éprouvettes creuses) .*

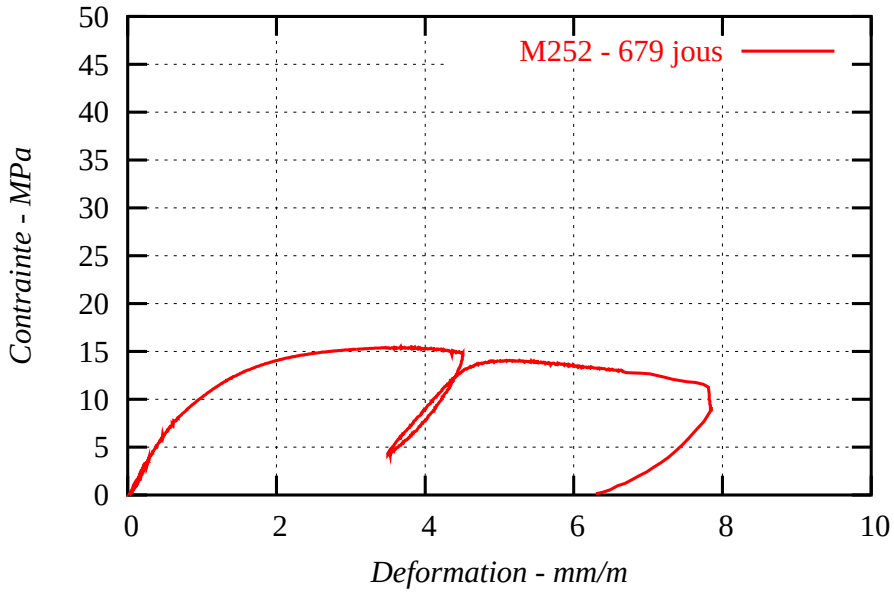


FIG. 2.65. *Courbe contrainte-déformation du béton sur une éprouvette pleine après 679 jours de dégradation au NH_4NO_3.*

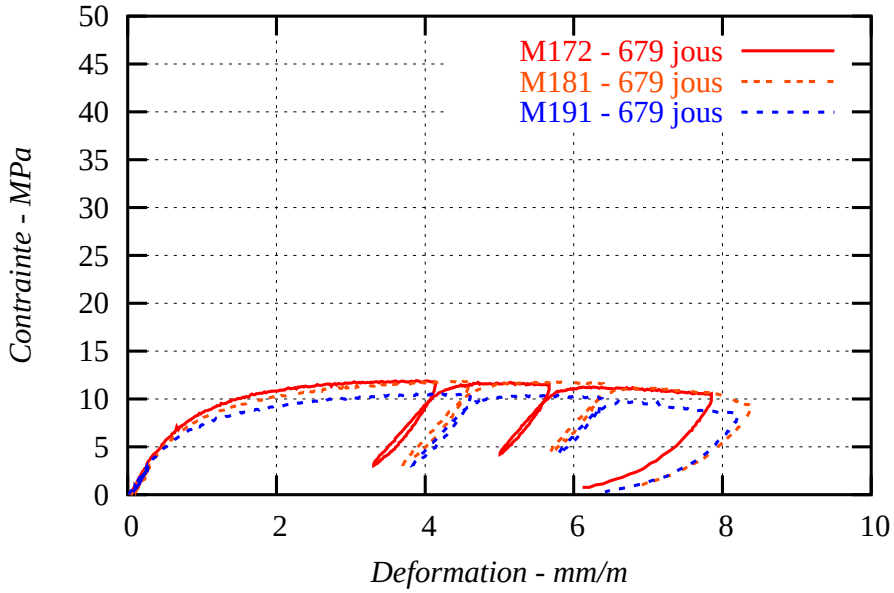


FIG. 2.66. *Courbe contrainte-déformation du béton après 679 jours de dégradation au NH_4NO_3 (résultats de trois éprouvettes creuses) .*

2.5 Essai de fluage sous lixiviation accélérée

2.5.1 Protocole d'essai

Eprouvette

Le béton utilisé est le même que celui des essais de lixiviation et mécaniques précédents. Quatre éprouvettes en béton de diamètre $\phi = 110\ mm$ et de hauteur $h = 330\ mm$ ont été coulées au mois de février 2004. Ces éprouvettes ont été démoulées le lendemain de leur fabrication et ont été maintenues dans l'eau pendant 9 mois. Ensuite, elles ont été rectifiées pour obtenir une bonne planéité des surfaces avant chargement. Deux de ces éprouvettes ont été utilisées afin de concevoir deux bancs d'essais. Chaque banc a une fonction particulière :

- Un banc d'essai où l'éprouvette sert à faire un essai de fluage dans l'eau, essai témoin qui permet de suivre le fluage propre du béton saturé en évitant le fluage de dessiccation.
- Un banc d'essai où l'éprouvette sert à faire un essai de fluage sous lixiviation au nitrate d'ammonium à 6 mol/l qui permet d'observer l'influence du couplage chimie - mécanique sur ce phénomène.

Pour effectuer ces essais, un dispositif expérimental a été spécialement conçu. D'une part, les éprouvettes sont entourées par des récipients cylindrique en plastique qui peuvent contenir des liquides (l'eau ou la solution de nitrate d'ammonium). Des joints imperméables permettent d'éviter toute fuite. D'autre part, les parties en dehors des récipients, sont recouvertes avec de la résine de silicone et de film plastique qui permettent d'empêcher des diffusions parasites dans les éprouvettes ou un séchage éventuel. La figure 2.67 présente les bancs d'essai des deux éprouvettes.

Protocole d'essai de fluage sous lixiviation

Le principe de l'essai consiste à mettre en compression une éprouvette en béton entre les plateaux avec une force constante pendant une longue durée. La force appliquée est maintenue constante grâce à un accumulateur oléopneumatique azote -huile (voir figure 2.68). Le schéma détaillé du dispositif expérimental ainsi que des différents éléments de la manipulation sont illustrés sur la figure 2.69 Les matériels d'essai sont des bâtis de fluage. Tout d'abord, on fait un étalonnage de l'appareil pour déterminer la surface du vérin plat, la surface de la cellule de chargement et prévoir la pression d'huile correspondant au chargement à appliquer sur l'éprouvette. Les caractéristiques principales des bâtis sont présentées au tableau 2.7.

Capacité (kN)	Surface du vérin (cm^2)	Surface de la cellule (cm^2)
400	200	140

TAB. *2.7. Les caractéristiques du bâti de fluage.*

FIG. 2.67. *Eprouvettes en béton pour les essais de fluage. A gauche sous solution de nitrate d'ammonium, et à droite dans l'eau (essai témoin) .*

Mise en marche des essais

Le chargement est assuré par un vérin plat alimenté à l'huile par un pompe à main. On vise une force qui correspond à 25% de la résistance de l'éprouvette, soit environ 10 MPa.

Tout d'abord, les accumulateurs oléopneumatiques sont gonflés par une bouteille d'azote avec une pression égale à 80% de la pression d'huile envisagée. Ensuite, les éprouvettes sont mises en place dans les bâtis de fluage. Puis, on remplit la solution de nitrate d'ammonium 6M dans le récipient. Le grand récipient avec nitrate d'ammonium (voir figures 2.68 et 2.69) sert au renouvellement de celle-ci de manière à maintenir un pH suffisant pour assurer la lixiviation. Chaque fois que le pH atteint la valeur de 8.20 la solution est renouvelée. Une électrode et une sonde thermique sont mises en place pour contrôler le pH et la température de la solution. Le déplacement entre plateaux est mesuré par un capteur de déplacement LVDT. Tous les systèmes sont connectés à un ordinateur pour faire l'acquisition des données. Enfin on met en charge l'éprouvette en mettant en pression du vérin plat grâce à une pompe manuelle. La pression d'huile est contrôlée par un capteur de pression. Comme l'huile du réservoir oléopneumatique est reliée à celle du vérin plat, le réservoir d'azote permet de compenser en grande partie de l'effet des déformation sur la pression d'huile.

La force appliquée sur éprouvette est vérifiée par un opérateur de décolement à aide de la cellule de chargement. A différentes échéances, on décolle la cellule de chargement afin de vérifier

FIG. 2.68. *Photo du dispositif des essais de fluage sous solution de nitrate d'ammonium à 6M, et dans l'eau.*

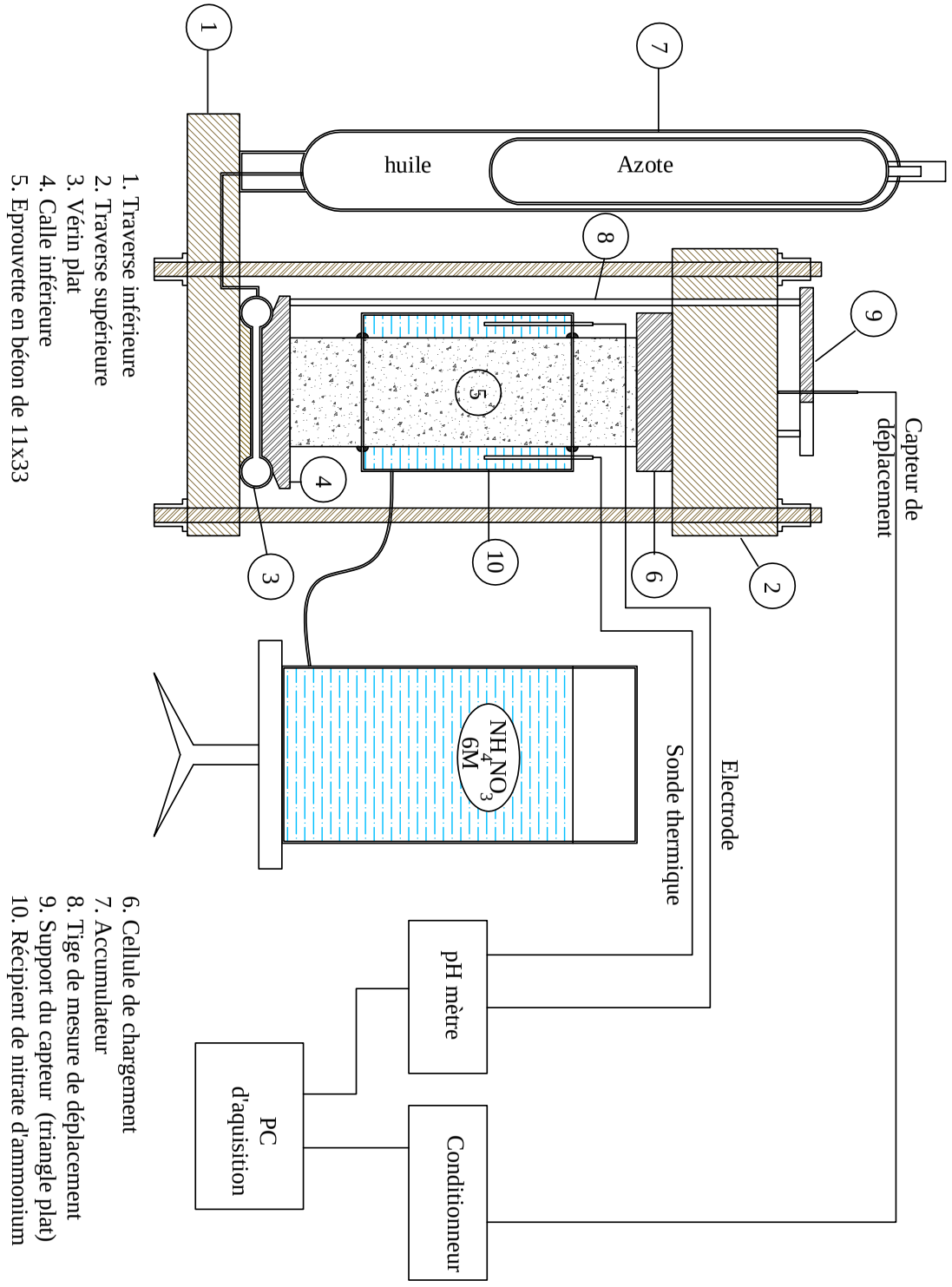


FIG. 2.69. *Schéma de montage de l'essai de fluage sous solution de nitrate d'ammonium à 6M.*

la constance de la force appliqué. S'il y a des pertes de force, on ajoute de l'huile pour compenser ces pertes. A titre d'exemple, les figures 2.70 et 2.71 illustrent les courbes de décollement de la cellule 2 jours et 86 jours après le lancement des essais. La force de décollement est égale à 105 MPa qui correspond à une contrainte de 10,5 MPa appliqué sur éprouvette.

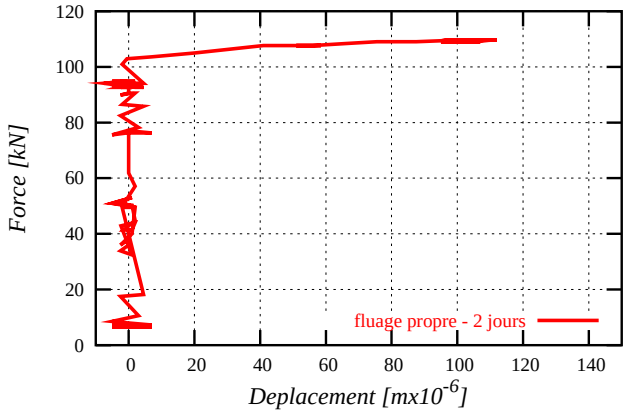


FIG. 2.70. *Courbe de décollement de la cellule après 2 jours d'essai du fluage propre.*

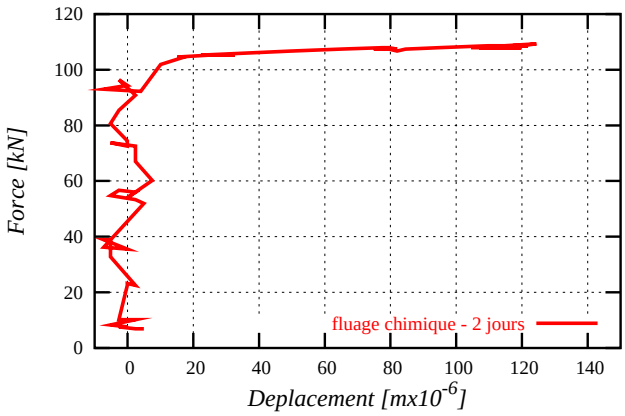


FIG. 2.71. *Courbe de décollement de la cellule après 2 jours d'essai du fluage sous lixiviation.*

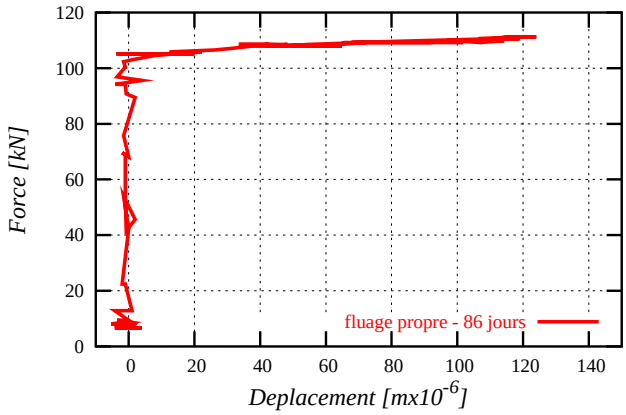


FIG. 2.72. *Courbe de décollement de la cellule après 86 jours d'essai du fluage propre.*

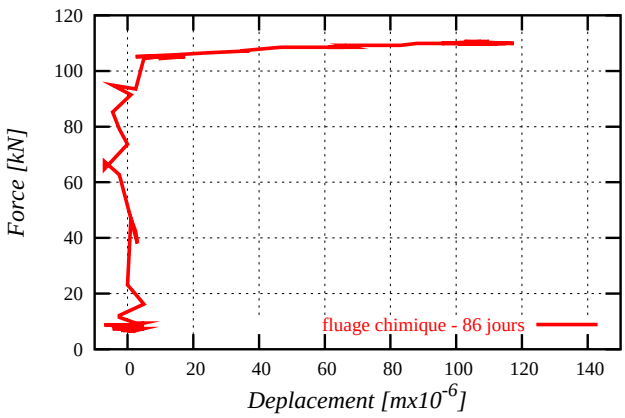


FIG. 2.73. *Courbe de décollement de la cellule après 86 jours d'essai du fluage sous lixiviation.*

2.5.2 Résultats des essais de fluage

Les résultats sont présentés à la figure 2.74. On a représenté l'ensemble des points expérimentaux obtenus. Ces résultats montrent une augmentation progressive de la déformation de fluage. Cepen-

dant, on peut observer une accélération de déformation de fluage sous l'influence de l'attaque chimique de la solution nitrate d'ammonium 6M.

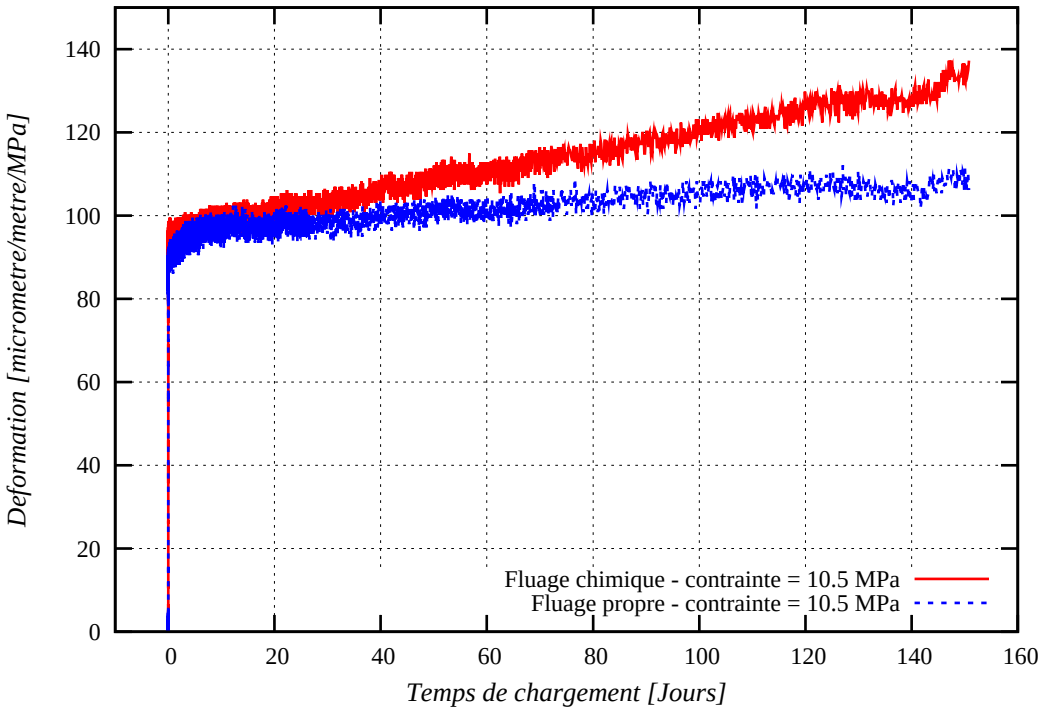


FIG. *2.74. Comparaison entre les déformation de fluage sous lixiviation à la solution de nitrate d'ammonoum 6M et dans l'eau en fonction du temps de chargement.*

.

Ces essais se poursuivent actuellement.

2.6 Conclusion du deuxième chapitre

Nous avons présenté dans ce chapitre, une campagne d'essai sur les matériaux cimentaires. Les essais de lixiviation accélérés sur pâte de ciment, mortier et béton ont mise en évidence le rôle de granulat dans le béton sur la cinétique de lixiviation. La comparaison des résultats de la lixiviation sur pâte de ciment et sur béton montre que la présence des granualts ralentit le processus de diffusion du calcium dans le béton.

Des essais de compression simple et sous chargement cyclique sur béton dégradé ont été effectués. Ses résultats montrent que l'augmentation du taux de dégradation chimique conduit non seulement à une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture mais aussi une

augmentation des déformations irréversibles. Le comportement du béton devient de plus en plus ductile lorsqu'il est de plus en plus dégradé.

Le résultat de l'essai de fluage sous lixiviation montre qu'il y a une acélération de la déformation différée lorsque le béton est soumis en même temps à des sollicitations chimique et mécanique. Il existe donc, un couplage entre la dégradation chimique et le fluage.

Chapitre 3

Modélisation et validation du problème couplé chimie mécanique

3.1 Introduction

Nous présentons dans cette partie une approche de modélisation du couplage chimie-mécanique qui permet de décrire le comportement sous dégradation du matériau cimentaire. Des descriptions phénoménologiques sont utilisées pour les deux processus de dégradation : chimique et mécanique. D'une part le comportement de dégradation chimique est décrit par l'approche simplifiée de la lixiviation du calcium, voir [Gérard, 1996, Carde *et al.*, 1996, Torrenti *et al.*, 1998, Ulm *et al.*, 1999, Bangert *et al.*, 2001] parmi plusieurs autres références. D'autre part, nous utilisons plusieurs modélisations mécaniques du béton pour rendre compte des différents aspects du comportement du béton dégradé.

La première section du chapitre est consacrée à la modélisation et la simulation du problème de lixiviation ainsi que le problème couplé chimie - mécanique pour le cas particulier de la pâte de ciment et du mortier.

La deuxième section est dédiée à la modélisation du problème de lixiviation du béton en tenant compte de la présence des granulats. L'approche d'homogénéisation utilisée permet de prendre en comptes les effets de tortuosité dues à la morphologie et à la répartition des granulats.

La troisième section présente la modélisation du problème couplé chimie-mécanique appliqué au béton.

Dans chaque partie de ce chapitre, le problème de l'intégration numérique est réalisé dans le contexte de la méthode des éléments finis et implémenté dans le code calcul CESAR-LCPC. Enfin, des exemples de simulations sont comparés à des résultats expérimentaux.

3.2 Un modèle élastique endommageable couplé avec la lixiviation chimique pour les cas de la pâte de ciment et du mortier

3.2.1 Equations gouvernant le problème couplé chimie-mécanique

3.2.1.1 Cinétique de la lixiviation

Dans le contexte de nos travaux, on suppose que le matériau est saturé et qu'il n'y a pas de gradient de pression ni de convection dans la solution interstitielle. Comme proposé par [Buil *et al.*, 1990, Gérard, 1996, Torrenti *et al.*, 1998, Ulm *et al.*, 1999], nous utilisons la concentration en calcium dans la solution interstitielle c comme seule variable d'état gouvernant l'évolution de la lixiviation du matériau. La cinétique de la lixiviation des matériaux cimentaires est donc déterminée par la loi de conservation de masse qui décrit l'évolution du processus de diffusion - dissolution du calcium dans la phase solide et en solution interstitielle. La conservation de la masse s'écrit :

$$\mathrm{div}\mathbf{q} + \dot{\overline{(\phi c)}} + \dot{s} = 0, \tag{3.1}$$

où $\dot{(\,)}$ désigne la dérivée par rapport au temps. s, ϕ et $\mathbf{q}$ sont respectivement la concentration en calcium dans le squelette, la porosité du matériau et le vecteur flux de calcium. Le taux $\dot{s}$ désigne la vitesse de dissolution du calcium dans la phase solide vers la solution interstitielle. Toutes ces quantités dépendent de la concentration en calcium en solution c. La relation $s(c)$ représente l'équilibre entre la concentration en calcium dans la phase solide s et celle en solution c. Par exemple, dans le cas de lixiviation accélérée au nitrate d'ammonium de concentration 6 M, une illustration de cette relation, proposée par [Tognazzi, 1998], est présentée dans la figure 3.1. Deux fronts de dissolution sont observés : un premier dû à la dissolution de la portlandite et un second dû à la décalcification finale des C-S-H.

Suivant la dissolution des hydrates, la porosité du matériau se développe avec la diminution de la concentration en calcium en solution. L'évolution de la porosité est présentée dans la figure 3.2 pour le même cas de la lixiviation au nitrate d'ammonium 6M.

3.2.1.2 Problème d'endommagement mécanique

La phénoménologie due à l'action mécanique est caractérisée par une perte progressive de rigidité menant jusqu'à un pic de contrainte. Ensuite la dégradation entraîne un adoucissement. D'un point de vue numérique, les modèles locaux sont très dépendants des maillages dans la partie adoucissante du comportement.

Plusieurs techniques ont été développées afin d'éviter ces difficultés. Citons ici les théories d'endommagement non locaux [Pijaudier-Cabot et Bazant, 1987, Saouridis et Mazars, 1988] et les théories d'endommagement avec premier gradient [Frémond et Nedjar, 1993, Frémond et Nedjar, 1996].

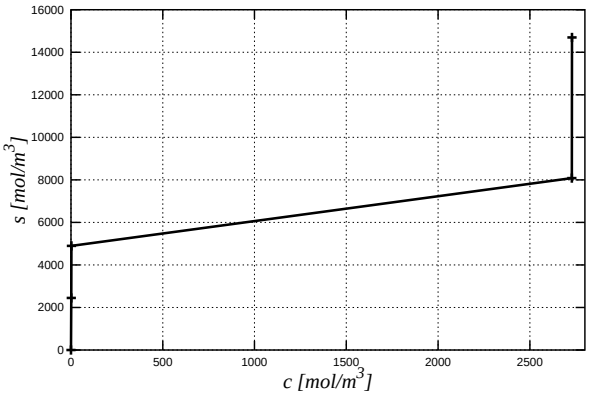


FIG. 3.1. *Schéma d'équilibre dissolution - précipitation dans le cas de la lixiviation au NH_4NO_3 6M d'une pâte de ciment[Tognazzi, 1998]*

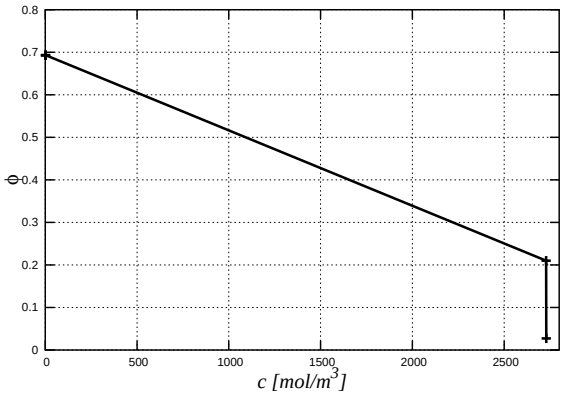


FIG. 3.2. *Porosité en fonction de la concentration de calcium c d'une pâte de ciment sous lixiviation au NH_4NO_3 6M [Tognazzi, 1998]*

Dans ce travail, on reprend la théorie de la mécanique d'endommagement continue avec premier gradient développée dans [Frémond et Nedjar, 1993, Frémond et Nedjar, 1996] [Nedjar, 2001]. Nous rappelons ici les étapes principales de cette formulation. Soit $\beta(\mathbf{x}, t)$ une variable scalaire qui

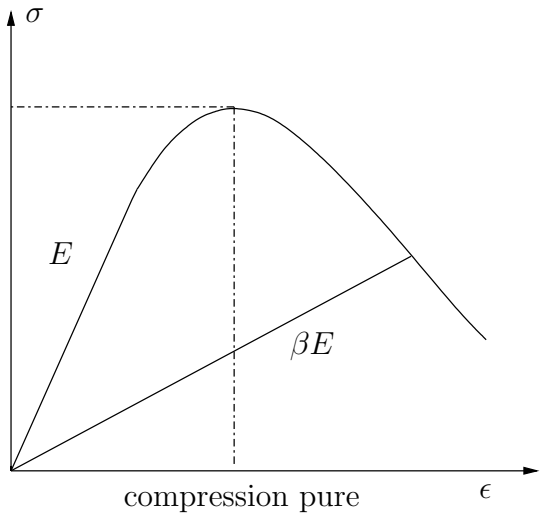


FIG. 3.3. *Présentation de l'évolution de la variable$\beta(\mathbf{x}, t)$*

caractérise l'état d'endommagement du matériau. Elle dépend de l'espace et du temps et varie de 1 (lorsque le matériau est sain) à 0 (lorsque celui ci est complètement endommagé).

On suppose qu'il existe des mouvements microscopiques à l'intérieur d'un corps solide qui provoquent l'endommagement. L'idée fondamentale de cette théorie est de modifier l'expression

de la puissance des efforts intérieurs en tenant compte de la puissance de ces mouvements. La puissance des efforts intérieurs dépend non seulement du taux de déplacement mais aussi de la vitesse d'endommagement et de son gradient. Pour un domaine Ω de frontière $\partial\Omega$, la puissance des efforts intérieurs s'écrit :

$$\mathcal{P}_{\text{int}} = -\int_{\Omega} \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}(\mathbf{u}) \, \mathrm{d}\Omega - \int_{\Omega} (B\dot{\beta} + \mathbf{H}.\mathbf{grad}\dot{\beta}) \, \mathrm{d}\Omega, \tag{3.2}$$

où $\boldsymbol{\sigma}$ et $\dot{\boldsymbol{\epsilon}}$ sont respectivement les tenseurs de contraintes et de taux de déformations. $\mathbf{u}$ est le vecteur des déplacements, $\dot{\beta}$ est la vitesse de l'endommagement. B est le travail interne d'endommagement (la force thermodynamique associée à β) et $\mathbf{H}$ est le vecteur de flux de travail interne d'endommagement (la force thermodynamique associée au gradient d'endommagement).

En utilisant le principe des puissances virtuelles pour un domaine quelconque Ω de frontière $\partial\Omega$ on obtient les équations d'équilibre :

$$\begin{cases} \mathrm{div}\boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f} = \mathbf{0} \quad \text{dans } \Omega, \qquad \boldsymbol{\sigma}\mathbf{n} = \mathbf{T} \quad \text{sur } \partial\Omega, \\ \mathrm{div}\mathbf{H} - B = 0 \quad \text{dans } \Omega, \qquad \mathbf{H}.\mathbf{n} = 0 \quad \text{sur } \partial\Omega, \end{cases} \tag{3.3}$$

où $\mathbf{n}$ est le vecteur normal unitaire de $\partial\Omega$, $\mathbf{T}$ est le vecteur des forces surfaciques sur la frontière $\partial\Omega$ et $\mathbf{f}$ est le vecteur des forces volumiques. L'équation non classique $(3.3)_2$ nous permet de décrire l'endommagement dans le corps solide.

Le problème couplé (3.1) et (3.3) doit être à présent complété avec les relations constitutives caractérisant les processus généraux réversibles et dissipatifs du solide. Ceci est développé dans la partie suivante.

3.2.1.3 Thermodynamiques des milieux continus et loi de comportement

Pour que le modèle soit thermodynamiquement admissible, il faut vérifier la positivité de la dissipation d'énergie lors des différentes transformations (déformation, dissolution, endommagement...). En utilisant (3.2), l'inégalité de Clausius-Duhem sous conditions isothermes s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{D} = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} \;&+\; B\dot{\beta} \;+\; \mathbf{H}.\mathbf{grad}\dot{\beta} \\ &+\; \mu\dot{c} \;-\; \mathbf{q}.\mathbf{grad}\mu \;- \dot{\psi} \geq 0, \end{aligned} \tag{3.4}$$

où μ est le potentiel chimique du calcium, la variable associé à la concentration en calcium en solution c et ψ désigne l'énergie libre caractérisant l'état du matériau. En supposant pour l'instant qu'il n' y a aucune dissipation due à la plasticité, nous choisissons ψ sous la forme $\psi \equiv \psi(\boldsymbol{\epsilon}, c, \beta, \mathbf{grad}\beta)$. En reportant cette dernière dans (3.4) on obtient :

$$\mathcal{D}_1 = (\boldsymbol{\sigma} - \frac{\partial\psi}{\partial\boldsymbol{\epsilon}}) : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} + (\mu - \frac{\partial\psi}{\partial c})\dot{c} \geq 0, \tag{3.5}$$

$$\mathcal{D}_2 = (\mathbf{H} - \frac{\partial \psi}{\partial(\mathbf{grad}\beta)}).\mathbf{grad}\dot{\beta} + (B - \frac{\partial \psi}{\partial \beta})\dot{\beta} \geq 0, \tag{3.6}$$

$$\mathcal{D}_3 = -\mathbf{q}.\mathbf{grad}\mu \geq 0. \tag{3.7}$$

L'expression (3.6) présente la dissipation de l'endommagement. Les inégalités (3.5) et(3.6) doivent être toujours vraies, nous avons alors :

$$\sigma = \frac{\partial \psi}{\partial \epsilon}, \qquad \mu = \frac{\partial \psi}{\partial c}, \qquad \mathbf{H} = \frac{\partial \psi}{\partial(\mathbf{grad}\beta)}. \tag{3.8}$$

L'endommagement est un phénomène dissipatif. Donc la dissipation de l'endommagement doit être strictement positive quand l'endommagement évolue ($\dot{\beta} \neq 0$). C'est pourquoi, le choix $B = \frac{\partial \psi}{\partial \beta}$ est inacceptable. Ainsi, le terme $\mathcal{D}_2$ devient :

$$\mathcal{D}_2 = (B - \frac{\partial \psi}{\partial \beta})\dot{\beta} \geq 0. \tag{3.9}$$

Nous postulons l'existence d'une fonction de potentiel de dissipation Φ sous forme $\Phi(\dot{\beta};\ \ldots)$ positive, convexe, sous-différentiable avec $\Phi = 0 \Leftrightarrow \dot{\beta} = 0$, tel que :

$$B - \frac{\partial \psi}{\partial \beta} = \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\beta}} \quad \Longrightarrow \quad B = \frac{\partial \psi}{\partial \beta} + \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\beta}} \tag{3.10}$$

La convexité de la fonction Φ est alors suffisante pour satisfaire l'inégalité (3.9).

Dans l'expression (3.7), $\mathcal{D}_3$ représente l'énergie de dissipation due au processus de diffusion du calcium dans le matériau. En suivant des étapes identiques que dans [Gérard, 1996, Ulm *et al.*, 1999], et en utilisant la loi de Fick, on obtient :

$$\mathbf{q} = -\tilde{D}(c)\mathbf{grad}c, \tag{3.11}$$

où $\tilde{D}(c)$ est un coefficient de diffusion effectif du matériau.

En remplaçant l'équation (3.11) dans l'équation (3.1), le problème de dissolution - diffusion du calcium du matériau cimentaire s'écrit en supposant le processus de dissolution instantané :

$$\dot{\overline{(\phi(c)\ c)}} + \dot{s}(c) = \text{div}\ \left[\tilde{D}(c)\mathbf{grad}c\right], \tag{3.12}$$

Cette équation est fortement non linéaire, à cause de la dissolution brusque de la portlandite. En conséquence, d'une part, cela se traduit par des variations non linéaires de $s(c)$ et de $\phi(c)$ dans les figures (3.1) et (3.2). D'autre part, le coefficient de diffusion effectif $\tilde{D}(c)$ dépend non linéairement aussi de la concentration en calcium en solution c. La figure (3.4) illustre la relation fortement non linéaire entre le coefficient de diffusion effectif et la concentration en calcium c dans le cas de lixiviation d'une pâte de ciment toujour sous nitrate d'ammonium 6M [Tognazzi, 1998].

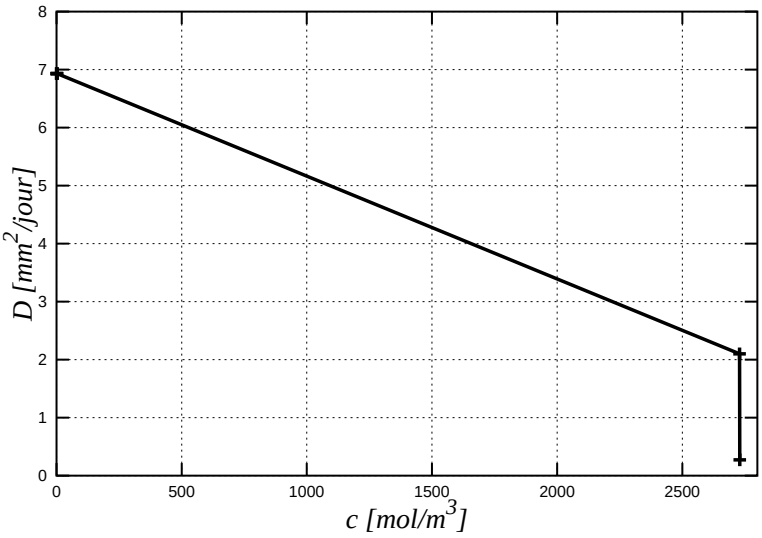


FIG. 3.4. *Coefficient de diffusion effectif $\tilde{D}(c)$ en fonction de la concentration en calcium en solution c dans le cas de la lixiviation sous solution de nitrate d'ammonium 6M [Tognazzi, 1998]*

3.2.1.4 Couplage chimie-mécanique

Se fondant sur les résultats expérimentaux de la lixiviation du calcium et du couplage chimie - mécanique, plusieurs modèles ont été développés pour prédire le comportement des matériaux cimentaires à long terme ([Gérard, 1996, Carde, 1996, Torrenti *et al.*, 1999, Ulm *et al.*, 1999], [Bangert *et al. 2001*] [Le Bellégo *et al.*, 2001, Kuhl *et al.*, 003a, Kuhl *et al.*, 003b]).

Le couplage chimie-mécanique peut prendre plusieurs formes. D'une part, des microfissures qui apparaissent sous les sollicitations mécaniques peuvent accélérer le processus de diffusion des ions calciums du matériau. D'autre part, le processus de dissolution - diffusion provoque une augmentation de la porosité ainsi qu'une diminution des caractéristiques mécaniques du béton.

Les échelles de temps des phénomènes peuvent être très différentes : le chargement mécanique et ses effets peuvent être très rapides (cas du chargement quasi instantané) ou lents (cas du fluage) alors que la lixiviation dans un stockage sera un phénomène très lent. Afin d'avoir un couplage de ces intéractions il faut donc, établir un modèle complexe qui puisse unifier les échelles de temps de tous ces phénomènes. On se place ici dans le cas où l'échelle de temps des phénomènes mécaniques est très rapide par rapport à celle de la lixiviation. Le processus de dissolution - diffusion affecte alors les propriétés mécaniques du matériau. C'est-à-dire que, le couplage est dans la direction de la chimie vers la mécanique. Une illustration de ce couplage est présentée dans la figure 3.5. On distingue clairement la perte de module d'Young au différents fronts de dissolution des produits

hydratés.

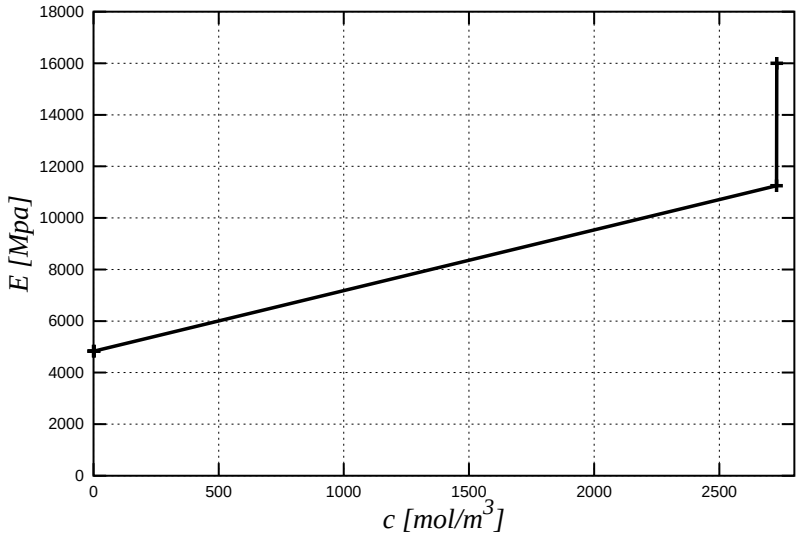


FIG. *3.5. Evolution du module d'Young E en fonction de c [Torrenti et al., 1998]*

3.2.2 Un exemple de modèle élastique endommageable couplé avec la lixiviation appliqué à la pâte de ciment et au mortier

Dans une première partie du travail, on se concentre sur un modèle élastique-endommageable tenant compte de l'intéraction avec la dégradation chimique. La fonction énergie libre de la partie mécanique ψ_{mec} est choisie similaire à celle proposée dans [Nedjar, 2001] [Nedjar, 2002a] :

$$\psi_{\text{mec}} = \frac{1}{2}\beta\boldsymbol{\epsilon}:\mathbf{C}(c):\boldsymbol{\epsilon} + \frac{1}{2}k(\mathbf{grad}\beta)^2, \tag{3.13}$$

où le premier terme de l'expression (3.13) est une fonction quadratique par rapport au tenseur de déformation et une fonction linéaire par rapport à la variable d'endommagement. $\mathbf{C}(c)$ est un tenseur de rigidité symétrique d'ordre 4, fonction de la concentration en calcium en solution c. Il constitue le plus simple modèle où les effets de l'endommagement et de la lixiviation n'affectent que la raideur. Le tenseur de rigidité $\mathbf{C}(c)$ peut alors être représenté sous la forme :

$$\mathbf{C}(c) = E(c)\mathbf{C}, \tag{3.14}$$

où $\mathbf{C}$ est un tenseur d'ordre 4 qui dépend seulement du coefficient de Poisson considéré constant dans le cadre de notre travail. Un exemple de la fonction $E(c)$ du module d'Young est donné par la figure 3.5. Dans le deuxième terme, k est le fracteur gradient d'endommagement du matériau qui mesure l'influence de l'endommagement en un point de matériel sur son voisinage.

Comme dans [Nedjar, 2001], [Nedjar, 2002a], [Nguyen *et al.*, 2004], le potentiel de dissipation Φ dans (3.10) est choisi comme suit :

$$\Phi(\dot{\beta}) = -\dot{\beta}[W(c) + \frac{1}{2}\boldsymbol{\epsilon} : \mathbf{C}(c) : \boldsymbol{\epsilon} - \beta^n S(\boldsymbol{\epsilon})] + I_-(\dot{\beta}), \tag{3.15}$$

où $W(c)$ définit le seuil initial d'endommagement. Le seuil dépend aussi de la concentration en calcium c. Sa dimension est une densité volumique d'énergie. Le paramètre n est un paramètre du matériau qui contrôle la phase adoucissante du comportement du matériau. $S(\boldsymbol{\epsilon})$ est la source d'endommagement qui dépend des mécanismes gouvernant l'endommagement du matériau. La fonction $I_-(\dot{\beta})$ est une fonction indicatrice de l'intervalle de $]-\infty, 0]$ qui force la vitesse d'endommagement $\dot{\beta}$ à rester toujours négative ou nulle, ($I_-(x) = 0$ si $x \leq 0$, et $I_-(x) = +\infty$ si $x > 0$). Ce dernier terme est introduit pour décrire le processus irréversible de l'endommagement.
Il y a plusieurs choix pour la source d'endommagement $S(\boldsymbol{\epsilon})$. Elle peut dépendre de la déformation totale, de la déformation déviatorique ou sphérique... Dans ce travail, cette fonction est pilotée par la partie positive de déformation en considérant que l'endommagement est dû aux extensions [Nedjar, 2001].

En remplaçant l'énergie libre (3.13) et le potentiel (3.15) dans $(3.8)_1$, $(3.8)_3$ et (3.10) on obtient :

$$\boldsymbol{\sigma} = \beta \mathbf{C}(c) \colon \boldsymbol{\epsilon}, \tag{3.16}$$

$$\mathbf{H} = k\mathbf{grad}\beta, \tag{3.17}$$

$$B \in \beta^n S(\boldsymbol{\epsilon}) - W(c) + \partial I_-(\dot{\beta}). \tag{3.18}$$

Dans (3.18), $\partial I_-(\dot{\beta})$ est le sous différentiel de la fonction indicatrice $I_-(\dot{\beta})$. C'est l'ensemble des réactions permettant de forcer l'endommagement β à décroitre de 1 à zéro, $\partial I_-(x) = \{0\}$ si $x < 0$ et $\partial I_-(0) = [0, +\infty[$.
On remplace, ensuite, les expressions (3.16),(3.17) et (3.18) dans l'équation (3.3). On obtient les équations de la partie mécanique-endommageable du problème :

$$\begin{cases} \operatorname{div}(\beta \mathbf{C}(c) \colon \boldsymbol{\epsilon}) + \mathbf{f} = \mathbf{0} & \text{dans } \Omega, \\ \boldsymbol{\sigma}\mathbf{n} = \mathbf{T} & \text{sur } \partial\Omega, \end{cases} \tag{3.19}$$

$$\begin{cases} -k\Delta\beta + \beta^n S(\boldsymbol{\epsilon}) + \partial I_-(\dot{\beta}) \ni W(c) & \text{dans } \Omega, \\ k\mathbf{grad}\beta.\mathbf{n} = 0 & \text{sur } \partial\Omega, \end{cases} \tag{3.20}$$

où Δ désigne le Laplacien.

Notons que dans cette partie, le couplage chimie-mécanique est décrit par le module d'Young $E(c)$ et le seuil d'endommagement $W(c)$. La relation entre le module d'Young E et la concentration en calcium en solution c est donnée par exemple par la courbe de la figure 3.5. Le seuil

d'endommagement est choisi tel que :

$$W(c) = \frac{E(c)}{E_0} W_0 \tag{3.21}$$

où E_0 et W_0 sont respectivement le module d'Young et le seuil initial du matériau sain.

3.2.3 Formulation variationnelle et résolution numérique

On utilise la méthode des éléments finis pour résoudre le système des équations (3.12), (3.19) et (3.20). La formulation variationnelle joue un rôle important pour la résolution numérique du problème couplé. Comme le processus de lixiviation est très lent, le problème mécanique d'endommagement est considéré comme instantané. On décide de découpler la partie mécanique et de la partie chimique lors de l'implémentation numérique. Tout d'abord, le problème de dégradation chimique (3.12) est résolu pour trouver le champ de concentration en calcium c. Ensuite la solution obtenue est utilisée dans la partie mécanique pour trouver les champs de déplacement et d'endommagement.

3.2.3.1 Problème de lixiviation

L'équation de dissolution-diffusion (3.12) est équivalente à la formulation faible suivante :

$$\int_\Omega \delta c \frac{\partial \tilde{S}(c)}{\partial t} \, \mathrm{d}\Omega + \int_\Omega \mathbf{grad}\delta c . \tilde{D}(c) \mathbf{grad} c \, \mathrm{d}\Omega = 0, \tag{3.22}$$

où δc est une variation du champ c. Dans l'expression (3.22), on considère que la condition de Dirichlet est appliquée sur toute la frontière $\partial\Omega$ et on utilise la notation $\tilde{S}(c)$ définie par (3.23) pour simplifier les écritures :

$$\tilde{S}(c) = s(c) + \phi(c)c. \tag{3.23}$$

Comme on l'a mentionné dans la section précédente, le problème de dissolution-diffusion de calcium (3.22) est fortement non linéaire à cause de la dissolution de portlandite (voir les figures 3.1, 3.2 et 3.4) et ceci provoque des difficultés numériques. Dans ce travail on utilise un algorithme similaire à celui proposé dans [Nedjar, 2002], dans le contexte de la thermique non linéaire. On adopte une technique de linéarisation *relaxée*.

Linéarisation relaxée.

Cette procédure consiste à traiter les deux fonctions non linéaires $\tilde{S}(c)$ et $\tilde{D}(c)$. Elle se décompose en trois étapes :

– Dans la première étape, on détermine les fonctions réciproques $\mathcal{S}$ et$\mathcal{D}$ de deux fonctions $\tilde{S}(c)$ et $\tilde{D}(c)$:

$$c = \mathcal{S}(\tilde{S}) \quad \text{et} \quad c = \mathcal{D}(\tilde{D}), \tag{3.24}$$

– La deuxième étape consiste à linéariser ces deux fonctions $\mathcal{S}$ et $\mathcal{D}$. Le processus d'itération est décrit par les dévelopements suivants :

$$\begin{aligned} c^{(i+1)} &= \mathcal{S}(\tilde{S}^{(i)}) + \mathcal{S}'(\tilde{S}^{(i)})\Delta\tilde{S}^{(i)}, \\ c^{(i+1)} &= \mathcal{D}(\tilde{D}^{(i)}) + \mathcal{D}'(\tilde{D}^{(i)})\Delta\tilde{D}^{(i)}, \end{aligned} \tag{3.25}$$

où, $c^{(i+1)} = c^{(i)} + \Delta c^{(i)}$, $\Delta\tilde{S}^{(i)} = \tilde{S}^{(i+1)} - \tilde{S}^{(i)}$, $\Delta\tilde{D}^{(i)} = \tilde{D}^{(i+1)} - \tilde{D}^{(i)}$, et où $\mathcal{S}'$ et $\mathcal{D}'$ sont les dérivées de $\mathcal{S}$ et de $\mathcal{D}$ par rapport à leurs arguments respectifs.
Les expressions (3.25) peuvent alors s'écrire sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{S}^{(i)} &= \frac{1}{\mathcal{S}'(\tilde{S}^{(i)})}\left[\Delta c^{(i)} + (c^{(i)} - \mathcal{S}(\tilde{S}^{(i)}))\right], \\ \Delta\tilde{D}^{(i)} &= \frac{1}{\mathcal{D}'(\tilde{D}^{(i)})}\left[\Delta c^{(i)} + (c^{(i)} - \mathcal{D}(\tilde{D}^{(i)}))\right]. \end{aligned} \tag{3.26}$$

– La troisième étape consiste à relaxer les incrémentations (3.26) en replaçant les deux quantités $1/\mathcal{S}'(\tilde{S}^{(i)})$ et $1/\mathcal{D}'(\tilde{D}^{(i)})$ par deux constantes μ et γ respectivement, dans tout le domaine :

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{S}^{(i)} &= \mu\left[\Delta c^{(i)} + (c^{(i)} - \mathcal{S}(\tilde{S}^{(i)}))\right], \\ \Delta\tilde{D}^{(i)} &= \gamma\left[\Delta c^{(i)} + (c^{(i)} - \mathcal{D}(\tilde{D}^{(i)}))\right]. \end{aligned} \tag{3.27}$$

Les paramètres de relaxation μ et γ doivent respectivement satisfaire les conditions :

$$\mu \leq \frac{1}{\max\mathcal{S}'(\tilde{S})} \qquad \gamma \leq \frac{1}{\max\mathcal{D}'(\tilde{D})} \tag{3.28}$$

où $\mathcal{S}'(\tilde{S})$ et $\mathcal{D}'(\tilde{D})$ sont déterminés à partir des fonctions $\mathcal{S}(\tilde{S})$ et $\mathcal{D}(\tilde{D})$. Dans notre cas, nous prenons :

$$\mu = 1/\max\mathcal{S}'(\tilde{S}) \quad \text{et} \quad \gamma = 1/\max\mathcal{D}'(\tilde{D}). \tag{3.29}$$

Algorithme de résolution.

On décrit ici l'algorithme de résolution du problème (3.22) utilisant la linéarisation précédente combinée à une discrétisation en temps par différentes finies. On choisit un schéma d'Euler implicite pour ce dernier. Soit un intervalle de temps $[t_n, t_{n+1}]$ quelconque. A partir de la solution convergée $(c_n, \tilde{S}_n, \tilde{D}_n)$ à l'instant $t = t_n$, on cherche le nouvel état $(c_{n+1}, \tilde{S}_{n+1}, \tilde{D}_{n+1})$ à l'instant $t = t_{n+1}$ en résolvant l'équation :

$$\int_\Omega \delta c \frac{\tilde{S}_{n+1}}{\Delta t}\ \mathrm{d}\Omega + \int_\Omega \mathbf{grad}\delta c.\tilde{D}_{n+1}\mathbf{grad}c_{n+1}\ \mathrm{d}\Omega = \int_\Omega \delta c \frac{\tilde{S}_n}{\Delta t}\ \mathrm{d}\Omega, \tag{3.30}$$

où $\Delta t = t_{n+1} - t_n$. La linéarisation classique de l'équation (3.30) peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned}\int_\Omega \delta c \frac{\Delta \tilde{S}^{(i)}_{n+1}}{\Delta t}\ \mathrm{d}\Omega\ &+ \int_\Omega \mathbf{grad}\delta c.\mathbf{grad}c^{(i)}_{n+1}\Delta\tilde{D}^{(i)}_{n+1}\ \mathrm{d}\Omega \\ &+ \int_\Omega \mathbf{grad}\delta c.\tilde{D}^{(i)}_{n+1}\mathbf{grad}\Delta c^{(i)}_{n+1}\ \mathrm{d}\Omega = R^{(i)}_{n+1},\end{aligned} \tag{3.31}$$

où $R^{(i)}_{n+1}$ est le résidu à l'itération (i), et donné par :

$$R^{(i)}_{n+1} = \int_\Omega \delta c \frac{\tilde{S}_n - \tilde{S}^{(i)}_{n+1}}{\Delta t}\ \mathrm{d}\Omega - \int_\Omega \mathbf{grad}\delta c.\tilde{D}^{(i)}_{n+1}\mathbf{grad}c^{(i)}_{n+1}\ \mathrm{d}\Omega. \tag{3.32}$$

Il est à noter que dans les expressions (3.31) et (3.32) les indices inférieurs représentent le pas de temps et les indices supérieurs représentent les itérations à l'intérieur du pas de temps considéré. La linéarisation *relaxée* du problème (3.22) est obtenue en remplaçant les incrémentations (3.27) dans les deux premiers termes de l'expression (3.31) :

$$\begin{aligned}\int_\Omega \delta c \frac{\mu \Delta c^{(i)}_{n+1}}{\Delta t}\ \mathrm{d}\Omega + \int_\Omega \mathbf{grad}\delta c.\gamma\mathbf{grad}c^{(i)}_{n+1}\Delta c^{(i)}_{n+1}\mathrm{d}\Omega \\ + \int_\Omega \mathbf{grad}\delta c.\tilde{D}^{(i)}_{n+1}\mathbf{grad}\Delta c^{(i)}_{n+1}\ \mathrm{d}\Omega \\ = \ R^{(i)}_{n+1} - \int_\Omega \frac{\mu}{\Delta t}(c^{(i)}_{n+1} - \mathcal{S}(\tilde{S}^{(i)}_{n+1}))\ \mathrm{d}\Omega \\ - \int_\Omega \mathbf{grad}\delta c.\mathbf{grad}c^{(i)}_{n+1}\ \gamma(c^{(i)}_{n+1} - \mathcal{D}(\tilde{D}^{(i)}_{n+1}))\ \mathrm{d}\Omega.\end{aligned} \tag{3.33}$$

A la fin de chaque itération, la procédure de mise à jour des variables est effectuée par les incrémentations suivantes :

$$c^{(i+1)}_{n+1} = c^{(i)}_{n+1} + \Delta c^{(i)}_{n+1}, \tag{3.34}$$

$$\tilde{S}^{(i+1)}_{n+1} = \tilde{S}^{(i)}_{n+1} + \mu\left[c^{(i+1)}_{n+1} - \mathcal{S}(\tilde{S}^{(i)}_{n+1})\right], \tag{3.35}$$

$$\tilde{D}^{(i+1)}_{n+1} = \tilde{D}^{(i)}_{n+1} + \gamma\left[c^{(i+1)}_{n+1} - \mathcal{D}(\tilde{D}^{(i)}_{n+1})\right]. \tag{3.36}$$

Le schéma de l'algorithme de résolution numérique est présenté en résumé dans le tableau 3.1

3.2.3.2 Problème mécanique de l'endommagement

La formulation des équations (3.19) et (3.20) de la partie mécanique endommageable du problème peut s'écrire :

$$\int_\Omega \nabla^{\mathrm{s}}(\delta\mathbf{u}) : \beta\mathbf{C}(c) : \nabla^{\mathrm{s}}(\mathbf{u})\ \mathrm{d}\Omega = G_{\mathrm{ext}}(\delta\mathbf{u}), \tag{3.37}$$

1. Initialisation à partir d'une solution convergée
à l'instant $t = t_n$:
$i = 0, \quad c_{n+1}^{(0)} = c_n, \quad \tilde{S}_{n+1}^{(0)} = \tilde{S}_n, \quad \tilde{D}_{n+1}^{(0)} = \tilde{D}_n$
2. Intégration de la matrice de diffusivité élémentaire
et du vecteur résidu à partir de (3.31) et (3.32)
3. Assemblage et résolution pour trouver le nouvel
incrément de concentration en calcium : $\Delta c_{n+1}^{(i)}$
4. Mise à jour des variables nodales de la concentration
en calcium c en utilisant (3.34)
5. Mise à jours locale en chaque point d'intégration
en utilisant les (3.35) et (3.36)
6. Vérification de la convergence : le résidu $\|R\| \leq$ tolérance
si non $i \longleftarrow i + 1$ aller à **2**
si oui on passe au pas de temps suivant.

TAB. *3.1. Algorithme de résolution numérique du problème de lixiviation.*

$$\begin{cases} \displaystyle\int_\Omega \mathbf{grad}\delta\beta.k\mathbf{grad}\beta \ \mathrm{d}\Omega \ + \int_\Omega \delta\beta \ S(\boldsymbol{\epsilon})\beta^n \ \mathrm{d}\Omega = \int_\Omega \delta\beta \ W(c) \ \mathrm{d}\Omega, \\ \text{with } \dot{\beta}(\mathbf{x},t) \leq 0, \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega, \forall t, \end{cases} \tag{3.38}$$

où les variations de déplacement $\delta\mathbf{u}$ et d'endommagement $\delta\beta$, appartiennent aux champs de déplacement et d'endommagement admissibles. Dans l'expression (3.37), $G_{\text{ext}}(\delta\mathbf{u})$ est le travail virtuel des efforts externes, et ∇^{s} désigne la partie symétrique de l'opérateur gradient. La condition $(3.38)_2$ représente la réaction mathématique $\partial I_-(\dot{\beta})$ dans (3.18).

La stratégie que l'on emploie pour résoudre numériquement ce problème est similaire à celle proposée dans [Nedjar 2002a], [Nguyen *et al.*, 2004]. Ici, la condition $(3.38)_2$ est traitée par une technique de Lagrangien augmenté.

Algorithme de résolution du sous problème d'endommagement

Afin d'éviter l'inégalité $(3.38)_2$, on introduit, tout d'abord, dans le système des équations du problème global, une variable additionnelle noté $r(\mathbf{x}, t)$ appelée *variable histoire d'endommagement* définie par :

$$r(\mathbf{x}, t) = \min_{\tau \leq t} \{\beta(\mathbf{x}, \tau))\}. \tag{3.39}$$

La contrainte $(3.38)_2$ peut alors, s'écrire sous la forme équivalente suivantes :

$$\beta(\mathbf{x}, t) - r(\mathbf{x}, t) \leq 0, \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega, \forall t. \tag{3.40}$$

Donc, la partie endommagement du sous-problème (3.38) peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{aligned}\int_\Omega \mathbf{grad}\delta\beta.k\mathbf{grad}\beta \ \mathrm{d}\Omega + \int_\Omega \delta\beta \ S(\boldsymbol{\epsilon})\beta^n \ \mathrm{d}\Omega \\ + \int_\Omega \delta\beta \ < \eta + \varepsilon(\beta - r) > \ \mathrm{d}\Omega \\ = \int_\Omega \delta\beta \ W(c) \ \mathrm{d}\Omega,\end{aligned} \tag{3.41}$$

où l'opérateur $< . >$ est la fonction partie positive et définie par : $< x >= \frac{1}{2}[x + |x|]$. ε est un paramètre fixe de pénalité, et η est une variable de régularisation de la pénalité. L'idée de cette méthode est de rechercher une valeur exacte de η à chaque itération de résolution. L'équation (3.41) est résolue avec une estimation courante fixe $\eta^{(k)} \geq 0$ de η à itération k, s'en suit une mise à jour de η à l'itération $k+1$:

$$\eta^{(k+1)} =< \eta^{(k)} + \varepsilon(\beta - r) > . \tag{3.42}$$

Cette procédure de traitement numérique a été inspirée par une stratégie similaire présentée dans [Simo et Laursen, 1992] pour résoudre les problèmes de contact sans frottement.

Le tableau 3.2 présente les étapes principales de l'algorithme de résolution du problème couplé (3.37)-(3.41). On rappelle que pendant le processus de résolution de étape 2 du tableau 3.2, le champ de concentration en calcium en solution est considéré comme une donnée du problème. A chaque pas de temps, le couplage non linéaire (3.37)-(3.41) est résolu à l'aide de la méthode de Newton.

3.2.3.3 Discrétisation de la partie mécanique de l'endommagement

Vu les équations gouvernant le sous problème mécanique d'endommagement (3.37) et (3.41), la variable β est traitée comme un champ continu. Concernant la résolution numérique par la méthode des éléments finis, cette variable est déterminée au niveau nodal comme pour le champ de déplacement.

Soit un domaine référence $\Omega \subset \mathbb{R}^{n_{\mathrm{dim}}}$ ($n_{\mathrm{dim}} = 2$ ou 3 est la dimension du problème) que l'on discrétise en plusieurs éléments Ω_e, les fonctions d'interpolation nodales du champs de déplacement et d'endommagement s'écrivent :

$$\begin{aligned}\mathbf{u}_e(\boldsymbol{\zeta}, t) &= \sum_{A=1}^{n^e_{\mathrm{noeud}}} N^A(\boldsymbol{\zeta})\mathbf{d}^e_A(t), \\ \beta_e(\boldsymbol{\zeta}, t) &= \sum_{A=1}^{n^e_{\mathrm{noeud}}} N^A(\boldsymbol{\zeta})\beta^e_A(t),\end{aligned} \tag{3.43}$$

1. Initialisation :
On pose $\eta^{(0)} = \langle \eta + \varepsilon(\beta - r) \rangle$ à partir de l'étape précédente,
pour $k = 0$.
2. Résolution du couplage des équations (3.37) et (3.41)
avec le champs de déplacement $\mathbf{u}^{(k)}$
et le champs d'endommagement $\beta^{(k)}$
3. Vérification de la condition :
$(\beta^{(k)}(\mathbf{x}) - r(\mathbf{x}) \leq TOL \ \forall \mathbf{x} \in \Omega)$
SI OUI
Convergence. SORTIE
SI NON
$\eta^{(k+1)} = \langle \eta^{(k)} + \varepsilon(\beta^{(k)} - r) \rangle$
$k \longleftarrow k + 1$
ALLER à **2**

TAB. *3.2. Algorithme du Lagrangien augmenté pour la partie mécanique-endommageable.*

où $\mathbf{d}_A^e(t) \in \mathbb{R}^{n_{\text{dim}}}$ et $\beta_A^e(t) \in \mathbb{R}$ désignent respectivement les variables nodales de déplacement et d'endommagement. $N^A(\boldsymbol{\zeta})$ sont les fonctions d'interpolation.

Après la linéarisation des équations (3.37) et (3.41), la matrice tangente élémentaire du problème couplé prend la forme :

$$\mathbf{K}_e^{AB} = \begin{bmatrix} \mathbf{K}_{e11}^{AB} & \mathbf{K}_{e12}^{AB} \\ \mathbf{K}_{e21}^{AB} & K_{e22}^{AB} \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{(n_{\text{dim}}+1)\times(n_{\text{dim}}+1)}, \tag{3.44}$$

pour tous les noeuds $A, B = 1, \ldots n_{\text{noeud}}^e$. Dans cette matrice, la première ligne (colonne) est associée aux n_{dim} composants de déplacement et la seconde ligne (colonne) est associée aux n_{dim} composants d'endommagement :

$$\begin{aligned}
\mathbf{K}_{e11}^{AB} &= \int_{\Omega_e} (\mathbb{B}[N^A])^T \mathbf{C}(c) \ (\mathbb{B}[N^B]) \ \mathrm{d}\Omega_e, \\
\mathbf{K}_{e12}^{AB} &= \int_{\Omega_e} (\mathbb{B}[N^A])^T \mathbf{C}(c) : \boldsymbol{\epsilon} \ N^B \ \mathrm{d}\Omega_e, \\
\mathbf{K}_{e21}^{AB} &= \int_{\Omega_e} N^A \ \beta^n \left[\frac{\partial S(\boldsymbol{\epsilon})}{\partial \boldsymbol{\epsilon}}\right]^T \ (\mathbb{B}[N^B]) \ \mathrm{d}\Omega_e, \\
K_{e22}^{AB} &= \int_{\Omega_e} (\nabla[N^A])^T . k (\nabla[N^B]) \ \mathrm{d}\Omega_e \\
&+ \int_{\Omega_e} N^A \{ n\beta^{(n-1)} S(\boldsymbol{\epsilon}) + \varepsilon \tilde{H} \} N^B \ \mathrm{d}\Omega_e,
\end{aligned} \tag{3.45}$$

où $\nabla[N^A]$ et $\mathbb{B}[N^A]$ sont respectivement l'opérateur gradient et la partie symétrique de l'opérateur gradient. $\tilde{H}$ est une fonction homographique de la fonction Heaviside $H(\eta + \varepsilon(\beta - r))$.

La variable histoire d'endommagement $r(\mathbf{x}, t)$ et le paramètre de régularisation de la pénalité $\eta(\mathbf{x}, t)$ sont stockés au niveau des points d'intégration.

3.2.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Pour illustrer cette modélisation, une simulation numérique est effectuée dans le contexte de la méthode des élément finis. Ce modèle a été implémenté dans le code de calcul CESAR-LCPC (voir [Humbert, 1989]).

Les calculs se déroulent en deux étapes : la première consiste à simuler la lixiviation au nitrate d'ammonium à différentes échéances pour déterminer les champs de concentration en calcium c correspondant. La deuxième étape concerne des essais mécaniques de compression sur l'échantillon dégradé chimiquement lors de la première étape. Les résultats des simulations sont comparés avec les résultats expérimentaux d'essais effectués sur pâte de ciment par[Carde *et al.*, 1996].

3.2.4.1 Simulation de la lixiviation d'une pâte de ciment sous solution de nitrate d'ammonium 6M

On considère une éprouvette cylindrique en pâte de ciment de rayon $\mathbf{r} = 15\ mm$ et de hauteur $h = 30\ mm$, soumise à une attaque chimique de la solution de nitrate d'ammonium 6M.

Le calcul est effectué en axisymétrique. Les conditions aux limites sont : $c_0(\mathbf{r} = 15mm, t) = 0[mol/m^3]$ sur la paroi latérale et le flux est nul sur les autres bords. L'illustration de cette simulation et le maillage de cette éprouvette sont présentés sur la figure 3.6.

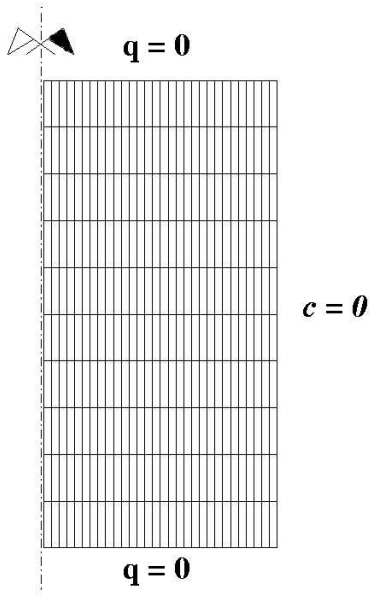


FIG. 3.6. *Maillage de l'échantillon et conditions aux limites.*

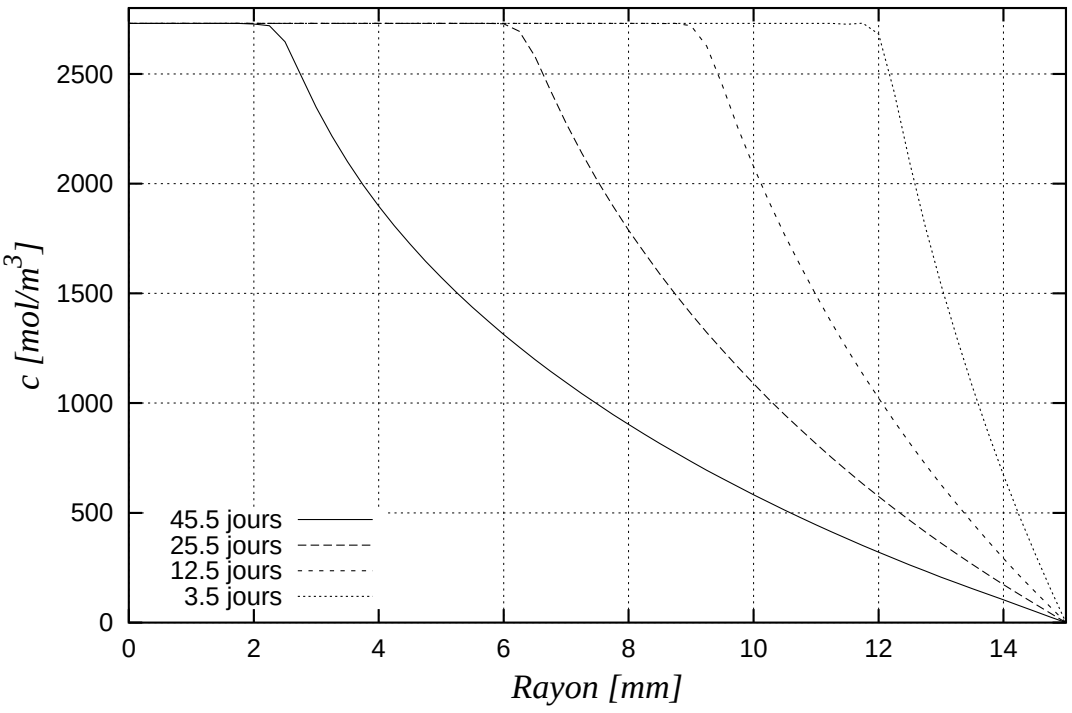


FIG. 3.7. *Profil de concentration en calcium en solution à différentes échéances de temps.*

Les caractéristiques du matériau sont celles représentées sur les courbes $s(c)$, $\phi(c)$ et $\tilde{D}(c)$ (figures 3.1, 3.2 et 3.4). La condition initiale de la concentration en calcium en solution interstitielle est donnée par $c_0(\mathbf{x}, t = 0) = 2730\ [mol/m^3]$ pour tout $\mathbf{x} \in \Omega$, ce qui correspond à une valeur de concentration en calcium dans la phase solide $s_0(\mathbf{x}, t = 0) = 14700\ [mol/m^3]$.

La figure 3.7 illustre les profils de concentration en calcium en solution à différentes échéances de temps de dégradation. Elle permet de caractériser les épaisseurs de dégradation chimique à chaque échéance. Les profils de concentration en calcium dans la phase solide sont présentés sur la figure 3.8. Dans cette figure, on peut identifier les fronts de dissolution de la portlandite et des C-S-H.

Dans la figure 3.9, on présente l'évolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps. On retrouve bien une loi proportionnelle caractéristique des équations de diffusion. En comparant ces résultats avec ceux de [Tognazzi, 1998] sur pâte de ciment, on trouve un bon accord entre la simulation numérique et le résultat expérimental.

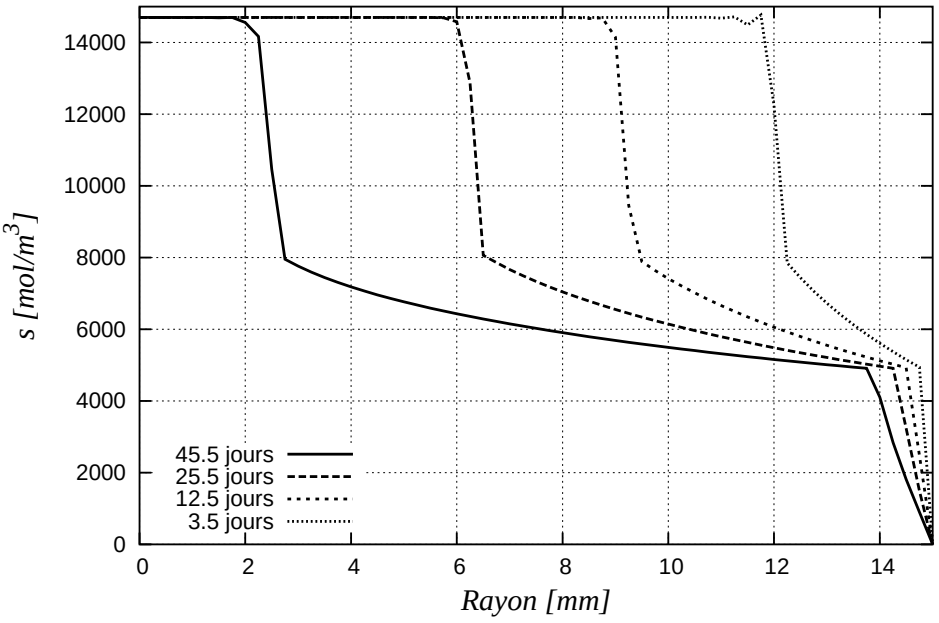


FIG. *3.8. Profil de concentration en calcium dans la phase solide à différentes échéances de temps.*

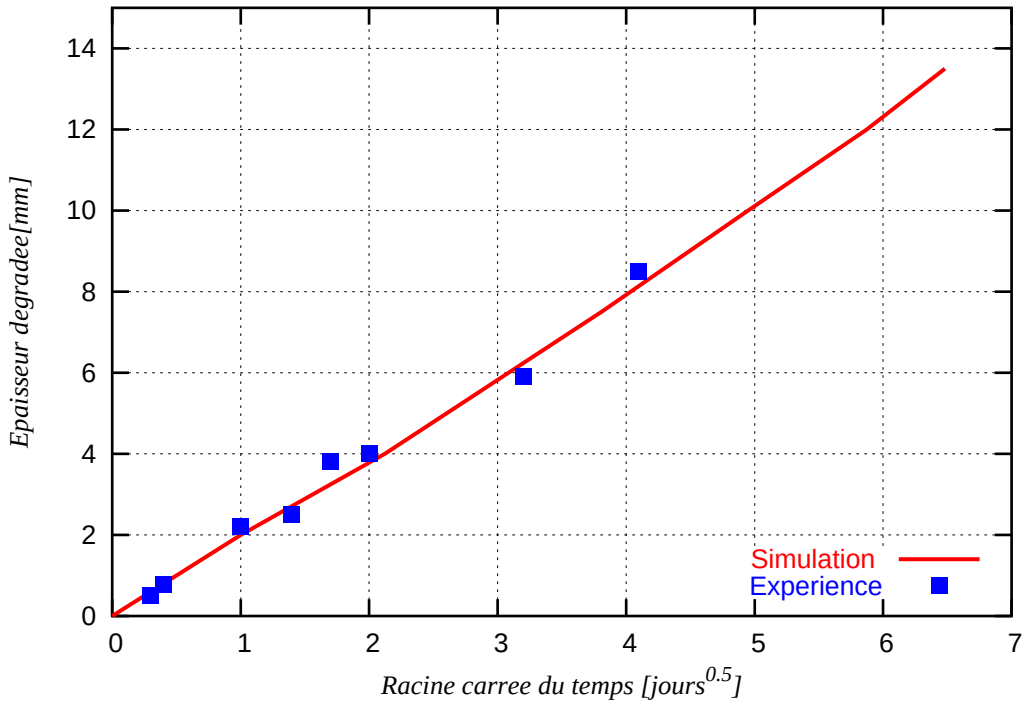


FIG. 3.9. *Evolution de l'épaisseur de dégradation chimique en fonction de la racine carrée du temps. Comparaison entre simulation et expérience [Tognazzi, 1998].*

3.2.4.2 Comportement en compression à différents états de dégradation

Après avoir déterminé l'état de dégradation chimique à différentes échéances de temps, les échantillons cylindriques sont soumis à des essais de compression afin de déterminer leur comportement mécanique.

Pour les caractéristiques élastiques du matériau, le module d'Young $E(c)$ dépend de la concentration en calcium en solution c (voir figure 3.5) [Torrenti *et al.*, 1998], avec $E(c) = E_0 = 16000\ MPa$ quand le matériau ne se lixivie pas, et le coefficient de Poisson ν est égal à 0.2.

Pour les paramètres mécaniques d'endommagement, l'évolution du seuil d'endommagement est identique de l'évolution du module d'Young $W(c) = (E(c)/E_0)W_0$ (voir formule (3.21) et le seuil initial du matériau sain $W_0 = 5.3\ 10^{-4} MPa$.

Le facteur gradient d'endommagement choisie est égal à $k = 0.1\ MPa.mm^2$. La source d'endommagement $S(\boldsymbol{\epsilon})$ (voir (3.18) et (3.20)), pilotée par la partie positive de la déformation a la forme :

$$S(\boldsymbol{\epsilon}) = \frac{1}{2}\left[2\mu(c)\boldsymbol{\epsilon}^+ : \boldsymbol{\epsilon}^+ \lambda(c) \ < \mathrm{tr}[\boldsymbol{\epsilon}] >^2\right], \tag{3.46}$$

où "tr" désigne l'opérateur trace et où λ et μ sont les coefficients de Lamé.

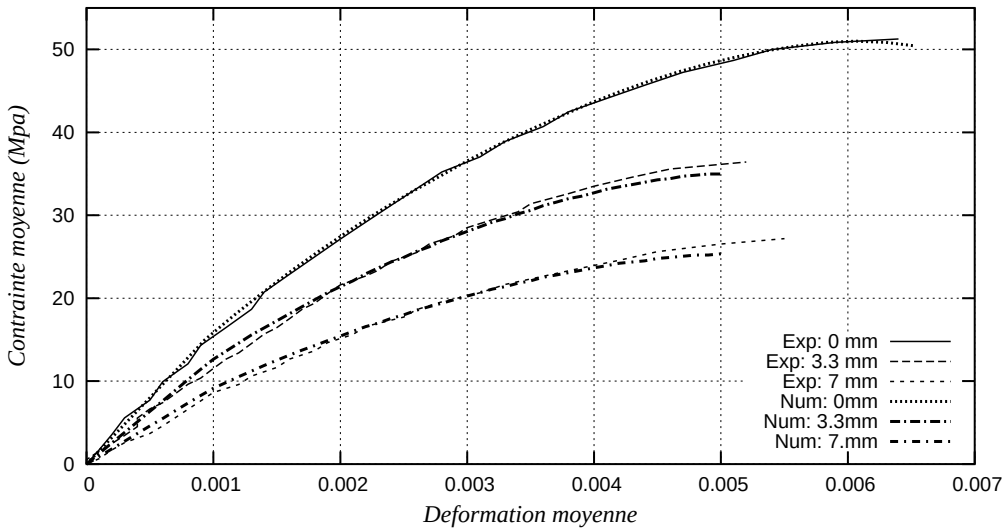


FIG. *3.10. Courbes contrainte moyenne - déformation moyenne à différentes épaisseurs de dégradation. Comparaison entre la simulation et l'expérience*

Dans cette simulation, le paramètre n a été choisi fonction de la variable d'endommagement : $n \equiv n(\beta)$ tel que n diminue quand l'endommagement augmente. Pour simplifier on a choisi n sous la forme :

$$n(\beta) = n_0 \beta \tag{3.47}$$

avec $n_0 = 10$. Bien sûr, il existe de nombreux choix pour cette fonction. On pourrait choisir n en fonction de la source d'endommagement $n = n(S(\boldsymbol{\epsilon}))$ par exemple.

Enfin, le paramètre de pénalité ε que l'on utilise dans le calcul est pris égal à 10^4.

Le résultat de la simulation numérique du test de compression à différents états de dégradation chimiques est présenté à la figure 3.10. Dans cette figure, on compare les courbes contrainte moyenne - déformation moyenne du matériau sain et du matériau dégradé pour des épaisseurs dégradée de $3mm$ et de $7mm$ [Carde, 1996, Carde *et al.*, 1996] avec les résultats numériques correspondants. On observe une bonne concordance.

3.2.5 Conclusion

Nous avons présenté dans cette partie un modèle simple qui décrit le comportement de la pâte de ciment sous sollicitations mécanique et chimique. La lixiviation du calcium est couplée avec un modèle d'endommagement continu faisant intervenir son premier gradient. Les résultats des

simulations numériques du problème de lixiviation et du problème de couplage sont comparés avec les résultats expérimentaux. La comparaison montre un bon accord.

Un algorithme de linéarisation relaxée permet de traiter l'effet fortement non linéaire dû à la dissolution de la portlandite.

Toutefois ces résultats expérimentaux s'arrêtent au pic de contrainte. Nous avons vu dans les résultats expérimentaux sur béton que le comportement post-pic était très affecté par la dégradation chimique et nous développerons plus loin un modèle adapté à ce comportement.

3.3 Modélisation de la lixiviation des matériaux cimentaires à différentes échelles. Approche par homogénéisation

Dans la section 3.2, le problème de lixiviation d'une pâte ciment a été présenté. Pourtant, pour appliquer ce modèle au béton il faut tenir compte de la présence de granulats. Le travail présenté dans cette section porte sur la modélisation du problème de lixiviation du béton en tenant compte des effets dus à la présence des granulats et leur influence sur la dégradation chimique du béton. A ce titre, il est important de rappeler que dans le béton considéré les granulats siliceux ne se lixivient pas. Bien que la même approche simplifiée puisse être employée pour décrire la lixiviation dans chaque phase, la solution du problème complet devient une tâche très difficile, et ceci au moins pour deux raisons : d'une part en raison du caractère aléatoire des géométries et des dispositions des granulats, et d'autre part en raison du caractère fortement non-linéaire de l'équation de dégradation chimique accentué par les deux comportements chimiques distincts.

Une première tentative de type "béton numérique" a été réalisée. Cette approche consiste à effectuer des calculs directs de lixiviation du béton par la méthode des éléments finis. Ce modèle comporte deux phases : une phase de mortier dont le comportement lixiviant est celui modélisé précédemment et une phase granulat qui ne se lixivie pas. La figure 3.11 illustre un tel calcul.

Malheureusement, ces calculs sont très lourds, et il existe de plus des problèmes de convergence. Ceci a conduit à rechercher une méthode d'homogénéisation qui permet de décrire le comportement effectif à l'échelle macroscopique du matériau.

Le béton hétérogène peut être modélisé comme un milieu homogène macroscopique équivalent. La méthode consiste à dériver les équations de comportement microscopiques afin trouver les paramètres de transport qui permettent d'établir le problème *équivalent* à l'échelle macroscopique en se basant sur l'approche de développement asymptotique, voir [Bensoussan *et al.*, 1978], [Sanchez-Palencia, 1980], [Sanchez-Hubert et Sanchez-Palencia, 1992], [Auriault et Lewandowska, 1996]. Cette méthode d'homogénéisation permet de définir un comportement à échelle macroscopique avec un tenseur de diffusion effective tenant compte de l'effet de la tortuosité due aux granulats.

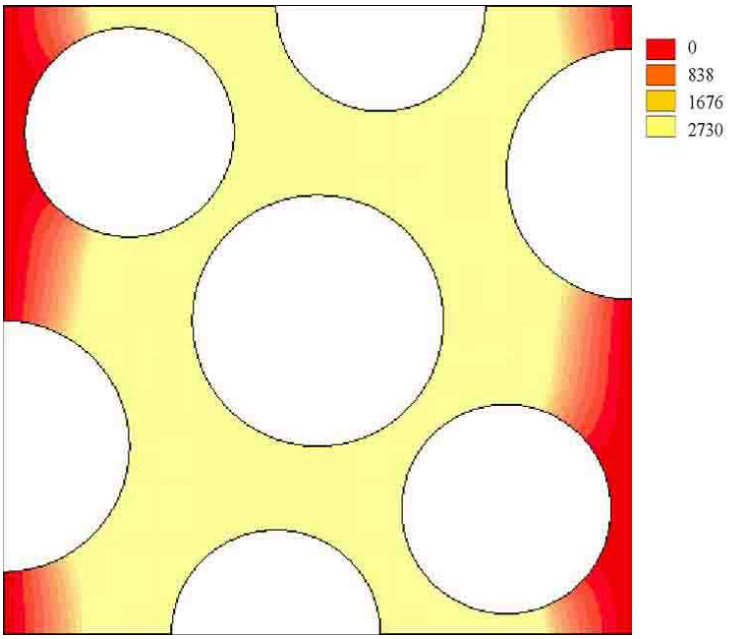


FIG. *3.11. Simulation par calcul direct de lixiviation du béton*

Dans cette section, on se concentre d'abord, à établir le problème de dégradation chimique du béton à l'échelle macroscopique à partir du problème microscopique, grâce à la approche multi-échelle. Ensuite, le système *équivalent* est numériquement résolu dans le cadre de la méthode des éléments finis. Enfin, des simulations numériques sont réalisées et comparées avec nos résultats expérimentaux de la lixiviation de calcium de la pâte de ciment, du mortier et du béton pour valider.

3.3.1 Méthode d'homogénéisation avec une approche à double échelle

L'idée principale du processus d'homogénéisation est le passage d'une description de phénomène de l'échelle microscopique (l'échelle de Volume Elémentaire Représentatif : VER), où les équations gouvernant le processus de lixiviation sont établies, au problème équivalent à l'échelle macroscopique qui donne le comportement moyen du milieu. Dans notre contexte, le béton est considéré à échelle microscopique, comme un milieu à deux phases : la matrice en mortier homogène qui se lixivie et les granulats siliceux qui ne se lixivient pas.

L'hypothèse fondamentale est l'existence d'un VER du milieu considéré qui est suffisamment petit par rapport à l'échelle macroscopique (voir par exemple [Auriault et Lewandowska, 1996], [Bensoussan *et al.*, 1978], [Sanchez-Palencia, 1980]). Cette condition est équivalente à une séparation d'échelle. Dans un milieu périodique aléatoire, le VER représente la cellule périodique élémentaire du milieu. On note l la longueur caractéritique du VER ou de la cellule périodique élémentaire à

l'échelle microscopique. L est la longueur caractéristique de l'échelle macroscopique. La séparation d'échelle est assurée par une variable ε définie par le rapport entre la taille du VER et celle de l'échelle macroscopique.

$$\varepsilon = \frac{l}{L} \tag{3.48}$$

Dans cette analyse, le béton est considéré comme un milieu périodique (voir la figure 3.12). Dans une cellule périodique élémentaire Ω, Ω_m est la matrice de mortier et Ω_a est le volume des granulats dans le béton et Γ_a est l'ensemble des frontières entre les granulats et la matrice.

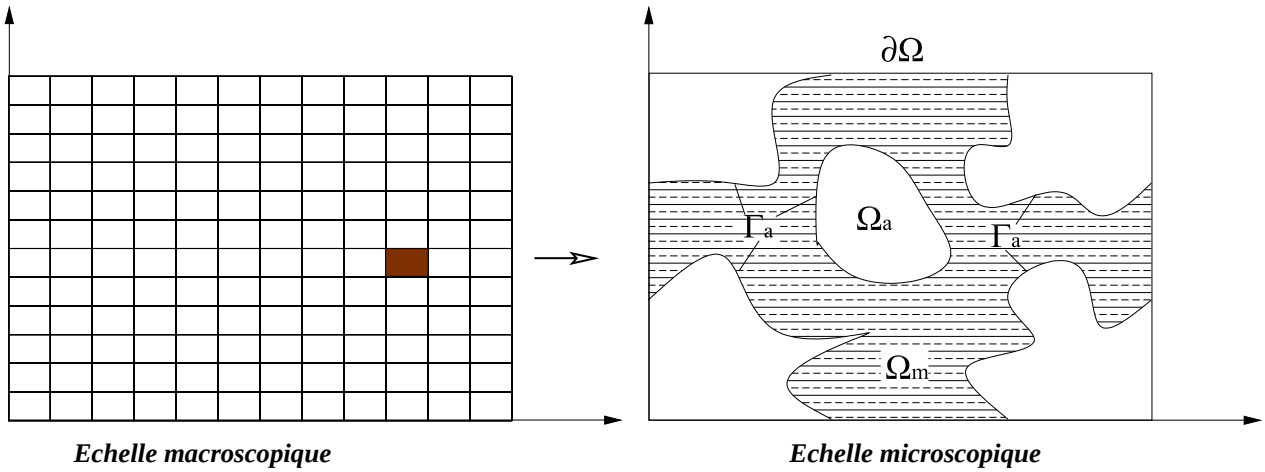


FIG. *3.12. Structure du béton. Notation de la séparation d'échelle*

Sur la figure 3.12, deux variables d'espace $\mathbf{x}$ et $\mathbf{y} = \mathbf{x}/\varepsilon$ sont utilisées. La variable $\mathbf{x}$ (de composantes x_i, $i = 1, 2, 3$) est la variable d'espace à l'échelle macroscopique et $\mathbf{y}$ (de composantes y_i, $i = 1, 2, 3$) est la variable à l'échelle microscopique au niveau de la cellule périodique élémentaire.

Le mécanisme de dégradation chimique du mortier ou de la pâte de ciment est décrit phénoménologiquement par les approches simplifiées de décalcification, voir la section 3.2. La cinétique de lixiviation du calcium est déterminée par la loi de conservation de la masse grâce à l'évolution de la concentration en calcium en solution interstitielle c. Cette loi de conservation peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \tilde{S}(c)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x_i}\left[\tilde{D}(c)\frac{\partial c}{\partial x_i}\right] = 0 \qquad &\text{dans} \quad \Omega_m, \\ N_i\left[\tilde{D}(c)\frac{\partial c}{\partial x_i}\right] = 0 \qquad &\text{sur} \quad \Gamma_a, \end{aligned} \tag{3.49}$$

Dans l'expression $(3.49)_2$, N_i $(i = 1, 2, 3)$ sont les composantes de la normale $\mathbf{N}$ de Γ_a (voir figure 3.12). Cette condition traduit l'inexistence de lixiviation dans les granulats.

Le problème de la lixiviation du béton peut maintenant être formulé comme suit : on suppose que les équations à échelle microscopique soient connues, nous déterminons les équations

macroscopiques et trouvons les paramètres macroscopiques équivalents pour un milieu homogène équivalent.

Grâce à la séparation d'échelles, la concentration en calcium en solution est maintenant fonction de trois variables. Elle dépend non seulement des variables microscopiques et du temps mais aussi des variables macroscopiques. C'est à dire $c(\mathbf{x},t) = c(\mathbf{x},\mathbf{y},t)$. On suit la procédure générale d'homogénéisation (voir par exemple [Auriault et Lewandowska, 1996], [Bensoussan *et al.*, 1978], [Sanchez-Palencia, 1980], [Sanchez-Hubert et Sanchez-Palencia, 1992]), elle peut être exprimée sous la forme d'un développement asymptotique :

$$c(\mathbf{x},t) = c_0(\mathbf{x},\mathbf{y},t) + \varepsilon\ c_1(\mathbf{x},\mathbf{y},t) + \varepsilon^2 c_2(\mathbf{x},\mathbf{y},t) + \ldots, \tag{3.50}$$

où les composantes $c_i(\mathbf{x},\mathbf{y},t)$ sont $\mathbf{y}$-périodique. Ici, la variable d'espace $\mathbf{y}$ est exprimée en fonction de la variable $\mathbf{x}$, c'est à dire $\mathbf{y} = \mathbf{x}/\varepsilon$. Les composantes de l'opérateur gradient par rapport à $\mathbf{x}$ sont donc :

$$\frac{\partial}{\partial x_i}[\ .\ ] = \left(\frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial}{\partial y_i}\right)[\ .\ ]. \tag{3.51}$$

En utilisant l'expression (3.50), la fonction $\tilde{S}(c)$ et le coefficient de diffusion effectif $\tilde{D}(c)$ peuvent s'écrire sous les formes :

$$\tilde{S}(c) = \tilde{S}(c_0 + \varepsilon\ c_1 + \varepsilon^2 c_2 + \ldots), \tag{3.52}$$

$$\tilde{D}(c) = \tilde{D}(c_0 + \varepsilon\ c_1 + \varepsilon^2 c_2 + \ldots), \tag{3.53}$$

où les arguments $(\mathbf{x},\mathbf{y},t)$ ont été omis pour simplifer. En utilisant le développement de Taylor, on trouve deux expressions de la fonction $\tilde{S}(c)$ et du coefficient de diffusion effectif en calcium $\tilde{D}(c)$ sous des formes similaires à l'expression (3.50) :

$$\tilde{S}(c) = \tilde{S}(c_0) + \varepsilon\ c_1\frac{\partial \tilde{S}}{\partial c}(c_0) + \varepsilon^2\ c_2\frac{\partial \tilde{S}}{\partial c}(c_0 + \varepsilon\ c_1) + \ldots, \tag{3.54}$$

$$\tilde{D}(c) = \tilde{D}(c_0) + \varepsilon\ c_1\frac{\partial \tilde{D}}{\partial c}(c_0) + \varepsilon^2\ c_2\frac{\partial \tilde{D}}{\partial c}(c_0 + \varepsilon\ c_1) + \ldots. \tag{3.55}$$

La procédure d'homogénéisation est effectuée en remplaçant les expressions (3.50), (3.54) et (3.55) dans l'équation (3.49). Le regroupement des termes de même puissance de ε permet d'extraire les équations suivantes :

A l'ordre ε^{-2} , on obtient :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial y_i}\left[\tilde{D}(c_0)\dfrac{\partial c_0}{\partial y_i}\right] = 0 & \text{dans} \quad \Omega_m, \\ N_i\left[\tilde{D}(c_0)\dfrac{\partial c_0}{\partial y_i}\right] = 0 & \text{sur} \quad \Gamma_a. \end{cases} \tag{3.56}$$

A l'ordre ε^{-1}, le problème peut s'écrire sous la forme :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial y_i}\left[c_1\dfrac{\partial \tilde{D}}{\partial c}(c_0)\ \dfrac{\partial c_0}{\partial y_i} + \tilde{D}(c_0)\left(\dfrac{\partial c_0}{\partial x_i}+\dfrac{\partial c_1}{\partial y_i}\right)\right] \\ \qquad\qquad + \dfrac{\partial}{\partial x_i}\left[\tilde{D}(c_0)\dfrac{\partial c_0}{\partial y_i}\right] = 0 \quad \text{dans} \quad \Omega_m, \\ N_i\left[c_1\dfrac{\partial \tilde{D}}{\partial c}(c_0)\ \dfrac{\partial c_0}{\partial y_i} + \tilde{D}(c_0)\left(\dfrac{\partial c_0}{\partial x_i}+\dfrac{\partial c_1}{\partial y_i}\right)\right] = 0 \quad \text{sur} \quad \Gamma_a. \end{cases} \tag{3.57}$$

Et à l'ordre ε^0 on obtient :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \tilde{S}(c_0)}{\partial t} - \dfrac{\partial}{\partial x_i}\left[c_1\dfrac{\partial \tilde{D}}{\partial c}(c_0)\ \dfrac{\partial c_0}{\partial y_i} + \tilde{D}(c_0)\left(\dfrac{\partial c_0}{\partial x_i}+\dfrac{\partial c_1}{\partial y_i}\right)\right] \\ \qquad - \dfrac{\partial}{\partial y_i}\left[\tilde{D}(c_0)\left(\dfrac{\partial c_1}{\partial x_i}+\dfrac{\partial c_2}{\partial y_i}\right) + c_1\dfrac{\partial \tilde{D}}{\partial c}(c_0)\ \left(\dfrac{\partial c_0}{\partial x_i}+\dfrac{\partial c_1}{\partial y_i}\right)\right. \\ \qquad \left. + c_2\dfrac{\partial \tilde{D}}{\partial c}(c_0+\varepsilon\ c_1)\ \dfrac{\partial c_0}{\partial y_i}\right] = 0 \quad \text{dans} \quad \Omega_m, \\ N_i\left[\tilde{D}(c_0)\left(\dfrac{\partial c_1}{\partial x_i}+\dfrac{\partial c_2}{\partial y_i}\right) + c_1\dfrac{\partial \tilde{D}}{\partial c}(c_0)\ \left(\dfrac{\partial c_0}{\partial x_i}+\dfrac{\partial c_1}{\partial y_i}\right)\right. \\ \qquad \left. + c_2\dfrac{\partial \tilde{D}}{\partial c}(c_0+\varepsilon\ c_1)\ \dfrac{\partial c_0}{\partial y_i}\right] = 0 \quad \text{sur} \quad \Gamma_a. \end{cases} \tag{3.58}$$

On commerce par analyser le système à l'ordre ε^{-2}. La concentration c_0, Ω-périodique est déterminée à partir du système (3.56). Tout d'abord, l'équation $(3.56)_1$ est multipliée par c_0, ensuite, on intègre ce produit sur la matrice Ω_m en appliquant le théorème de la divergence et en utilisant la condition à la limite $(3.56)_2$.. On obtient :

$$\int_{\Omega_m} \frac{\partial c_0}{\partial y_i}\ \tilde{D}(c_0)\ \frac{\partial c_0}{\partial y_i}\ \mathrm{d}\Omega = 0. \tag{3.59}$$

Etant donnée que le coefficient de diffusion apparente $\tilde{D}(c_0)$ est toujours positif, les composantes $\frac{\partial c_0}{\partial y_i}$ sont donc nulles. C'est à dire que la fonction c_0 dépend uniquement de l'échelle macroscopique :

$$c_0(\mathbf{x},\mathbf{y},t) \equiv c_0(\mathbf{x},t). \tag{3.60}$$

En tenant compte du résultat (3.60), le système d'équation à l'ordre ε^{-1} (3.57) devient :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial y_i}\left[\tilde{D}(c_0)\left(\dfrac{\partial c_0}{\partial x_i}+\dfrac{\partial c_1}{\partial y_i}\right)\right] = 0 \quad \text{dans} \quad \Omega_m, \\ N_i\left[\tilde{D}(c_0)\left(\dfrac{\partial c_0}{\partial x_i}+\dfrac{\partial c_1}{\partial y_i}\right)\right] = 0 \quad \text{sur} \quad \Gamma_a, \end{cases} \tag{3.61}$$

On peut interpréter l'équation (3.61) comme une équation de l'inconnue $c_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)$ qui est une fonction Ω-périodique en $\mathbf{y}$ et qui dépend de $\mathbf{x}$. Elle a donc une solution unique (à une constante additive près) si et seulement si la condition de compatibilité est satisfaite [Sanchez-Hubert et Sanchez-Palencia, 1992] :

$$\frac{\partial c_0}{\partial x_i} \int_\Omega \frac{\partial \tilde{D}(c_0)}{\partial y_i} \mathrm{d}\Omega = 0, \tag{3.62}$$

Cette condition est bien satisfaite comme on peut le vérifier en utilisant le théorème de la divergence. Par linéarité, on peut exprimer la solution $c_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t)$ sous la forme :

$$c_1(\mathbf{x}, \mathbf{y}, t) = \chi_k(\mathbf{y}) \frac{\partial c_0}{\partial x_k} + f(\mathbf{x}, t), \tag{3.63}$$

où le vecteur $\boldsymbol{\chi}(\mathbf{y})$ avec pour composantes $\chi_k(\mathbf{y})$ $(k = 1, 2, 3)$ est $\mathbf{y}$-périodique. Dans l'expression (3.63), $f(\mathbf{x}, t)$ est une fonction arbitraire qui dépend seulement de la variable $\mathbf{x}$.

Les composantes $\chi_k(\mathbf{y})$ $(k = 1, 2, 3)$ du vecteur $\boldsymbol{\chi}(\mathbf{y})$ sont déterminées par le problème local en portant l'expression (3.63) dans le système (3.61) :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial y_i} \left[\tilde{D}(c_0) \left(\delta_{ik} + \dfrac{\partial \chi_k}{\partial y_i} \right) \right] = 0 & \text{dans} \quad \Omega_m, \\ N_i \left[\tilde{D}(c_0) \left(\delta_{ik} + \dfrac{\partial \chi_k}{\partial y_i} \right) \right] = 0 & \text{sur} \quad \Gamma_a, \end{cases} \tag{3.64}$$

où δ_{ik} $(i, k = 1, 2, 3)$ est le symbole de Kronecker. On note que le système (3.64) ne dépend que du coefficient de diffusion à l'échelle microscopique, c'est à dire, des propriétés microscopiques du milieu. Ce système donne un champ vectoriel $\boldsymbol{\chi}$ qui permet de définir la diffusivité de calcium à l'échelle macroscopique équivalente. Il est indépendant de la condition aux limites imposée sur la frontière externe du milieu macroscopique. Il tient compte de la présence et de la distribution des granulats dans la cellule périodique élémentaire.

On utilise encore le résultat (3.60), cette fois dans l'équation (3.58), on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \tilde{S}(c_0)}{\partial t} - \dfrac{\partial}{\partial y_i} \left[\tilde{D}(c_0) \left(\dfrac{\partial c_1}{\partial x_i} + \dfrac{\partial c_2}{\partial y_i} \right) + c_1 \dfrac{\partial \tilde{D}}{\partial c}(c_0) \left(\dfrac{\partial c_0}{\partial x_i} + \dfrac{\partial c_1}{\partial y_i} \right) \right] \\ \qquad - \dfrac{\partial}{\partial x_i} \left[\tilde{D}(c_0) \left(\dfrac{\partial c_0}{\partial x_i} + \dfrac{\partial c_1}{\partial y_i} \right) \right] = 0 \qquad \text{dans} \quad \Omega_m, \\ \\ N_i \left[\tilde{D}(c_0) \left(\dfrac{\partial c_1}{\partial x_i} + \dfrac{\partial c_2}{\partial y_i} \right) + c_1 \dfrac{\partial \tilde{D}}{\partial c}(c_0) \left(\dfrac{\partial c_0}{\partial x_i} + \dfrac{\partial c_1}{\partial y_i} \right) \right] = 0 \qquad \text{sur} \quad \Gamma_a. \end{cases} \tag{3.65}$$

Ce système (3.65) peut encore être simplifié. On calcule la moyenne sur le volume de cellule périodique élémentaire Ω. Ceci veut dire que l'on intègre l'équation $(3.65)_1$ dans Ω_m en appliquant

d'abord le théorème de la divergence, puis on utilise les conditions aux limites $(3.65)_2$. Finalement, on divise le résultat obtenu par le volume de cellule périodique Ω, ceci donne l'équation suivante :

$$\frac{1}{|\Omega|}\int_{\Omega_m}\frac{\partial\tilde{S}(c_0)}{\partial t}\,\mathrm{d}\Omega-\frac{1}{|\Omega|}\int_{\Omega_m}\frac{\partial}{\partial x_i}\left[\tilde{D}(c_0)\left(\frac{\partial c_0}{\partial x_i}+\frac{\partial c_1}{\partial y_i}\right)\right]\,\mathrm{d}\Omega=0. \tag{3.66}$$

Ensuite, on remplace l'expression de $c_1(\mathbf{x},\mathbf{y},t)$ dans (3.63) dans l'équation (3.66) et on obtient alors :

$$\frac{\partial\tilde{S}(c_0)}{\partial t}\,\frac{1}{|\Omega|}\int_{\Omega_m}\mathrm{d}\Omega\;-\;\frac{\partial}{\partial x_i}\left\{\frac{\tilde{D}(c_0)}{|\Omega|}\left[\int_{\Omega_m}\left(\delta_{ij}+\frac{\partial\chi_j}{\partial y_i}\right)\mathrm{d}\Omega\right]\frac{\partial c_0}{\partial x_j}\right\}=0, \tag{3.67}$$

Afin d'avoir une description plus claire on peut reécrire cette équation sous la forme suivante :

$$f_m\frac{\partial\tilde{S}(c_0)}{\partial t}-\frac{\partial}{\partial x_i}\left[D^*_{ij}\frac{\partial c_0}{\partial x_j}\right]=0\qquad\text{dans}\quad\Omega, \tag{3.68}$$

où,

$$f_m=\frac{1}{|\Omega|}\int_{\Omega_m}\mathrm{d}\Omega \tag{3.69}$$

est la fraction volumique de la matrice (du mortier dans notre cas). Ici les composantes D^*_{ij} du tenseur de diffusion du calcium apparent moyen $\mathbf{D}^*$ sont données par :

$$D^*_{ij}=\tilde{D}(c_0)\tau_{ij},\quad\text{avec}\quad\tau_{ij}=\frac{1}{|\Omega|}\int_{\Omega_m}\left[\delta_{ij}+\frac{\partial\chi_j}{\partial y_i}\right]\mathrm{d}\Omega. \tag{3.70}$$

Les τ_{ij} sont les composantes du tenseur de tortuosité $\boldsymbol{\tau}$. Elles sont déterminées en trouvant le champ de vecteur $\boldsymbol{\chi}$ défini par le système (3.64)

En résumé, le processus de résolution du problème de diffusion du calcium dans le béton doit être effectué en trois étapes comme suit :

- La première étape consiste à résoudre le système (3.64) dans une cellule périodique de base pour déterminer le champ vecteur $\boldsymbol{\chi}$ de composantes χ_i (i = 1,2 dans le cas bi-dimensionnel).
- La deuxième étape a pour but de déterminer le tenseur de tortuosité $\boldsymbol{\tau}$ et le coefficient de diffusion de calcium équivalent à l'échelle macroscopique $\mathbf{D}^*$ en utilisant la définition (3.70).
- La dernière étape consiste à résoudre le problème équivalent (3.69) pour un milieu continu équivalent à l'échelle macroscopique avec les conditions aux limites initiales.

Les deux premières étapes sont résolues par la méthode des éléments finis. La troisième étape est discrétisée en suivant les démarches du problème de lixiviation de la matrice (pâte de ciment ou du mortier) (voir section 3.2).

Dans la section suivante on va présenter l'implémentation numérique et l'algorithme de résolution de ce problème.

3.3.2 Formulation variationnelle et algorithme de résolution

3.3.2.1 Le problème local à échelle de la cellule périodique

Comme $\tilde{D}(c_0)$ est indépendant de $\mathbf{y}$ (l'échelle microscopique) il dépend seulement de la variable d'espace $\mathbf{x}$. Le problème local (3.64) peut être réécrit sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial y_i}\left[\delta_{ij} + \dfrac{\partial \chi_j}{\partial y_i}\right] = 0 & \text{dans} \quad \Omega_m, \\ N_i\left[\delta_{ij} + \dfrac{\partial \chi_j}{\partial y_i}\right] = 0 & \text{sur} \quad \Gamma_a, \end{cases} \tag{3.71}$$

avec $i, j = 1, 2, 3$. On note que le problème (3.71) ne dépend que des propriétés géométriques de la cellule périodique élémentaire et de la morphologie des granulats. Les composantes χ_j du champ de vecteur $\boldsymbol{\chi}$ $\mathbf{y}$-périodique peuvent être calculées une seule fois. Pour chaque composante $\chi_j(\mathbf{y})$, $j = 1, 2, 3$, la formulation variationnelle du système (3.71) a la forme :

$$\int_\Omega \left(\frac{\partial \chi_j}{\partial y_i} + \delta_{ij}\right) \frac{\partial\ \delta\chi}{\partial y_i}\ \mathrm{d}\Omega = 0, \tag{3.72}$$

elle doit être vraie pour tou le champ de variation admissible $\delta\chi$ $\mathbf{y}$-périodique.

Remarque 3.3.1

La solution du problème (3.72) est unique à une constante additive près. Dans la résolution par la méthode des éléments finis, la solution peut être fixée de plusieurs façons. Par exemple, [Auriault et Lewandowska, 1996]) proposent de chercher le champs des composantes χ_j tel que $\langle \chi_j \rangle = 0$. C'est à dire, la valeur moyenne de χ_j sur la cellule périodique est égale à zéro :

$$\langle \chi_j \rangle = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega_m} \chi_j \, d\Omega = 0. \tag{3.73}$$

Dans notre travail, on fixe la solution en imposant les valeurs χ_j égales à zéro aux coins de la cellule périodique élémentaire.

Ensuite, une fois que les composantes $\chi_j(\mathbf{y})$ (j = 1,2 en 2D) du vecteur $\boldsymbol{\chi}$ ont été déterminées, le tenseur de tortuosité $\boldsymbol{\tau}$ est numériquement calculé par la relation $(3.70)_2$. Puis le tenseur de diffusion équivalent à l'échelle macroscopique $\mathbf{D}^*$ est déterminé par l'expression $(3.70)_1$.

Remarque 3.3.2

Comme les granulats sont aléatoirement distribués dans le béton. On peut conclure qu'il n'y a aucune direction privilégiée de tortuosité dans le matériau. C'est pourquoi, le tenseur de tortuosité $\boldsymbol{\tau}$ peut être exprimé sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{\tau} = \tau \mathbf{1}, \tag{3.74}$$

où $\mathbf{1}$ est le tenseur identité. On peut considérer alors seulement le coefficient de tortuosité τ du béton. Naturellement, ce point doit être étudié plus en profondeur en utilisant des outils statistiques et numériques

largement répandus et appliqués aux milieux périodiques aléatoires ce qui n'est pas présenté dans ce travail. Par exemple, on peut voir les travaux proposés par [Sab, 1992] [Kanit et al., 2003], [Sab et Nedjar, 2004]...

En conséquence, le tenseur de diffusion macroscopiquement équivalent $\mathbf{D}^*$ *peut être décrit par un coefficient de diffusion apparent équivalent* D^* *qui est défini par voir (3.71) :*

$$D^* = \tilde{D}(c_0)\tau \tag{3.75}$$

3.3.2.2 Le problème de dégradation du béton à l'échelle macroscopique

Après avoir déterminé le coefficient de tortuosité et le coefficient de diffusion équivalents, l'équation de dissolution - diffusion du calcium sur un domaine macroscopique $\mathcal{V}$ peut s'écrire sous la forme :

$$f_m \frac{\partial \tilde{S}(c_0)}{\partial t} - \text{div}\left[\tilde{D}(c_0)\tau \mathbf{grad} c\right] = 0 \qquad \text{dans} \quad \Omega, \tag{3.76}$$

où div[.] désigne l'opérateur de divergence et **grad**[.] désigne l'opérateur de gradient. Dans l'écriture (3.76) sans perte de généralité, on tient compte des hypothèses (3.74) et (3.75) dans la remarque 3.3.2.

La forme variationnelle du problème (3.76) sur un domaine $\mathcal{V}$ peut s'écrire :

$$\int_{\mathcal{V}} \delta c f_m \frac{\partial \tilde{S}(c_0)}{\partial t}\ \mathrm{d}V - \int_{\mathcal{V}} \mathbf{grad}\delta c.\tilde{D}(c_0)\tau\ \mathbf{grad} c\ \mathrm{d}V = 0 \quad \forall \delta c. \tag{3.77}$$

La résolution numérique et l'implémentation de ce problème sont effectuées de façon semblable à celles utilisées dans le problème de lixiviation d'une pâte de ciment présenté dans la section 3.2. Elle se base sur un processus itératif en discrétisant l'équation (3.77). Tout d'abord, les champs non linéaire de concentration en calcium dans le solide $\tilde{S}(c_0)$ et du coefficient de diffusion du calcium $\tilde{D}(c_0)$ sont linéarisés par la méthode de linéarisation relaxée. Ensuite, on utilise le schéma implicite d'Euler pour résoudre ce problème.

Algorithme de résolution On considère un intervalle de temps $[t_n, t_{n+1}]$. Supposons que l'état du problème convergé $(c_n, \tilde{S}_n, \tilde{D}_n)$ à l'instant $t = t_n$ est connu, on cherche la solution du problème $(c_{n+1}, \tilde{S}_{n+1}, \tilde{D}_{n+1})$ à l'instant $t = t_{n+1}$ en traitant l'équation :

$$\int_{\mathcal{V}} \delta c\ f_m \frac{\tilde{S}_{n+1}}{\Delta t}\ \mathrm{d}V + \int_{\mathcal{V}} \mathbf{grad}\delta c.\tilde{D}_{n+1}\tau \mathbf{grad} c_{n+1}\ \mathrm{d}V = \int_{\mathcal{V}} \delta c \frac{\tilde{S}_n}{\Delta t}\ \mathrm{d}V, \tag{3.78}$$

où $\Delta t = t_{n+1} - t_n$. La linéarisation classique du problème (3.78) donne :

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{V}} \delta c\ f_m \frac{\tilde{S}^{(i)}_{n+1}}{\Delta t}\mathrm{d}V \quad &+ \quad \int_{\mathcal{V}} \mathbf{grad}\delta c.\left[\tau \mathbf{grad} c^{(i)}_{n+1}\Delta\tilde{D}^{(i)}_{n+1} + \tilde{D}^{(i)}_{n+1}\tau \mathbf{grad}\Delta c^{(i)}_{n+1}\right]\mathrm{d}V \\ &= \quad R^{(i)}_{n+1}, \end{aligned} \tag{3.79}$$

où le résidu $R_{n+1}^{(i)}$ à l'itération (i) est donné par l'expression :

$$R_{n+1}^{(i)} = -\int_{\mathcal{V}} \delta c \; f_m \frac{\tilde{S}_{n+1}^{(i)} - \tilde{S}_n}{\Delta t} \; \mathrm{d}V - \int_{\mathcal{V}} \mathbf{grad}\delta c . \tilde{D}_{n+1}^{(i)} \tau \mathbf{grad} c_{n+1}^{(i)} \mathrm{d}V. \tag{3.80}$$

Dans les expressions (3.79) et (3.80), les indices supérieurs et inférieurs présentent respectivement les discrétisations en espace et en temps. En utilisant la technique de linéarisation relaxée le problème (3.79) prend la forme :

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{V}} \delta c \; f_m \frac{\mu \Delta c_{n+1}^{(i)}}{\Delta t} \mathrm{d}V \quad &+ \quad \int_{\mathcal{V}} \mathbf{grad}\delta c . \left[\gamma\tau \; \mathbf{grad} c_{n+1}^{(i)} \Delta c_{n+1}^{(i)} + \tilde{D}_{n+1}^{(i)} \tau \mathbf{grad} \Delta c_{n+1}^{(i)} \right] \mathrm{d}V \\ &= \quad R_{n+1}^{(i)} - \int_{\mathcal{V}} \delta c \; f_m \frac{\mu}{\Delta t} \left[c_{n+1}^{(i)} - \mathcal{S}(\tilde{S}_{n+1}^{(i)}) \right] \mathrm{d}V \\ &- \quad \int_{\mathcal{V}} \mathbf{grad}\delta c . \tau \mathbf{grad} c_{n+1}^{(i)} \; \gamma \left[c_{n+1}^{(i)} - \mathcal{D}(\tilde{D}_{n+1}^{(i)}) \right] \mathrm{d}V. \end{aligned} \tag{3.81}$$

A la fin de chaque itération le processus de mise à jour est accompli en utilisant les incrémentations suivantes :

$$\begin{aligned} c_{n+1}^{(i+1)} &= c_{n+1}^{(i)} + \Delta c_{n+1}^{(i)}, \\ \tilde{S}_{n+1}^{(i+1)} &= \tilde{S}_{n+1}^{(i)} + \mu \left[c_{n+1}^{(i+1)} - \mathcal{S}(\tilde{S}_{n+1}^{(i)}) \right], \\ \tilde{D}_{n+1}^{(i+1)} &= \tilde{D}_{n+1}^{(i)} + \gamma \left[c_{n+1}^{(i+1)} - \mathcal{D}(\tilde{D}_{n+1}^{(i)}) \right]. \end{aligned} \tag{3.82}$$

3.3.3 Exemples numériques et comparaison avec les résultats expérimentaux

Dans cette section, tout d'abord, les propriétés physiques et chimiques sont analysées pour déterminer les données du problème. Ensuite, la deuxième étape consiste à résoudre le problème local sur la cellule périodique élémentaire qui permet d'évaluer le tenseur de tortuosité du béton considéré. Finalement, les simulations des problèmes de lixiviation de la pâte de ciment, du mortier et du béton sont effectuées. Pour la validation, les résultats numériques sont comparés avec nos résultats expérimentaux.

3.3.3.1 Préparation des données du problème

Équilibre entre phase solide et phase liquide

Dans notre contexte, le béton est considéré comme un milieu totalement saturé. La lixiviation du béton est contrôlée par l'équilibre thermodynamique des hydrates entre la phase solide et la phase liquide. Dans le cas de la lixiviation simple de la pâte de ciment, ce diagramme d'équilibre est présenté sur la figure 1.4 (chapitre 1). Dans notre cas, le béton est lixivié par une solution de nitrate

d'ammonium 6M. L'équilibre de dissolution - précipitation de la portlandite correspond à une concentration en calcium en solution élevée (2730 mol/m^3 [Tognazzi, 1998]). On fait l'hypothèse que l'équilibre de la portlandite est assuré quand le rapport Ca/Si est maximal. Cet équilibre est rompu lorsque la concentration en calcium diminue légèrement. Ensuite, on suppose que la décalcification des C-S-H se produit progressivement quand le rapport Ca/Si diminue de 1.65 (pour une concentration en calcium en solution de 2729 mol/m^3) jusqu'au rapport Ca/Si égal à 1 (pour une concentration en calcium en solution de 2 mol/m^3). Enfin, la zone de rapport Ca/Si inférieur à 1 correspond à la dissolution finale des C-S-H. Comme la concentration en silice dans le solide est constante (5000 mol/m^3), on peut déterminer la relation entre la concentration en calcium en solution et dans la phase solide. Cette relation est présentée à la figure 3.13.

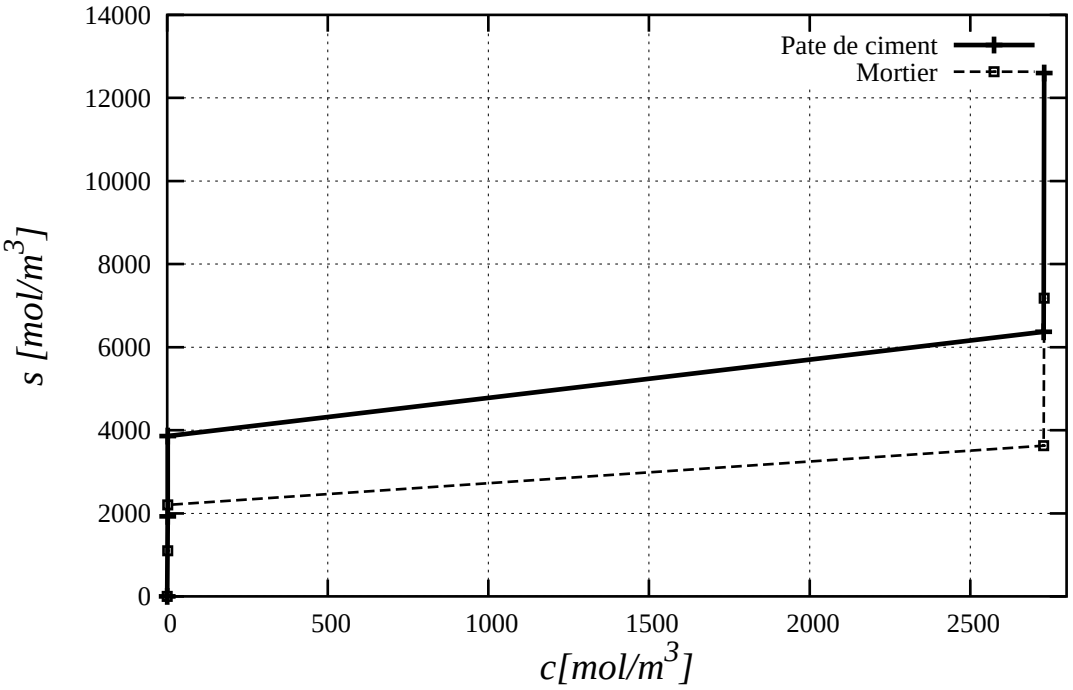


FIG. *3.13. Relation entre la concentration en calcium dans la phase solide s et dans la solution interstitielle c*

Porosité en fonction de la concentration en calcium en solution

Afin d'établir l'évolution de la porosité en fonction de la concentration en calcium en solution c, on considère, dans notre cas, que la porosité initiale ϕ_i (la porosité à l'eau du matériau sain) correspond à une concentration c de 2730 mol/m^3. Cette porosité peut être déterminée expérimentalement en effectuant des essais de porosité à l'eau sur la pâte de ciment et sur le mortier à l'état sain (voir chapitre 2). Ensuite, il y a une chute de la porosité qui correspond à

la dissolution de la portlandite. A ce moment, la porosité sans portlandite ϕ_{sansCH} est égale à la somme entre la porosité initiale et la porosité due à la dissolution de la portlandite. Cette porosité est déterminée en calculant la quantité de portlandite à l'aide des analyses chimiques du ciment et le rapport E/C. Pour une concentration c entre 2730 mol/m^3 et 2 mol/m^3, on considère que la porosité diminue progressivement de la porosité sans portlandite jusqu'à la porosité pour le matériau complètement dégradé. Cette période correspond au processus de décalcification des autres produits hydratés comme les C-S-H, l'ettringite, etc...La porosité n'évolue plus pour des concentrations c comprise entre 0 et $2mol/m^3$. Cette porosité a également été déterminée expérimentalement en effectuant les essais sur les matériaux complètement dégradés (voir chapitre 2).

On a donc déterminé semi-expérimentalement une évolution linéaire par morceaux de la porosité en fonction de la concentration en calcium en solution c pour le cas de la lixiviation sous solution nitrate d'ammonium 6M. Cette relation est présentée sur la figure 3.14.

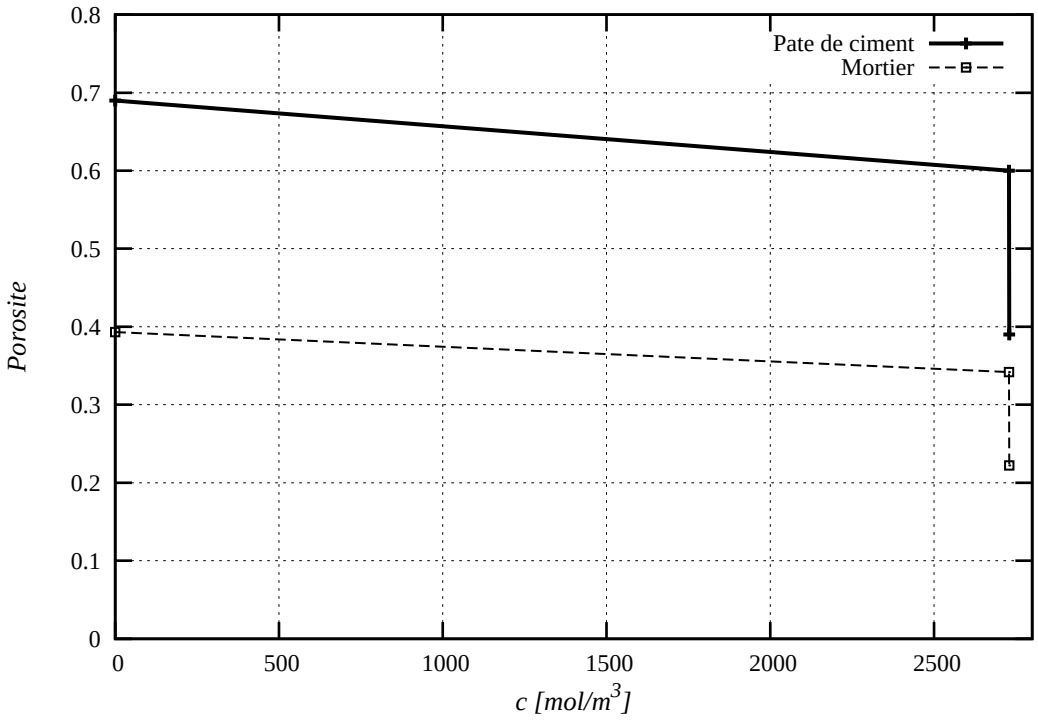


FIG. *3.14. Porosité en fonction de la concentration en calcium en solution c*

Coefficient de diffusion

L'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la concentration c est construite grâce à une relation entre le coefficient de diffusion et la porosité. [Tognazzi, 1998] a proposé dans son travail une loi empirique du coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité en supposant

que le coefficient de diffusion d'un matériau poreux ne peut pas dépasser celui de l'eau pure.

$$\tilde{D}(\phi) = D_0 \exp(\omega\phi) \tag{3.83}$$

où $\tilde{D}(\phi)$ est le coefficient de diffusion effectif et ϕ est la porosité du matériau.

On effectue des simulations de lixiviation de la pâte de ciment en calant par rapport aux résultats expérimentaux. Ces paramètres prennent les valeurs suivantes :

$D_0 = 2.3\text{x}10^{-13} m^2/s$ et $\omega = 9.05$.

Et l'évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction de la concentration en calcium en solution est illustrée sur la figure (3.15).

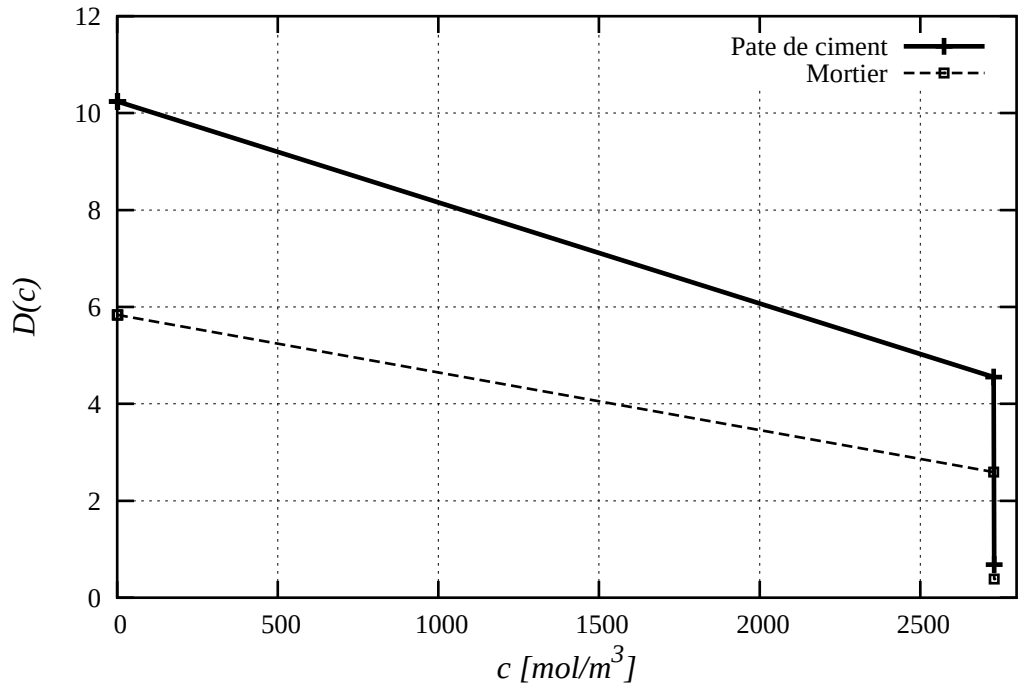


FIG. *3.15. Coefficient de diffusion effectif en fonction de la concentration en calcium en solution*

REMARQUE 3.3.3

Sur les courbes 3.13, 3.14 et 3.15, les données du mortier sont établies en utilisant la fraction volumique de la pâte de ciment dans le mortier.

Conclusion

On a déterminé les paramètres nécessaires pour la pâte de ciment et pour le mortier. Ces paramètres servent aussi bien à simuler la lixiviation du mortier que celle du béton. Dans la

section suivante, on résout le problème local qui permet de calculer le tenseur de tortuosité et le coefficient de diffusion apparente de notre béton.

3.3.3.2 Problème local sur une cellule périodique

Les essais expérimentaux sont effectués sur des échantillons en béton avec une fraction volumique de mortier $f_m = 0.6$, et avec des granulats dont le diamètre maximal est $\phi = 10\ mm$. Dans ce problème local, la taille de cellule périodique élémentaire est choisie telle que la longueur de chaque côté est égale à cinq fois le diamètre maximal du granulat. Dans le cas bi-dimensionnel, le problème local est traité sur une cellule périodique de dimension $50 \times 50\ mm^2$. Par ailleurs, en raison du caractère aléatoire de la géométrie et de la disposition des granulats, on considère ici deux morphologies de cellule élémentaire distinctes : une morphologie avec les granulats de forme circulaire et une morphologie avec les granulats de forme triangulaire. Par exemple, les figures 3.16 et 3.17 montrent deux distributions des granulats choisis pour nos calculs.

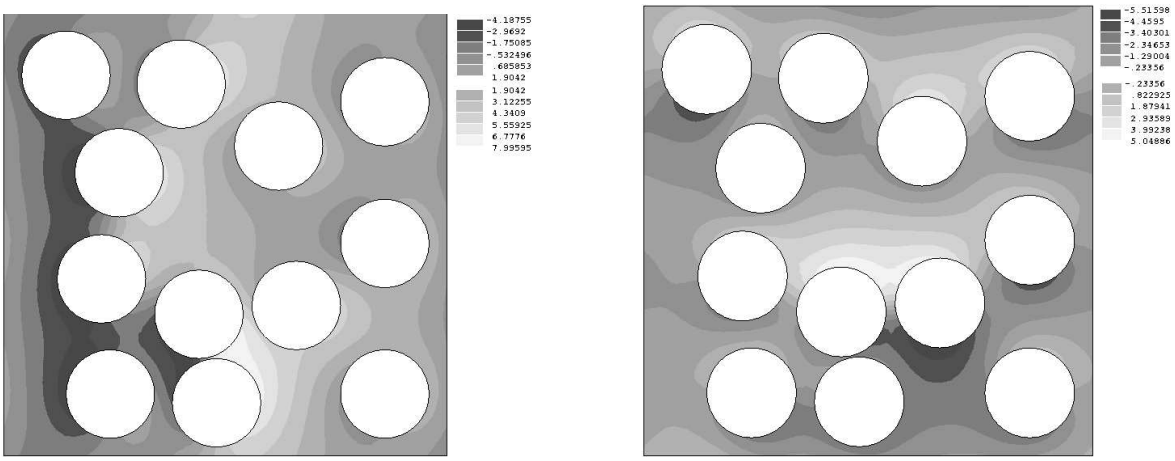


FIG. *3.16. Morphologie circulaire et les composantes χ_1 (à gauche) et χ_2 (à droite) du champ de vecteur $\boldsymbol{\chi}$ correspondant.*

Pour la morphologie circulaire (figure 3.16), les granulats sont choisis de diamètre $\phi = 10\ mm$ et de fraction volumique $1 - f_m = 0.4$. La distribution des granulats dans la cellule élémentaire est aléatoire. Sur la figure 3.16, les deux composantes χ_1 et χ_2 du champs de vecteurs sont aussi présentées. Enfin le calcul numérique permet de déterminer le tenseur de tortuosité :

$$\boldsymbol{\tau}_{\text{circulaire}} = \begin{bmatrix} 0.4233 & 5.602\ 10^{-2} \\ 5.602\ 10^{-2} & 0.4334 \end{bmatrix} \tag{3.84}$$

Pour la morphologie triangulaire (figure 3.17), les triangles sont choisis tel que la taille maximale de chaque arête soit inférieure à 15 mm. La fraction volumique des granulats est aussi égale à 0.4. La

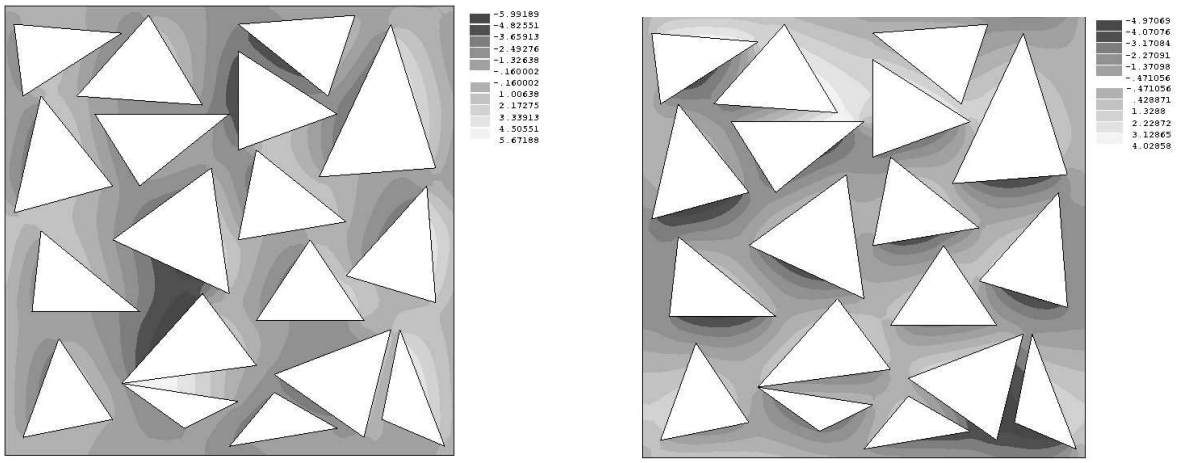


FIG. *3.17. Morphologie triangulaire et les composantes χ_1 (à gauche) et χ_2 (à droite) du champ de vecteur $\boldsymbol{\chi}$.*

figure 3.17 montre les iso-valeurs des composantes du champ de vecteur $\boldsymbol{\chi}$. Le tenseur de tortuosité obtenu dans ce cas est :

$$\boldsymbol{\tau}_{\text{triangulaire}} = \begin{bmatrix} 0.3208 & 2.575\ 10^{-3} \\ 2.575\ 10^{-3} & 0.3147 \end{bmatrix} \tag{3.85}$$

En observant les résultats pour les deux cas considérés, on remarque que, d'une part les termes diagonaux du tenseur de tortuosité sont très grands par rapport aux autres termes. Le tenseur de tortuosité est donc, presque diagonal. D'autre part, les deux termes diagonaux sont très proches. On peut donc se contenter d'un coefficient de tortuosité pour notre problème comme cela a été effectué lors des développement de la section 3.3.1 (voir remarque 3.3.2). Ainsi, pour les deux morphologies distinctes, on adopte les deux coefficients de tortuosité suivants :

$$\tau_{\text{cercle}} = 0.43, \qquad \tau_{\text{triangle}} = 0.32. \tag{3.86}$$

On constate donc que la géométrie des granulats joue un rôle important. Les résultats numériques montrent que le coefficient de diffusion apparent dans le cas de granulats circulaires est 25 % plus grand que celui de granulats triangulaires.

3.3.3.3 Lixiviation du béton sous solution de nitrate d'ammonium 6 M

Nous allons simuler les essais de dégradation chimique sous solution de nitrate d'ammonium 6M qui ont été effectués simultanément sur la pâte de ciment, le mortier et le béton. Comme on

l'a dit dans le chapitre 2, la pâte de ciment et le mortiers ont les mêmes compositions que celles utilisées dans le béton étudié. Les simulations sont exécutées en deux phases.

A partir des données de la pâte de ciment, la première phase consiste au passage de pâte de ciment au mortier. Dans la deuxième phase, le modèle d'homogénéisation à double d'échelle est appliqué pour simuler le comportement du béton à l'aide des paramètres du mortier trouvés à la première phase. Dans chaque étape les résultats de simulation sont comparés aux tests expérimentaux. La figure 3.18 résume la stratégie d'identification employée dans ce travail.

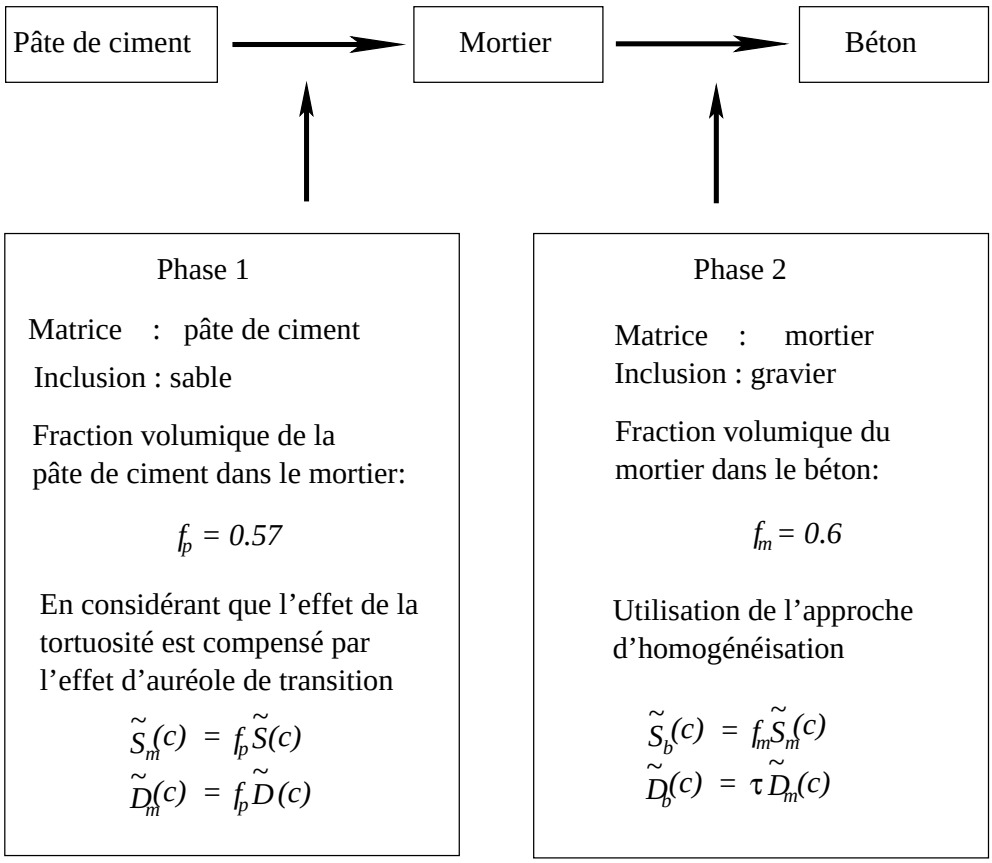


FIG. *3.18. Stratégie d'homogénéisation employée pour la validation numérique*

Phase 1 : Lixiviation de la pâte de ciment et du mortier

La pâte de ciment testée expérimentalement est composée d'un ciment Portlandite ordinaire avec un rapport E/C égal à 0.6. Le mortier utilisé est lui, composé de la pâte de ciment précédente avec une fraction volumique : $f_p = 0.57$ et du sable siliceux.

Les simulations numériques sont réalisées sur des échantillons de pâte de ciment et de mortier de dimension $100 \times \phi 32\ mm$. Pour le cas de la pâte de ciment, les paramètres du matériau ($s(c)$, $\phi(c)$ et $\tilde{D}(c)$) ont été déterminés dans la section précédente et présentés sur les figures 3.13, 3.14

et 3.15. Pour le cas de lixiviation du mortier, il existe en réalité, deux effets opposés : d'une part, la tortuosité due à la présence des grains de sable qui ralentit le processus de diffusion de calcium, et d'autre part, l'existence de l'effet des auréoles de transition aux alentours des grains de sable qui accélère le processus de diffusion (voir chapitre 1). Dans cette section, on fait l'hypothèse que la tortuosité est compensée par l'effet des auréoles de transition. Cette hypothèse est justifiée par les travaux de [Tognazzi, 1998]. Ainsi, les caractéristiques du mortier sont déduites de celles de la pâte de ciment en utilisant la loi des mélanges :

$$\begin{gathered} s_m(c) = f_p s(c), \qquad \phi_m(c) = f_p \phi(c), \qquad \tilde{D}_m(c) = f_p \tilde{D}(c) \\ \text{avec} \qquad \tilde{S}_m(c) = s_m(c) + \phi_m(c), \end{gathered} \tag{3.87}$$

où les paramètres s_m, ϕ_m et $\tilde{D}_m$ sont respectivement la concentration en calcium du solide, la porosité et le coefficient de diffusion apparent liés au mortier. Les figures 3.13, 3.14 et 3.15 illustrent ces relations.

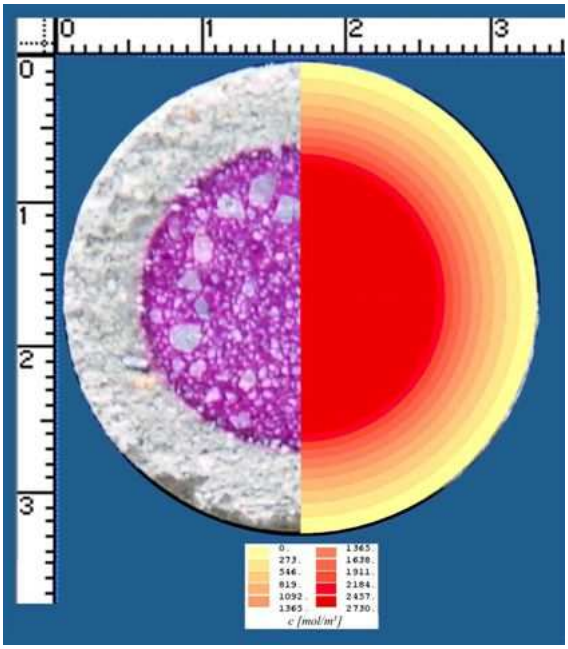


FIG. 3.19. *Profil de calcium dans le cas de la lixiviation du mortier après 8 jours. Comparaison simulation - expérience*

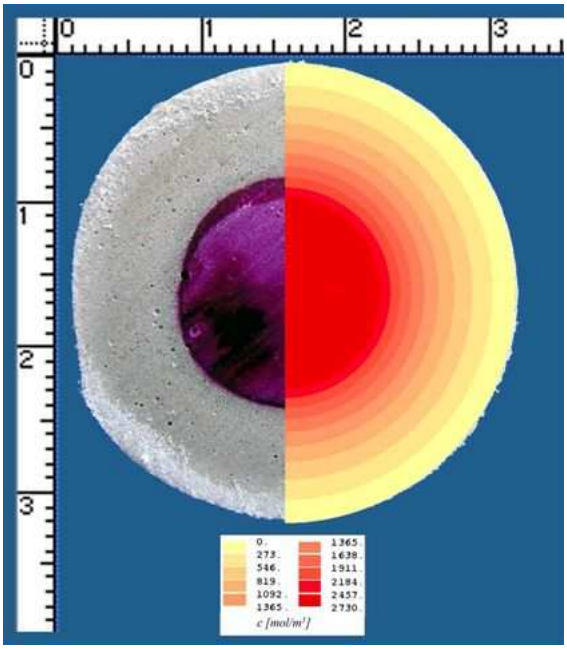


FIG. 3.20. *Profil de calcium dans le cas de la lixiviation de la pâte de ciment après 14jours. Comparaison simulation - expérience*

Etant donné que la diffusion s'opère radialement, un calcul plan (en coupe dans une section droite de l'échantillon) est réalisé. Les conditions aux limites utilisées lors des calculs consistent à imposer la valeur de la concentration en calcium en solution $c = 0\ mol/m^3$ sur le bord extérieur. La condition initiale est $c(\mathbf{x}, t = 0) = 2730\ mol/m^3$ en tous points de l'éprouvette.

Afin de valider cette hypothèse lors de nos essais, les résultats de simulations numériques par la méthode des éléments finis sont comparés avec les valeurs expérimentales obtenues. Sur les figures (3.19 et 3.20), la comparaison entre les résultats de la simulation et de l'exprérience est présentée pour le cas de lixiviation du mortier et de la pâte de ciment. On note bien qu'afin d'obtenir expérimentalement une épaisseur dégradée "exacte", il faut multiplier la valeur obtenue avec la phénolphtaléine par un coefficient 1.17.

Sur la figure 3.21, les évolutions de l'épaisseur dégradée en fonction de la racine carrée du temps sont présentées pour les deux cas de lixiviation de la pâte de ciment et du mortier. Ces résultats sont bien en accord avec les valeurs expérimentales. Le fait que les épaisseurs de dégradation de la pâte de ciment et du mortier soient égales valide l'hypothèse de compensation de l'effet de la tortuosité par celui des auréoles de transition. De plus, on peut également confirmer l'évolution linéaire de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps due au caractère diffusitif de l'équation gouvernante.

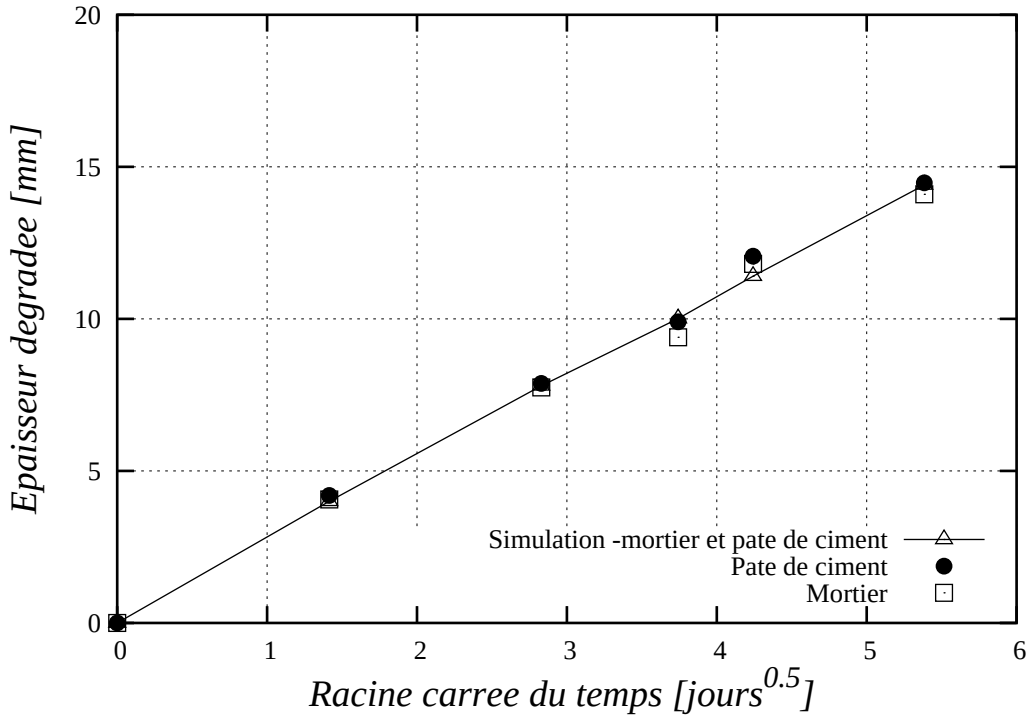


FIG. *3.21. Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps (en jours) pour les lixiviations de la pâte de ciment et du mortier. Comparaison avec les résultats expérimentaux.*

Phase 2 : Lixiviation du béton

Le béton considéré est composé de la matrice de mortier et des granulats siliceux. La fraction

volumique du mortier dans le béton est $f_m = 0.6$. Les caractéristiques du mortier utilisé $s_m(c)$, $\phi_m(c)$ et $\tilde{D}_m(c)$ sont celles calculées dans la phase 1 (voir les figures 3.13 3.14 et 3.15).

Pour la simulation numérique de ce problème, un schéma de calcul plan est réalisé sur une coupe dans la section droite de l'éprouvette. La concentration $c = 0\ mol/m^3$ est imposée sur les bords extérieurs. La condition initiale est la concentration de calcium en solution $c(\mathbf{x}, t = 0) = 2730\ mol/m^3$ dans tout le domaine considéré ce qui correspond à une valeur initiale de la concentration de calcium du solide $s(\mathbf{x}, t = 0) = 7350\ mol/m^3$.

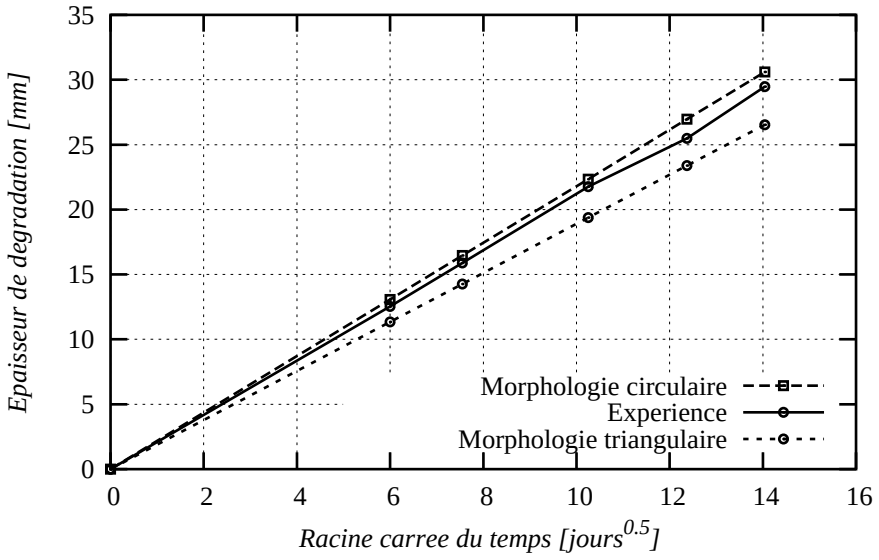


FIG. *3.22. Evolutions de l'épaisseur de dégradation du béton en fonction de la racine carrée du temps (en jours) avec deux morphologies. Comparaison avec les résultats expérimentaux.*

D'abord, deux calculs sont effectués, le premier correspond à la morphologie circulaire du granulat avec un coefficient de tortuosité $\tau = 0.43 \equiv \tau_{\text{cercle}}$. Et la seconde simulation correspond à la morphologie triangulaire avec un coefficient de tortuosité $\tau = 0.32 \equiv \tau_{\text{triangle}}$. Sur la figure 3.22, on compare les épaisseurs dégradées simulées en fonction de la racine carrée du temps avec celles obtenues expérimentalement. Les résultats expérimentaux se situent entre les simulations obtenues avec les deux morphologies distinctes.

Ensuite, un troisième calcul a été effectué, cette fois-ci avec une valeur intermédiaire du coefficient de tortuosité : $\tau = 0.4$. La figure 3.23 montre les résultats des simulations numériques comparés avec ceux expérimentaux. Une meilleure adéquation avec les résultats expérimentaux peut être observés.

En outre, en comparant les résultats obtenus pour la pâte de ciment et le mortier (figure 3.21) à

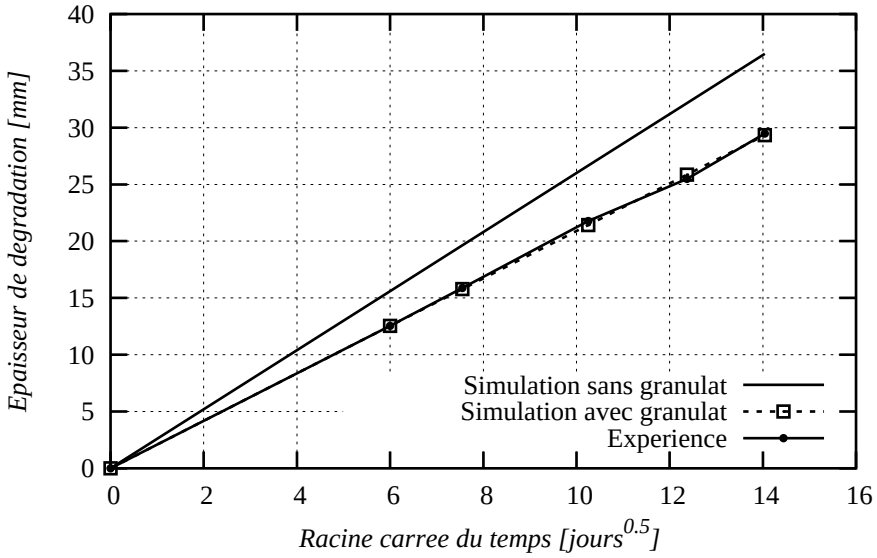


FIG. *3.23. Evolution de l'épaisseur de dégradation en fonction de la racine carrée du temps (en jours) avec* $\tau = 0.4$*, pour les cas de lixiviation du béton. Comparaison avec les résultats expérimentaux.*

ceux obtenus pour le béton il est intéressant de remarquer que la différence des épaisseurs dégradées est environ de 10% à 15% selon la morphologie des granulats du béton.

Enfin, la figure 3.24 illustre la comparaison expérimental - simulation numérique du profil de la concentration en calcium en solution correspondant à une dégradation de 57 jours. On observe un bon accord entre les résultats de simulation numérique et ceux expérimentaux.

3.3.3.4 Un exemple de lixiviation non uniforme du béton

Comme mentionné dans le chapitre 2, les essais de lixiviation sont réalisés sur éprouvettes cylindriques pleines et sur éprouvettes cylindriques creuses. Dans le cas de l'éprouvette creuse, les diamètres extérieur et intérieur sont respectivement $\phi_{ext} = 110\ mm$ et $\phi_{int} = 27\ mm$. Ces éprouvettes sont soumises aux mêmes conditions de dégradation décrites que celles dans la section précédente. Or, aux vus des résultats de lixiviation (voir figure 3.25 pour une illustration), on constate que l'épaisseur de dégradation externe est plus grande que celle de la paroi intérieure. Ce phénomène est dû au fait que la circulation de la solution de nitrate d'ammonium n'est pas la même aux parois intérieure et extérieure de l'éprouvette.

Afin de prendre en compte ce phénomène, une condition aux limites de type Fourier est appliquée sur la paroi intérieure de l'éprouvette. Une condition aux limites $c = 0\ mol/m^3$ est appliquée

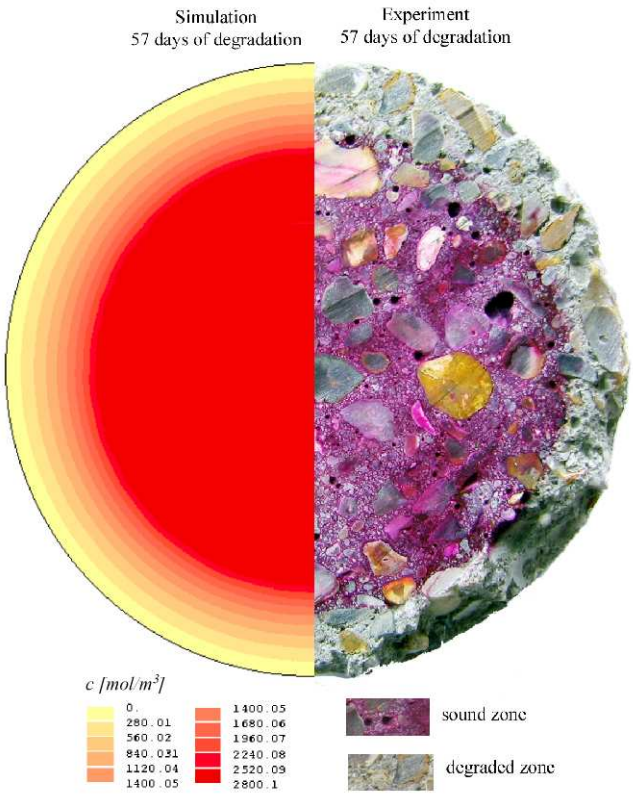


FIG. *3.24. Profil de la concentration de calcium en solution après 57 jours de lixiviation du béton. Comparaison avec les résultats expérimentaux.*

sur la paroi extérieure. Enfin, une condition au limite de flux de calcium nul est appliquée sur les zones où on a mis la résine de silicone. La figure 3.26 présente la géométrie et les conditions aux limites du problème.

Les simulations sont effectuées avec le coefficient de tortuosité de $\tau = 0.4$. Sur la figure 3.27, les résultats des simulations sont comparés aux résultats obtenus expérimentalement après 163 jours de dégradation. On observe en effet que la prise en compte d'une condition d'échange permet de tenir compte du fait que sur la paroi intérieure, l'éprouvette creuse se dégrade plus lentement que sur la paroi extérieure. Les résultats de la simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux.

3.3.4 Conclusion

On a présenté dans cette section une approche d'homogénéisation multi - échelle qui permet de décrire la dégradation chimique du béton en tenant compte de la présence de granulats. Le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique se fait en utilisant une méthode de développement asymptotique. Cette méthode permet de déterminer les caractéristiques macrosco-

FIG. 3.25. *Epaisseurs dégradées différentes entre l'intérieur et l'extérieur d'une éprouvette creuse*

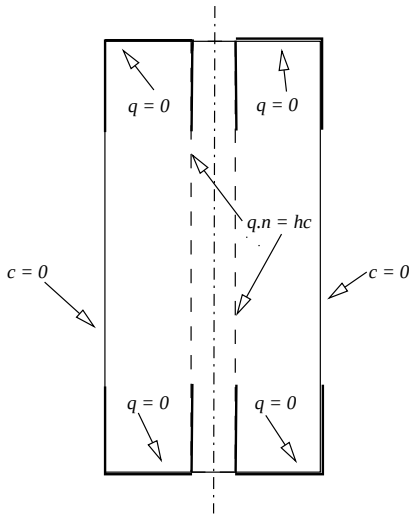


FIG. 3.26. *Conditions aux limites imposées dans le cas de simulation d'une éprouvette creuse*

piques du milieu équivalent. La modélisation de la lixiviation du béton se déroule en deux phases : la première comprend le passage de la pâte de ciment au mortier, la deuxième consiste à modéliser le béton par l'approche d'homogénéisation à double échelle.

Les simulations numériques effectuées dans le cadre de la méthode des éléments finis ont montré une bonne concordance avec nos résultats expérimentaux obtenus sur pâte de ciment, mortier et béton. Ceci permet de prévoir le comportement de dégradation chimique du béton en employant l'essai simple sur des échantillons en pâte de ciment.

Les simulations ont également prouvé que la morphologie des granulats joue un rôle important pour décrire la diffusivité du calcium dans le béton. En outre, la taille des granulats a certainement une importante influence sur cette diffusivité, bien que ce point particulier n'ait pas été étudié dans ce rapport. Ceci parce que nos essais expérimentaux ont été réalisés pour seulement une taille *fixée* des granulats. Cependant, ces points particuliers devront être étudiés profondément à l'aide d'outils statistiques et numériques pour tenir compte du caractère aléatoire de la géométrie, de la taille, et de la distribution globale.

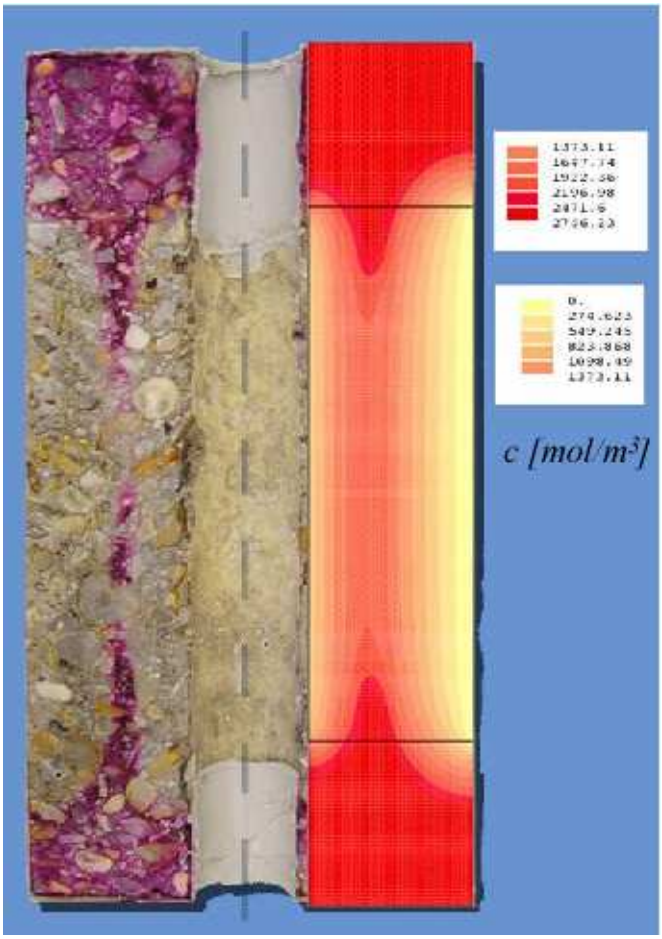


FIG. 3.27. *Profil de la concentration de calcium en solution après 163 jours de lixiviation d'une éprouvette creuse en béton. Comparaison essai-simulation*

3.4 Modélisation du couplage dégradation chimique - comportement élastique-anélastique-endommageable du béton

3.4.1 Introduction

Dans la section 3.2 nous avons présenté un modèle couplant le comportement chimique et mécanique endommageable appliqué à la pâte de ciment et au mortier. Les résultats expérimentaux montrent que le comportement du béton sain (non dégradé chimiquement) est presque élastique endommageable. L'évolution de la déformation anélastique est faible. En revanche dans le cas du béton lixivié, il y a un changement de comportement, les déformations anélastiques sont de plus en plus importantes notamment dans le cas où le béton est complètement lixivié.

Dans cette section nous décidons donc de modéliser le couplage chimie-mécanique du béton en tenant compte de ces effets. D'une part le comportement mécanique est décrit par un com-

portement élastique endommageable pour le matériau non lixivié (matériau sain) d'autre part, le comportement du matériau complètement lixivié est présenté par un modèle couplé élastique-anélastique-endommageable.

3.4.2 Choix de l'énergie du potentiel de dissipation

La fonction de l'énergie libre ψ_{mech} est choisie fonction de la déformation anélastique :

$$\psi_{\text{mech}}(\boldsymbol{\epsilon}, \boldsymbol{\epsilon}_{an}, \beta, \mathbf{grad}\beta, c) = \frac{1}{2}\beta(\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{an}) : \mathbf{C}(c) : (\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{an}) + \frac{1}{2}k(\mathbf{grad}\beta)^2, \tag{3.88}$$

Comme indiqué dans la section 3.2, le tenseur élastique $\mathbf{C}(c)$ peut être représenté sous la forme :

$$\mathbf{C}(c) = E_b(c).\mathbf{C}, \tag{3.89}$$

où $\mathbf{C}$ est un tenseur constant d'ordre 4. La fonction du module d'Young $E_b(c)$ est définie comme suit (voir figure 3.28) :

$$E_b(c) = \beta_c(c)E_{0b} \qquad \text{avec} \qquad \beta_c(c) = \frac{E(c)}{E_{0c}}, \tag{3.90}$$

où $E(c)$ est le module d'Young de la pâte de ciment en fonction de la concentration en calcium c (voir section 3.2). E_{0b} et E_{0c} sont respectivement le module d'Young du béton et de la pâte de ciment à l'état non dégradé, $\beta_c(c)$ est l'endommagement chimique dépendant de la concentration en calcium en solution.

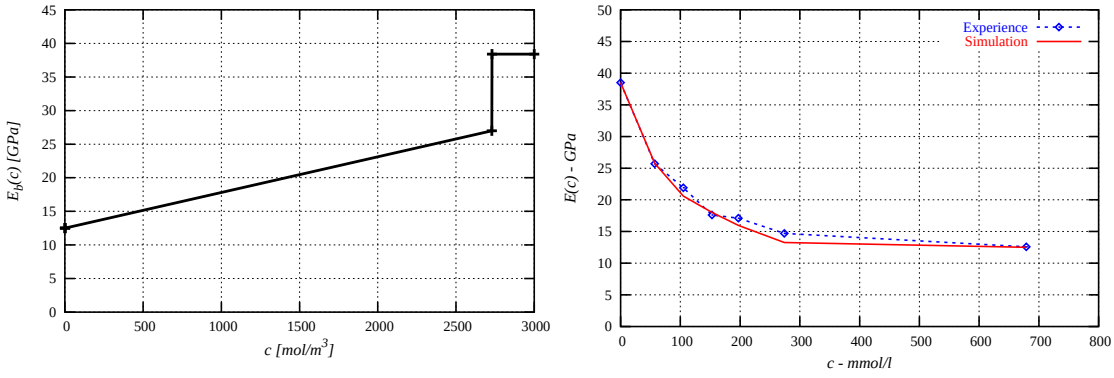


FIG. *3.28. Module d'Young du béton en fonction de la concentration de calcium en solution (gauche) et comparaison avec les résultats expérimentaux (droit).*

Pour le potentiel de dissipation Φ, on choisit la forme 3.91. Il dépend non seulement de la vitesse de l'endommagement mais aussi de la concentration en calcium en solution c :

$$\Phi(\dot{\beta}, c) = -\dot{\beta}[W(c) + \frac{1}{2}(\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{an}) : \mathbf{C}(c) : (\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{an}) + f(\beta, \beta_c)\boldsymbol{\epsilon} : \boldsymbol{\sigma} - g(\beta, \beta_c)S(\boldsymbol{\epsilon}, c)] + I_{-}(\dot{\beta}), \tag{3.91}$$

où $W(c)$ définit le seuil initial d'endommagement et qui dépend aussi de la concentration en calcium c. Sa dimension est une densité volumique d'énergie. Les deux fonctions $f(\beta, \beta_c)$ et $g(\beta, \beta_c)$ sont deux fonctions scalaires qui dépendent des endommagements chimique et mécanique. Le choix de ces fonctions n'est pas unique, il dépend du comportement du matériau et de l'évolution de la déformation anélastique. $S(\boldsymbol{\epsilon})$ est la source d'endommagement qui dépend du mécanisme gouvernant l'endommagement du matériau. La fonction $I_-(\dot{\beta})$ est la fonction indicatrice de l'intervalle $]-\infty, 0]$ défini dans la section 3.2

3.4.3 Equations du modèle

Avec ces choix, l'inégalité de Claussius - Duhem s'écrit sous la forme :

$$\begin{array}{rcccl} \mathcal{D} = \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_e & + & B\dot{\beta} & + & \mathbf{H}.\mathbf{grad}\dot{\beta} \\ + \ \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_{an} & + & \mu\dot{c} & - & \mathbf{q}.\mathbf{grad}\mu \quad -\dot{\psi} \geq 0, \end{array} \tag{3.92}$$

où $\dot{\boldsymbol{\epsilon}}_e$, $\dot{\boldsymbol{\epsilon}}_{an}$ sont respectivement la vitesse de déformation élastique et la vitesse de déformation anélastique.

En remplaçant l'énergie libre (3.88) et le potentiel (3.91) dans l'inégalité de Clausisus Duhem (3.92) on obtient :

$$\boldsymbol{\sigma} = \beta \mathbf{C}(c) : (\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{an}), \tag{3.93}$$

$$\mathbf{H} = k\mathbf{grad}\beta, \tag{3.94}$$

$$\left[B - \frac{1}{2}(\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{an}) : \mathbf{C}(c) : (\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{an}) \right] \dot{\beta} + \boldsymbol{\sigma} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}}_{an} = \frac{\partial \Phi}{\partial \dot{\beta}}. \tag{3.95}$$

On suppose que l'évolution de la déformation anélastique dépend de la vitesse d'endommagement mécanique. Avec cette hypothèse, on peut postuler une évolution de la déformation anélastique sous la forme :

$$\dot{\boldsymbol{\epsilon}}_{an} = -\dot{\beta} f(\beta, \beta_c) \boldsymbol{\epsilon}. \tag{3.96}$$

En reportant l'expression de la vitesse de la déformation anélastique (3.96) et le potentiel (3.91) dans l'expression (3.95) on obtient :

$$B \in g(\beta, \beta_c) S(\boldsymbol{\epsilon}) - W(c) + \partial I_-(\dot{\beta}). \tag{3.97}$$

Ensuite, on remplace les expressions (3.93),(3.94) et (3.97) dans l'équation d'équilibre (3.3) (voir section 3.2), on obtient les équations de la partie mécanique du problème :

$$\begin{cases} \mathrm{div}[\beta \mathbf{C}(c) : [\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{an})] + \mathbf{f} = \mathbf{0} & \text{dans } \Omega, \\ \boldsymbol{\sigma}\mathbf{n} = \mathbf{T} & \text{sur } \partial\Omega, \end{cases} \tag{3.98}$$

$$\begin{cases} -k\Delta\beta + g(\beta,\beta_c)S(\boldsymbol{\epsilon}) + \partial I_-(\dot{\beta}) \ni W(c) & \text{dans } \Omega, \\ k\mathbf{grad}\beta.\mathbf{n} = 0 & \text{sur } \partial\Omega, \end{cases} \tag{3.99}$$

où Δ désigne l'opérateur Laplacien.

En résumé :

Nous avons obtenu trois familles d'équations globales et un système d'équations local. La description du comportement chimique est présentée par l'équation de diffusion du calcium dans le béton (voir section 3.3) :

$$f_m \frac{\partial \tilde{S}(c)}{\partial t} - \text{div}\left[\tilde{D}(c)\tau\mathbf{grad}c\right] = 0 \qquad \text{dans} \quad \Omega. \tag{3.100}$$

L'équation mécanique est :

$$\begin{cases} \text{div}[\beta\mathbf{C}(c) : [\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{an})] + \mathbf{f} = \mathbf{0} & \text{dans } \Omega, \\ \boldsymbol{\sigma}\mathbf{n} = \mathbf{T} & \text{sur } \partial\Omega, \end{cases} \tag{3.101}$$

et l'évolution de l'endommagement est :

$$\begin{cases} -k\Delta\beta + g(\beta,\beta_c)S(\boldsymbol{\epsilon}) + \partial I_-(\dot{\beta}) \ni W(c) & \text{dans } \Omega, \\ k\mathbf{grad}\beta.\mathbf{n} = 0 & \text{sur } \partial\Omega, \end{cases} \tag{3.102}$$

En outre, la loi d'évolution de la déformation anélastique est assurée localement par :

$$\dot{\boldsymbol{\epsilon}}_{an} = -\dot{\beta} f(\beta,\beta_c)\boldsymbol{\epsilon} \tag{3.103}$$

Dans notre travail, les fonctions $g(\beta,\beta_c)$ et $f(\beta,\beta_c)$ sont choisies comme suit :

$$f(\beta,\beta_c) = a(\beta_c)\exp\left(-2\beta_c\right)\sqrt{1-\beta^2\beta_c} \tag{3.104}$$

$$g(\beta,\beta_c) = \beta^{(n\beta+b-\beta_c)} \tag{3.105}$$

où $a(\beta_c)$ est un paramètre qui contrôle la vitesse d'évolution de la déformation anélastique. Il dépend de l'état dégradé du matériau : $a(\beta_c) = 0$ si le matériau est sain ($\beta_c = 1$) et $a(\beta_c) \neq 0$ si le matériau est dégradé ($\beta_c < 1$). Le nombre n est un paramètre du matériau qui contrôle le comportement du matériau dans la phase adoucissante. Le paramètre b permet de contrôler la contrainte asymptotique dans le cas du matériau complètement dégradé.

3.4.4 Formulation variationnelle et algorithme de résolution

Formulation variationnelle

Le problème se résout en deux étapes. La première étape consiste à résoudre le problème (3.100). La deuxième étape a pour but de résoudre le problème mécanique en utilisant le champ de

concentration en calcium en solution c trouvé dans la première étape. La formulation variationnelle et la résolution numérique du problème de lixiviation du béton sont présentées dans la section 3.3. Dans cette section nous présentons la discrétisation de la partie mécanique en tenant compte de l'évolution de l'endommagement et des déformations anélastiques.

Les formes variationnelles du systèmes (3.101) et (3.102) peuvent s'écrire (voir aussi section 3.2.3) :

$$R(\boldsymbol{\epsilon}, \boldsymbol{\epsilon}_{an}, \beta, \delta\beta) = \int_\Omega \nabla^{\mathrm{s}}(\delta\mathbf{u}) : \beta\mathbf{C}(c) : (\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_{an}) \ \mathrm{d}\Omega - \int_\Omega \mathbf{f}.\delta\mathbf{u}\mathrm{d}\Omega - \int_{\partial\Omega} \mathbf{F}.\delta\mathbf{u} = 0, \tag{3.106}$$

$$\begin{cases} r(\beta, \mathbf{u}, \delta\beta) = \displaystyle\int_\Omega \mathbf{grad}\delta\beta.k\mathbf{grad}\beta \ \mathrm{d}\Omega \ + \int_\Omega \delta\beta \ S(\boldsymbol{\epsilon})g(\beta, \beta_c) \ \mathrm{d}\Omega - \int_\Omega \delta\beta \ W(c) \ \mathrm{d}\Omega = 0, \\ \qquad \text{avec } \dot{\beta}(\mathbf{x}, t) \leq 0, \quad \forall \mathbf{x} \in \Omega, \forall t, \end{cases} \tag{3.107}$$

Le couplage (3.106) et (3.107) est résolu incrémentalement en tenant compte de l'évolution locale suivante :

$$\begin{cases} \dot{\boldsymbol{\epsilon}} = \nabla^s(\dot{\mathbf{u}}) \\ \dot{\boldsymbol{\epsilon}_{an}} = -\dot{\beta} f(\beta, \beta_c)\boldsymbol{\epsilon} \end{cases} \tag{3.108}$$

Linéarisation et résolution numérique

Le problème couplé (3.106)-(3.108) étant non linéaire, on adopte donc un algorithme de résolution itératif basé sur la méthode de Newton. La linéarisation de l'équation (3.106) est donnée par :

$$\begin{aligned} DR(\mathbf{u}^i_{n+1}, \delta\mathbf{u}, \beta^i_{n+1}) &= \int_\Omega \nabla^{\mathrm{s}}(\delta\mathbf{u}) : \beta^i_{n+1}\mathbf{C}(c) : \nabla^s(\Delta\mathbf{u}^i_{n+1})\mathrm{d}\Omega \\ + \int_\Omega \left[\nabla^{\mathrm{s}}(\delta\mathbf{u}) : \mathbf{C}(c) : \nabla^s(\mathbf{u}^i_{n+1}) + \nabla^{\mathrm{s}}(\delta\mathbf{u}) : \beta^i_{n+1}\mathbf{C}(c) : f^i_{n+1}(\beta, \beta_c)\nabla^s(\mathbf{u}^i_{n+1})\right] \Delta\beta^i_{n+1}\mathrm{d}\Omega \\ &= -R(\mathbf{u}^i_{n+1}, \delta\mathbf{u}, \beta^i_{n+1}). \end{aligned} \tag{3.109}$$

D'autre part, la linéarisation de l'équation (3.106) utilise le Lagrangien augmenté pour traiter la condition $(3.106)_2$ (voir la section 3.2.3) :

$$\begin{aligned} Dr(\mathbf{u}^i_{n+1}, \delta\beta, \beta^i_{n+1}) &= \int_\Omega \mathbf{grad}\delta\beta.k\mathbf{grad}\Delta\beta^i_{n+1} \ \mathrm{d}\Omega \\ &+ \int_\Omega \delta\beta \ S(\boldsymbol{\epsilon}^i_{n+1})f'^i_{n+1}(\beta, \beta_c)\Delta\beta^i_{n+1} \ \mathrm{d}\Omega \\ &+ \int_\Omega \delta\beta \ H[\eta^i_{n+1} + \in (\beta^i_{n+1} - r)] \in \Delta\beta^i_{n+1} \ \mathrm{d}\Omega \\ + \int_\Omega \delta\beta \ \frac{\partial S(\boldsymbol{\epsilon}^i_{n+1})}{\partial\boldsymbol{\epsilon}} f^i_{n+1}(\beta, \beta_c)\nabla^s(\Delta\mathbf{u})^i_{n+1} \ \mathrm{d}\Omega &= r(\mathbf{u}^i_{n+1}, \delta\beta, \beta^i_{n+1}) \end{aligned} \tag{3.110}$$

Enfin localement, l'incrémentation des déformations anélastiques est donnée par :

$$\boldsymbol{\epsilon}_{ann+1} = \boldsymbol{\epsilon}_{ann} - (\beta_{n+1} - \beta_n)f_n(\beta, \beta_c)\boldsymbol{\epsilon}_n. \tag{3.111}$$

3.4.5 Validation numérique

Pour la validation, nous simulons des tests de compression sur des éprouvettes saines, partiellement et complètement lixiviés. Les simulations sont effectuées sur les éprouvettes en béton dont la dimension est de $\phi 110 \times 220\ mm$ avec un trou de diamètre de $\phi 27\ mm$. D'abord, les simulations de lixiviation du béton sont réalisées pour caractériser l'état dégradé chimique à chaque échéance (voir section 3.3). Ensuite, les champs de concentration en calcium en solution trouvés sont insérés dans le modèle couplé pour déterminer le comportement mécanique résiduel du béton.

On commence par l'identification des paramètres du modèle grâce aux essais de compression réalisés sur les éprouvettes en béton non lixivié (témoin) et sur les éprouvettes en béton complètement dégradées. Après avoir déterminé les paramètres du matériau, on effectue des calculs pour les échéances intermédiaires.

Les caractéristiques mécaniques du matériau sont les suivantes : le module d'Young, $E_b(c) = E_{0b}\beta_c$ avec $E_{0b} = 38400MPa$ est un module d'Young moyen obtenu par les essais de compression simple sur le matériau sain. Le coefficient de Poisson est pris égal à 0.2. En ce qui concerne les caractéristiques d'endommagement, l'évolution du seuil d'endommagent est fonction de la concentration en calcium en solution : $W(c) = W_0.\beta_c$ avec le seuil W_0 égal à $4.510^{-3}\ MPa$. Le facteur gradient d'endommagement k est pris égal à 0.1 MPa/mm^2.Pour le matériau non dégradé, le paramètre n est pris égal à 5 et le paramètre b est pris égal à 2. Dans ce cas, nous considérons qu'il n'y a pas de déformation anélastique. Le paramètre $a(\beta_c)$ est donc choisi égal à zéro. Pour le matériau complètement dégradé, n et b sont respectivement pris égal à 5 et 2.4. Dans ce cas, il existe des déformations anélastiques, donc nous avons pris $a(\beta_c)$ égal à 3.

Nous avons réalisé des simulations des essais de compression à différentes échéances de lixiviation (à 0, 57, 105, 153, 197, 274jours et l'état complètement dégradé correspond à 679 jours). Les figures 3.29 et3.30 présentent les courbes moyennes "contrainte déformation" aux différents états de lixiviation. En observant ces résultats, on montre que sous l'influence de la lixiviation du béton, les caractéristiques mécaniques du béton diminuent : le module d'Young ainsi que la résistance à la compression. En outre, le comportement du béton devient plus en plus ductile quand il est plus en plus lixivié.

La figure 3.31 illustre l'état d'endommagement dans l'éprouvette. On trouve que cet endommagement se développe plus rapidement dans noyau de l'éprouvette (zone saine) qu'à la zone périphérique (zone dégradée).

Les figures 3.29 et 3.30 présentent les courbes contrainte - moyenne déformation moyenne du béton à différentes échéances de dégradation obtenues par la simulation et par l'expérience. La comparaison entre les deux résultats montrent un bon accord.

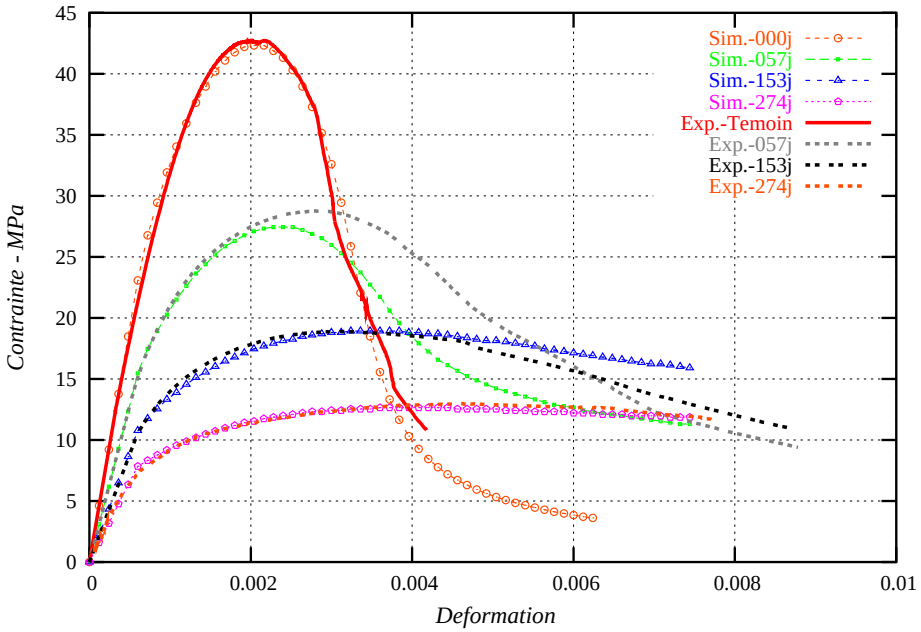


FIG. 3.29. *Courbes contrainte moyenne - déformation moyenne à différentes échéances de dégradation. Comparaison entre simulation et expérience.*

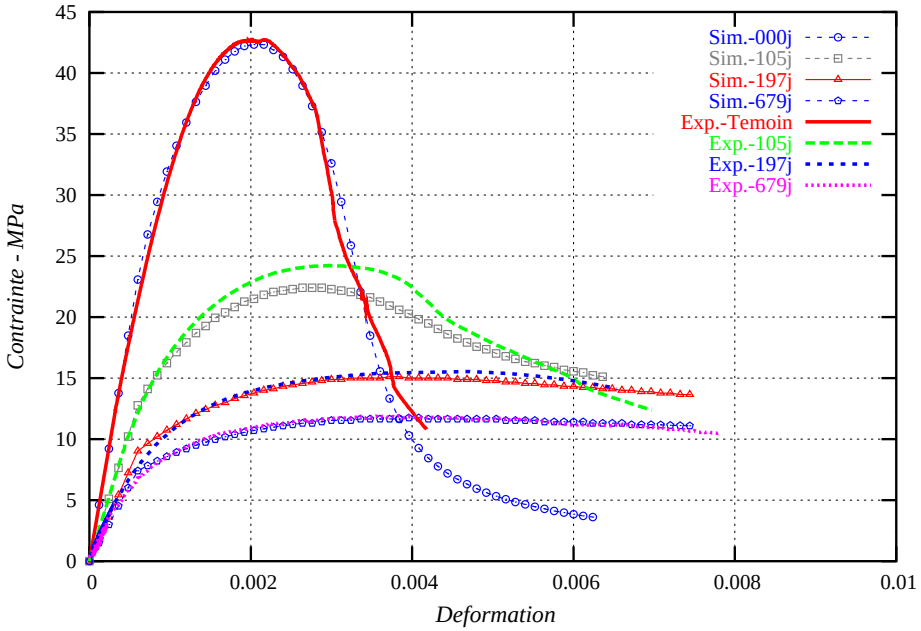


FIG. 3.30. *Courbes contrainte moyenne - déformation moyenne à différentes échéances de dégradation. Comparaison entre simulation et expérience.*

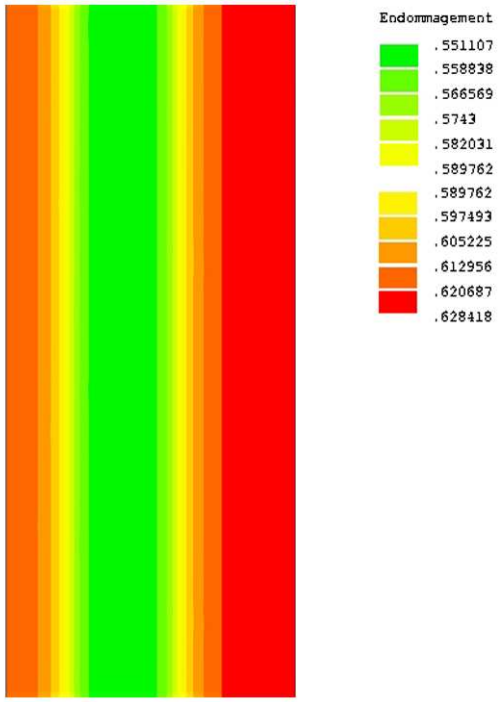


FIG. *3.31. Profil de l'endommagement de l'éprouvette après 57 jours de dégradation au niveau du pic de contrainte.*

3.4.6 Conclusion

Nous avons présenté un modèle couplé dégradation mécanique - comportement mécanique en compression du béton. Ce modèle permet de prévoir le comportement du béton à différents états dégradés. Il décrit non seulement les diminutions du module d'Young et de la résistance mais aussi l'évolution des déformations anélastiques au fur et à mesure que le béton se dégrade. Ce modèle permet de bien simuler le béton partiel dégradé. Toutefois, ce modèle ne peut pas décrire le comportement élastoplastique lorsque le béton complètement dégradé. Notamment ce modèle ne peut pas rendre compte du comportement du béton dégradé lors de chargements cycliques (voir figure 3.32) .

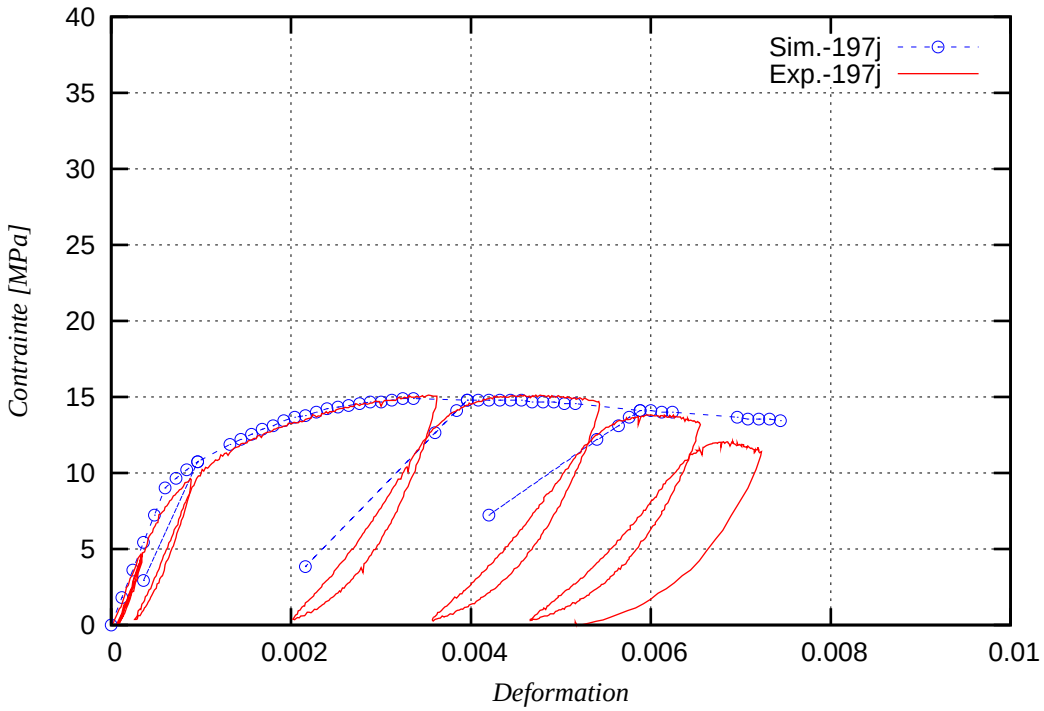


FIG. *3.32. Courbes contrainte moyenne - déformation moyenne du béton après 197 jours de dégradation sous chagement cyclique. Comparaison entre simulation et expérience.*

3.5 Un modèle élastoplastique endommageable couplé avec la lixiviation du béton

Comme nous l'avons présenté dans la section 3.4, les déformations permanentes sont de plus en plus importantes lorsque le béton est plus en plus lixivié. Dans cette section nous présentons donc, un modèle de couplé chimie - mécanique du béton dans le quel le comportement est décrit d'une part par un comportement élastique endommageable pour le cas du béton sain, d'autre part, par un modèle élastoplastique avec écrouissage isotrope pour le béton lixivié.

3.5.1 Equations du modèle

3.5.1.1 Equations globales

On effectue les mêmes étapes qu'aux sections 3.2, 3.3 et 3.4. On obtient trois familles d'équations globales qui permettent de décrire le couplage de chimie-mécanique du béton.

L'équation de diffusion est :

$$f_m \frac{\partial \tilde{S}(c)}{\partial t} - \text{div}\left[\tilde{D}(c)\tau \mathbf{grad} c\right] = 0 \qquad \text{dans} \quad \Omega, \tag{3.112}$$

l'équation mécanique est :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\sigma} = \beta \mathbf{C}(c) : [\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_p)] & \text{dans } \Omega, \\ \text{div}[\beta \mathbf{C}(c) : [\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}_p)] + \mathbf{f} = \mathbf{0} & \text{dans } \Omega, \\ \boldsymbol{\sigma}\mathbf{n} = \mathbf{T} & \text{sur } \partial\Omega, \end{cases} \tag{3.113}$$

où $\boldsymbol{\epsilon}_p$ désigne le tenseur de déformation plastique et l'évolution de l'endommagement est :

$$\begin{cases} -k\Delta\beta + g(\beta, \beta_c)S(\boldsymbol{\epsilon}) + \partial I_-(\dot{\beta}) \ni W(c) & \text{dans } \Omega, \\ k\mathbf{grad}\beta.\mathbf{n} = 0 & \text{sur } \partial\Omega. \end{cases} \tag{3.114}$$

3.5.1.2 Critère et loi d'écoulement de la plasticité

On utilise le modèle de plasticité avec écrouissage isotrope [Simo et Hughes, 1998] en utilisant un critère de type Drucker-Prager sous la forme :

$$\begin{aligned} f(\boldsymbol{\sigma}, q) &= \|\boldsymbol{\sigma}^d\| + \sqrt{\tfrac{2}{3}}\theta p + \sqrt{\tfrac{2}{3}} q(\alpha) \\ \text{avec } q(\alpha) &= -\left[-M(c)\alpha + \sigma_y(c) + (\sigma_\infty(c) - \sigma_y(c))\left(1 - e^{-\delta(c)\alpha}\right)\right], \end{aligned} \tag{3.115}$$

où σ^d et p sont respectivement le tenseur de contrainte déviatorique et la contrainte hydrostatique, définis comme suit :

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\sigma}^d &= \boldsymbol{\sigma} - \tfrac{1}{3}\text{trac}(\boldsymbol{\sigma})I, \\ p &= \tfrac{1}{3}\text{trac}(\boldsymbol{\sigma}). \end{aligned} \tag{3.116}$$

Le paramètre $\theta = \tan\psi$ est le coefficient de frottement. Dans le cas de $\theta = 0$ cet critère devient celui de Von-Mises.

Dans l'expression $(3.115)_2$, $q(\alpha)$ décrit la loi d'évolution de l'écrouissage isotrope. Il dépend de l'état de dégradation chimique du matériau. Les contraintes $\sigma_y(c)$ et $\sigma_\infty(c)$ correspondent respectivement aux seuils élastique initial et à l'infini. Elles sont fonction de la concentration en calcium c. La variable interne α est la déformation plastique équivalente. $M(c)$ est le module d'écrouissage linéaire. Et $\delta(c)$ est un paramètre d'écrouissage isotrope du matériau. Ils sont également fonction de la concentration en calcium c.

On choisit un écoulement plastique associé :

$$\begin{cases} \dot{\boldsymbol{\epsilon}_p} = \dot{\gamma}\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{\sigma}} \\ \dot{\alpha} = \dot{\gamma}\frac{\partial f}{\partial q} \\ \text{avec } f \leq 0; \quad \dot{\gamma} \geq 0; \quad \dot{\gamma} f = 0, \end{cases} \tag{3.117}$$

où $\dot{\gamma}$ est le multiplicateur plastique défini par la condition de charge-décharge $(3.117)_3$.

1. Détermination de la contrainte élastique testée :

$$\begin{cases} \Delta\mathbf{e}_{n+1} = \boldsymbol{\epsilon}_{n+1} - \frac{1}{3}\mathrm{tr}(\boldsymbol{\epsilon}_{n+1})I \\ \Delta\mathbf{e}^p_n = \boldsymbol{\epsilon}^p_n - \frac{1}{3}\mathrm{tr}(\boldsymbol{\epsilon}_n)I \\ \boldsymbol{\sigma}^{dT}_{n+1} = 2\mu(\mathbf{e}_{n+1} - \mathbf{e}^p_n) \\ p^T_{n+1} = K(\boldsymbol{\epsilon}_{n+1} : I - \boldsymbol{\epsilon}^p_{n+1} : I) \end{cases}$$

2. Vérification du critère

$$f^T_{n+1} = \|\boldsymbol{\sigma}^{dT}_{n+1}\| + \sqrt{\tfrac{2}{3}}\theta p^T_{n+1} + q(\alpha_n)$$

Si $\|f^T_{n+1}\| < Tol$ **Alors**

$$(.)_{n+1} = (.)^T_{n+1}$$

Sortie

3. Calcul de γ_{n+1} à partir du tableau 3.4 et $\bar{\mathbf{n}}_{n+1}$

$$\bar{\mathbf{n}}_{n+1} = \frac{\boldsymbol{\sigma}^{dT}}{\|\boldsymbol{\sigma}^{dT}\|}$$

$$\alpha_{n+1} = \alpha_n + \sqrt{\tfrac{2}{3}}\gamma_{n+1}$$

4. Mise à jours des variables plastiques et de la contrainte :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\epsilon}^p_{n+1} = \boldsymbol{\epsilon}^p_n + \gamma_{n+1}\left[\bar{\mathbf{n}} + \frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\theta I\right]_{n+1}; \\ \boldsymbol{\sigma}_{n+1} = (p^T_{n+1} - K\gamma_{n+1}\sqrt{\frac{2}{3}}\theta I) \\ \qquad\qquad +\boldsymbol{\sigma}^{dT}_{n+1} + 2\mu\gamma_{n+1}\bar{\mathbf{n}}_{n+1}. \end{cases}$$

5. Détermination du module tangente algorithmique

TAB. *3.3. Algorithme de return mapping radial.*

3.5.2 Algorithme de résolution

ù Le modèle est résolu aux niveaux global et local. Le problème de la plasticité est résolu localement en utilisant un algorithme radial [Simo et Hughes, 1998]. Cet algorithme est effectué en deux étapes. La première étape consiste à calculer itérativement le multiplicateur plastique à partir des conditions de consistance $(3.117)_3$. Le tableau 3.4 présente cet algorithme. La seconde étape consiste à déterminer les variables internes en résolvant le problème local $(3.117)_1$ et $(3.117)_2$ avec le multiplicateur plastique trouvé dans la première étape. L'algorithme est présenté dans le tableau 3.3.

3.5.3 Validation numérique

Nous simulons le même essai que celui présenté que dans la section 3.4.

Pour le béton non dégradé au comportement élastique endommageable, on prend les mêmes paramètres mécaniques et d'endommagement que ceux présentés dans la section 3.4. Le module

1. Initialisation :

On pose $\begin{cases} \gamma_{n+1}^{(0)} = 0 \\ \alpha_{n+1}^{(0)} = 0 \end{cases}$

2. Résolution du problème $f(\boldsymbol{\sigma}, q) = 0$

Faire jusqu'à $\|f(\gamma_{n+1}^k)\| < Tol$

$k \longleftarrow k+1$

2.1 Détermination des itérations :

Calcul : $f(\gamma_{n+1}^k)$ et $df(\gamma_{n+1}^k)$

$$\Delta\gamma_{n+1}^k = -\frac{df(\gamma_{n+1}^k)}{f(\gamma_{n+1}^k)}$$

2.2 Mise à jour des variables :

$$\alpha_{n+1}^{k+1} = \alpha_{n+1}^k \sqrt{\tfrac{2}{3}} \Delta\gamma_{n+1}^k$$

TAB. *3.4. Détermination du multiplicateur plastique.*

d'Young est $E_b(c) = E_{0b}\beta_c$ avec $E_{0b} = 38400MPa$. Le coefficient de Poisson est pris égal à 0.2. En ce qui concerne les caractéristiques d'endommagement, l'évolution du seuil d'endommagent est fonction de la concentration en calcium c : $W(c) = W_0.\beta_c$ avec le seuil W_0 égal à 4.510^{-3} MPa. Le facteur gradient d'endommagement k est pris égal à 0.1 MPa/mm^2. Le paramètre n est pris égal à 5.

Pour le béton dégradé au comportement élastoplastique, le seuil élastique initial est défini sous la forme :

$$\sigma_y(c) = \beta_c.\sigma_0 \tag{3.118}$$

où σ_0 est le seuil élastique initial du béton sain pris égal à $18MPa$.

Le seuil plastique à l'infini $\sigma_\infty(c)$ suit l'évolution de la résistance en compression en fonction de la concentration en calcium c. L'évolution du seuil plastique $\sigma_\infty(c)$ est présentée sur la figure 3.33. Les points **s** et **d** correspondent respctivement à la résistance à la compression du béton sain et du béton complètement dégradé. Le point **p** correspond à la résistance après la dissolution de la portlandite. Il est déterminé par la formule suivante :

$$\sigma_p = \sigma_{max}\frac{(1-\phi_{sansporlandite})^3}{(1-\phi_0)^3} \tag{3.119}$$

où σ_{max} est la contrainte maximale en compression du béton à l'état sain. ϕ_0 et $\phi_{sansportlandite}$ sont les porosités du béton à l'état sain et après la dissolution de la portlandite. Ce type de relation a déjà été proposé par [Carde, 1996].

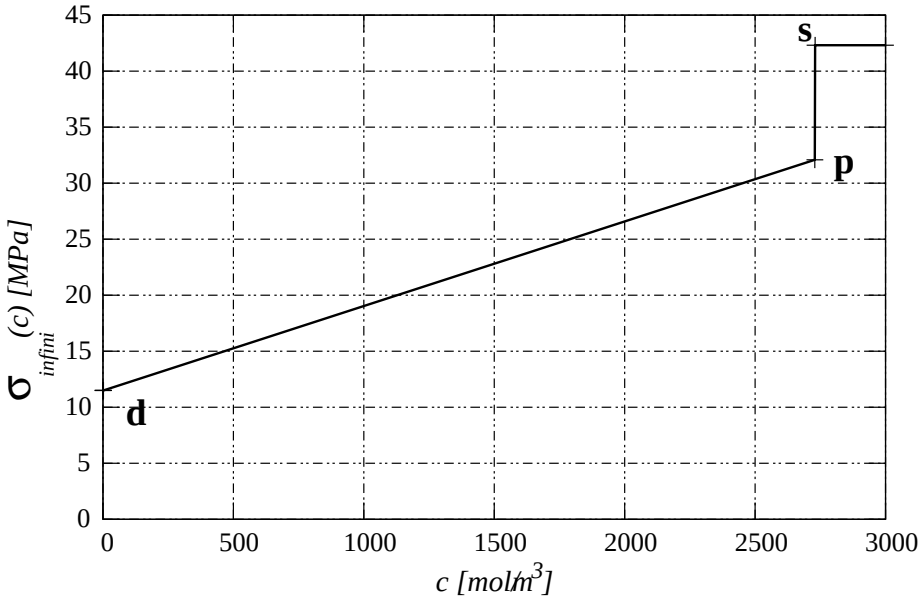


FIG. *3.33. Evolution du seuil plastique $\sigma_\infty(c)$ en fonction de la concentration en calcium c*

Le module d'écrouissage $M(c)$ et le degré de saturation d'écrouissage $\delta(c)$ sont choisis comme suit :

$$M(c) = M_0 \left[\frac{\sigma_\infty(c)}{\sigma_{max}}\right]^{xs} \tag{3.120}$$

$$\delta(c) = \delta_0 \frac{\sigma_\infty(c)}{\sigma_{max}} \tag{3.121}$$

la contrainte σ_{max} est prise égale à 42.5 MPa. M_0 et δ_0 sont respectivement égaux à 4250. et 11000.

La figure 3.34 illustre le profil de l'endommagement dans l'éprouvette après 57 jours de dégradation au pic de chargement. On voit que l'endommagement évolue rapidement dans la zone non dégradée. Cet effet provoque des déformations plastiques dans la zone dégradée aux alentours du noyau non dégradé.

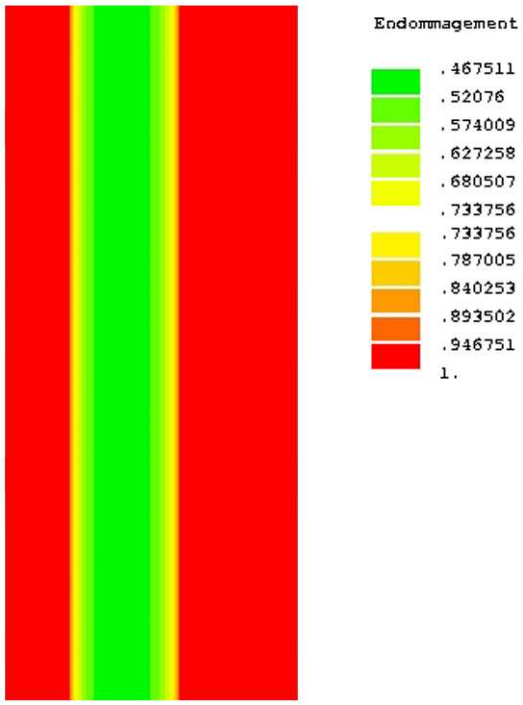


FIG. *3.34. Profil de l'endommagement de l'éprouvette creuse après 57 jours de dégradation au niveau du pic de contrainte.*

Les figures 3.35 et 3.36 présentent la comparaison entre les résultats numériques et les résultats expérimentaux à différentes échéances de dégradation chimique. On trouve une bonne cohérence entre les résultats numériques et expérimentaux.

Sur les figures 3.37 et 3.38, on présente les courbes contrainte déformation sous chargement cyclique obtenues par la simulation numérique et l'expérience. Cette comparaison montre un bon accord entre les deux résultats.

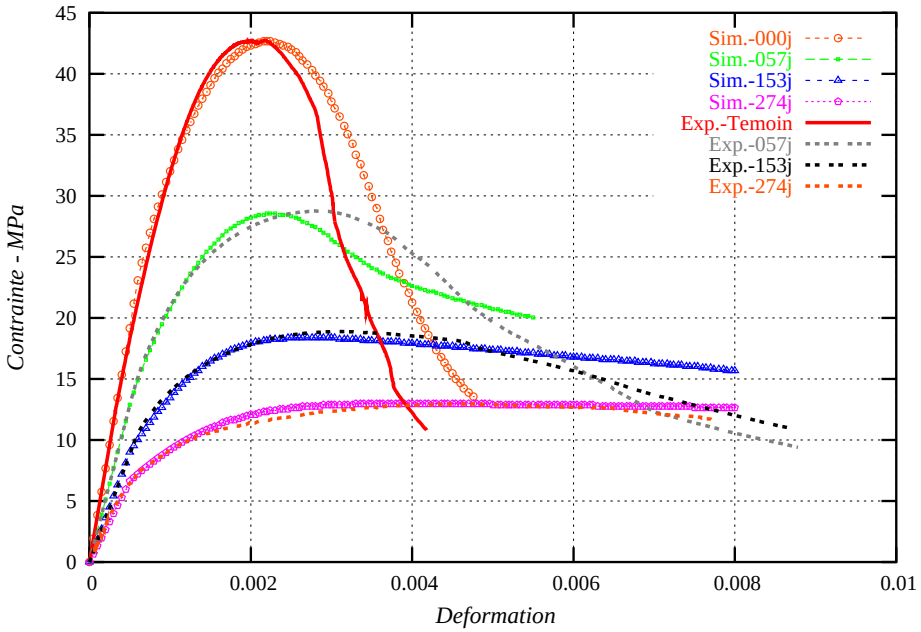


FIG. 3.35. *Courbe contrainte moyenne déformation moyenne à différentes échéances de dégradation. Comparaison entre simulation et expérience.*

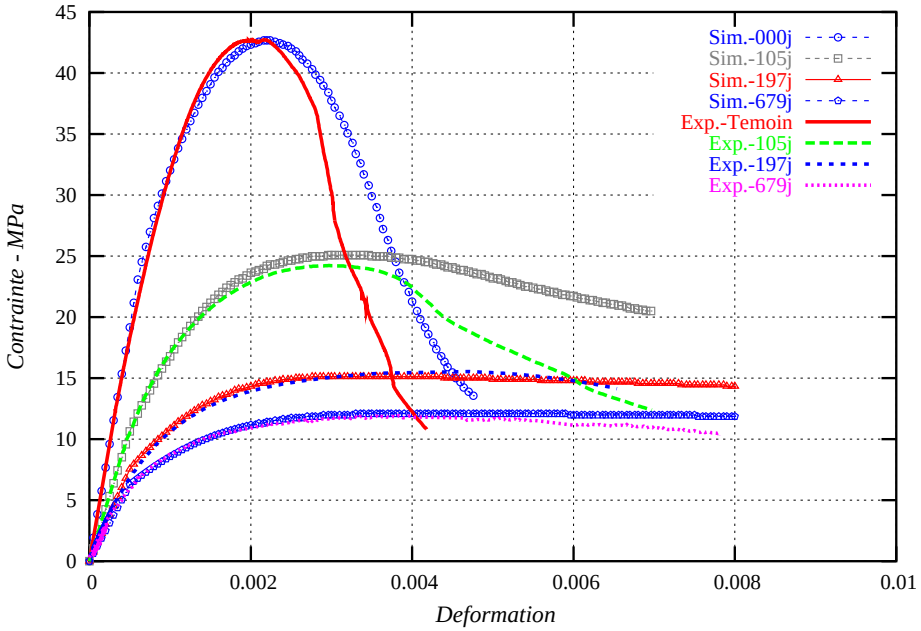


FIG. 3.36. *Courbe contrainte moyenne déformation moyenne à différentes échéances de dégradation. Comparaison entre simulation et expérience.*

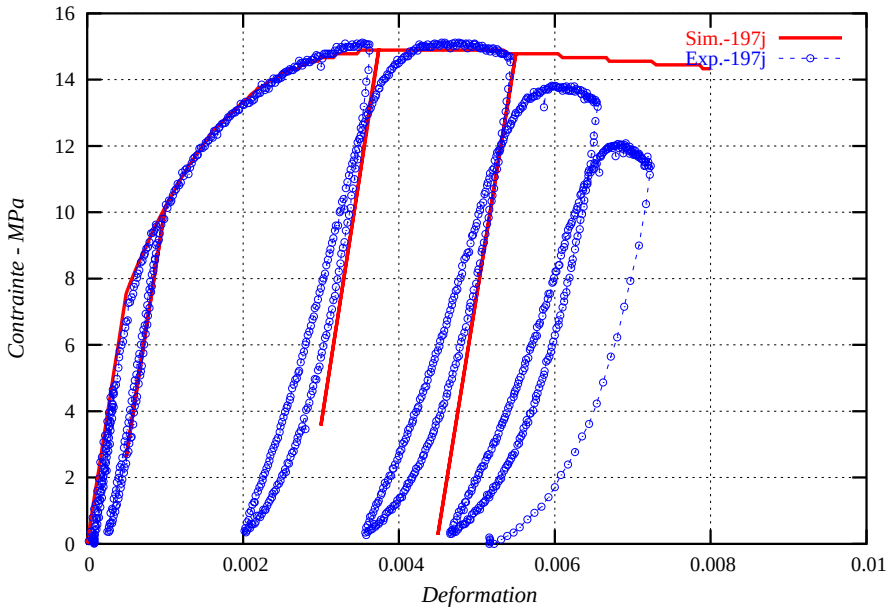


FIG. 3.37. *Courbe contrainte moyenne déformation moyenne du béton après 197 jours de dégradation sous chargement cyclique. Comparaison entre simulation et expérience.*

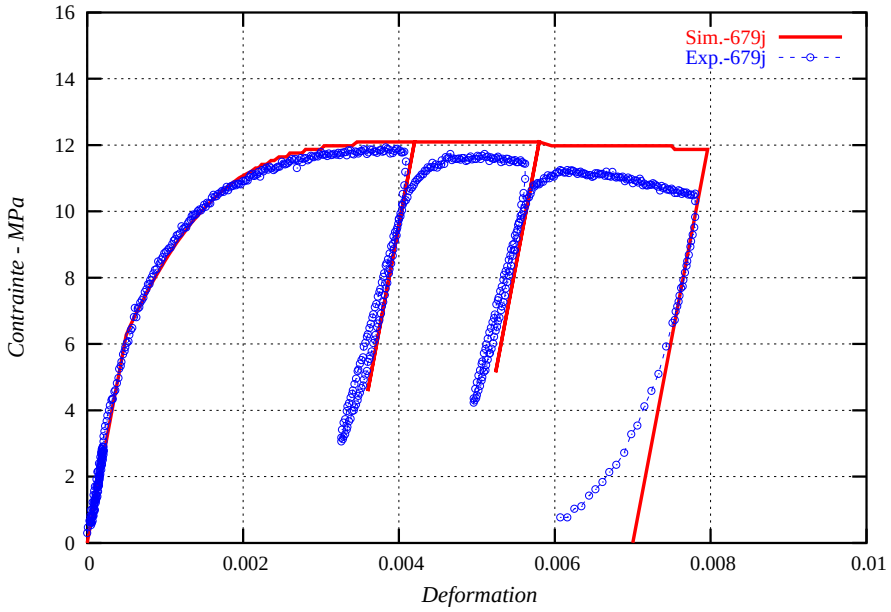


FIG. 3.38. *Courbe contrainte moyenne déformation moyenne du béton après 679 jours de dégradation (état complètement dégradé) sous chargement cyclique. Comparaison entre simulation et expérience.*

3.6 Conclusions de la troisième partie

Dans ce chapitre nous avons présenté la modélisation du couplage de la dégradation chimique avec le comportement mécaniques des matériaux cimentaires à différentes échelles. Des simulations de lixiviation et de couplage chimie-mécanique ont été effectuées et validées grâce aux résultats expérimentaux. Ainsi, à partir des résultats sur la pâte de ciment, on peut prévoir des états de dégradation chimique et mécanique du mortier puis du béton, en tenant compte l'influence des granulats grâce à une approche par homogénéisation. Nous avons testé différentes approches pour la loi de comportement des matériaux dégradés. Le modèle élastoplastique endommageable semble le plus adapté pour rendre compte du comportement des matériaux dégradés sous chargement cyclique de compression. Afin de compléter la modélisation du béton, nous avons développé aussi le comportement en traction (voir l'annexe B).

Chapitre 4

Exemple d'application

4.1 Problème

Il s'agit de prédire le comportement d'un tunnel de stockage de déchets radioactifs soumis à des sollicitations mécaniques et chimiques pendant une longue période. Le tunnel considéré est un cylindre (avec ou sans plate-forme), de diamètre excavé 12 m avec une épaisseur de la paroi en béton de 0.5 m. Le schéma de conception est présenté à la figure 4.1.

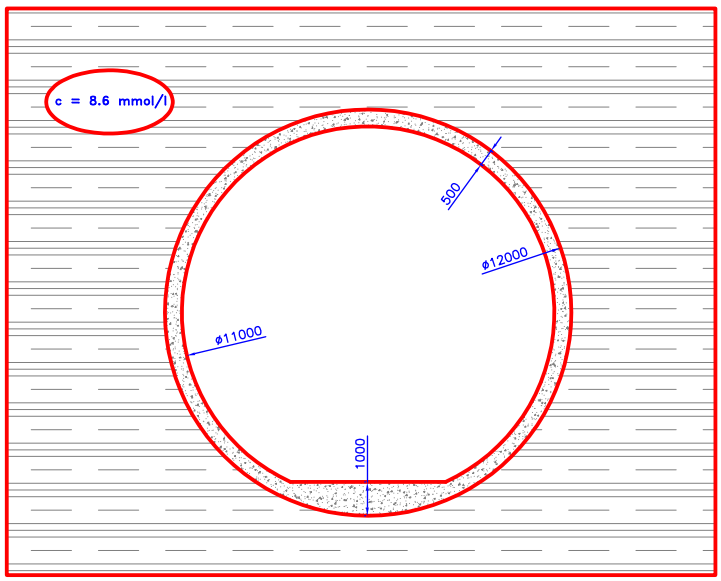


FIG. *4.1. Géométrie du tunnel.*

Sur sa surface extérieure, le revêtement est en contact avec l'eau de site. La concentration en calcium dans le liquide est de 8.6 $mmol/l$. Un chargement en pression de 2 MPa appliqué sur la

"surface extérieure du tunnel" est en fait appliqué sur la surface extérieure du revêtement. Ceci correspond à une estimation de la charge maximale que la formation hôte (l'argilite) peut appliquer sur le revêtement au bout de 1000 ans. En réalité, lors de la mise en place du revêtement (lorsque le béton est coulé en place), la charge appliquée par la formation hôte sur le revêtement est nulle. En première approche, il faut paramétrer la pression exercée par la roche sur le revêtement entre 0 et 2 MPa. Le calcul sera effectué pour une échéance de 1000 ans.

4.2 Résultats

4.2.1 Le tunnel avec plate-forme

En premier, on effectue un calcul de lixiviation pour déterminer l' épaisseur dégradée et le champ de concentration en calcium c dans le tunnel après 1000 ans de dégradation. Ce calcul est effectué avec le cas de la lixiviation simple. Les fonctions $s(c)$, $\tilde{D}(c)$ et $\phi(c)$ sont modifiées en conséquence (voir figures 4.2, 4.3 et 4.4). La condition limite est imposée à la surface extérieure du tunnel est une concentration en calcium c de 8.6 mol/m^3. La concentration en calcium dans la solution interstitielle à l'état initial est égale à 22 mol/m^3. Le béton utilisé est celui de la partie expérimentale de notre travail. Il se compose de 40% de granulat et de 60% de mortier. Donc, la fraction volumique du mortier dans le béton est de $f_m = 0.6$. Le coefficient de tortuosité τ est pris égal à 0.4.

Les figures 4.5 et 4.6 présentent le profil de la concentration en calcium dans la solution interstitielle dans le tunnel et sur une coupe de sa paroi après 1000 ans de dégradation. Le résultat montre que le tunnel est alors lixivié de 103 mm.

Le champ de concentration en calcium c est inséré dans le calcul mécanique pour déterminer les champs de contrainte et de déformation du tunnel. On utilise le modèle couplé élastique-anélastique-endommageable pour le simuler.

Le module d'Young $E(c)$ est donné par la courbe 4.7 et le coefficient de Poisson ν est égal à 0.2.

En ce qui concerne les caractéristiques de l'endommagement, l'évolution du seuil d'endommagement est fonction de la concentration en calcium en solution : $W(c) = W_0.\beta_c$ avec un seuil W_0 égal à 4.510^{-3} MPa. Le facteur gradient d'endommagement k est pris égal à 0.1 MPa/mm^2.

Le paramètre n est égal à 5. Le paramètre b est pris égal à 2 pour le béton non dégradé et à 2.4 pour le béton dégradé. $a(\beta_c)$ est égal à 3.0 pour le béton dégradé.

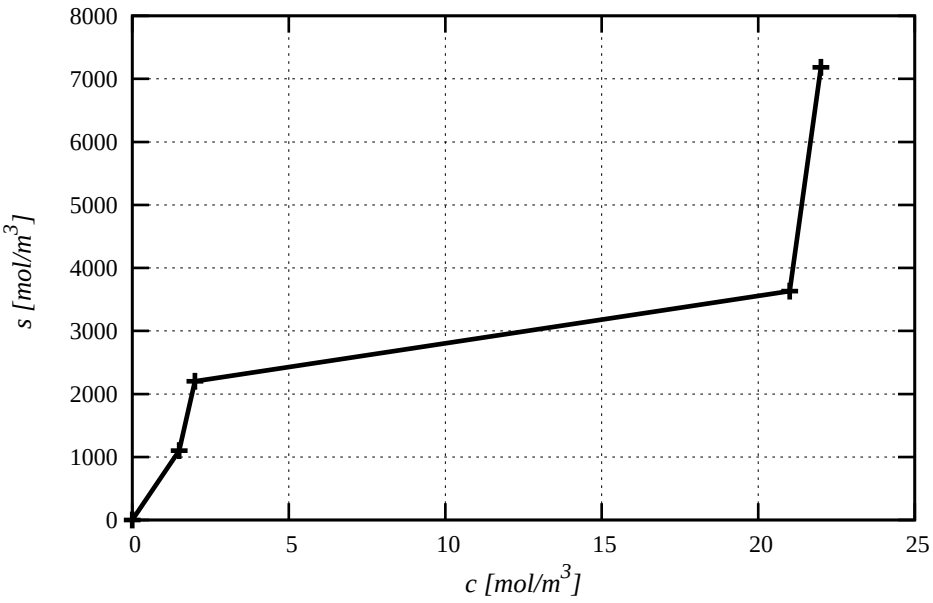


FIG. 4.2. *Relation entre la concentration en calcium dans la phase solide (s) et dans la solution (c) dans le cas de la lixiviation simple d'un mortier.*

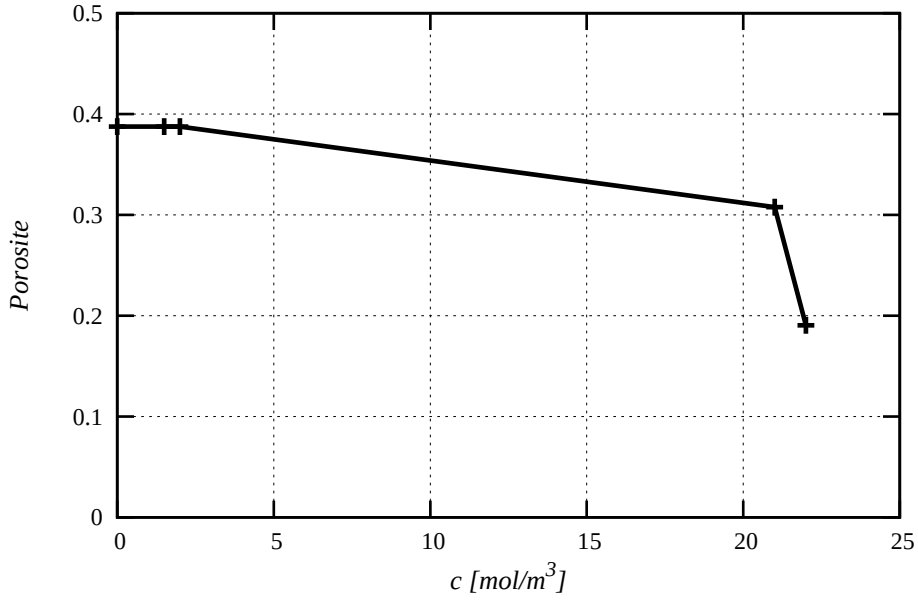


FIG. 4.3. *Porosité du mortier en fonction de la concentration en calcium dans la solution (c) dans le cas de la lixiviation simple.*

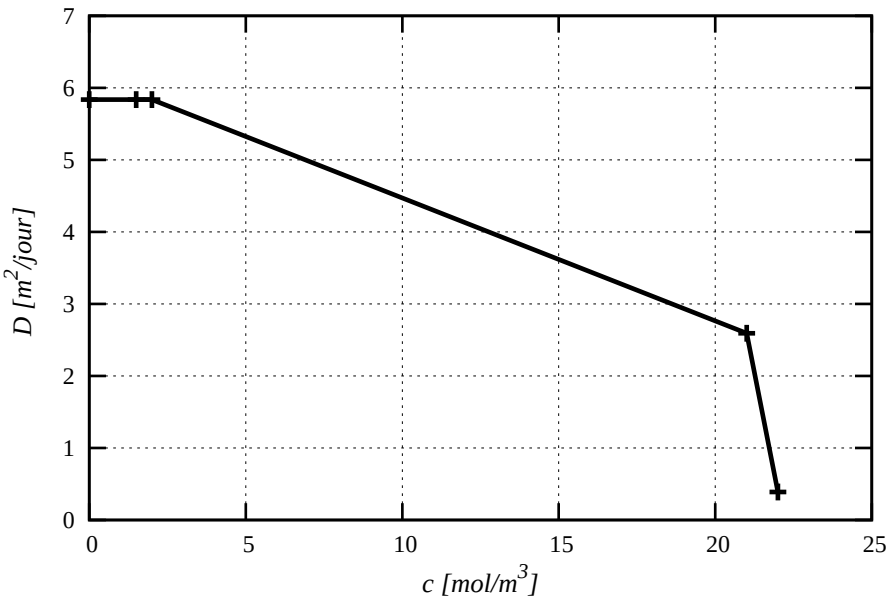


FIG. 4.4. *Coefficient de diffusion effectif du mortier en fonction de la concentration en calcium dans la solution (c) dans le cas de la lixiviation simple.*

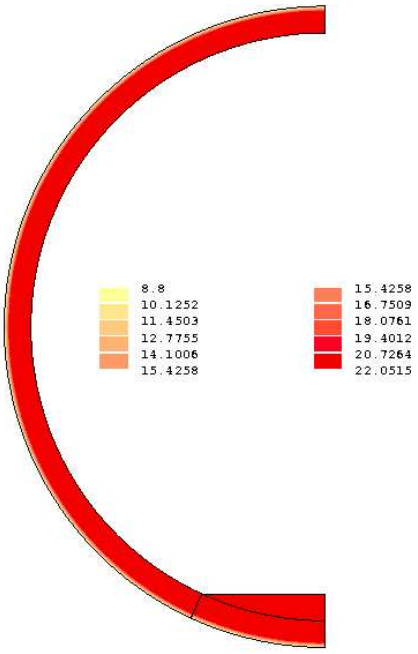


FIG. 4.5. *Profil de la concentration en calcium en solution dans le tunnel après 1000 ans de dégradation.*

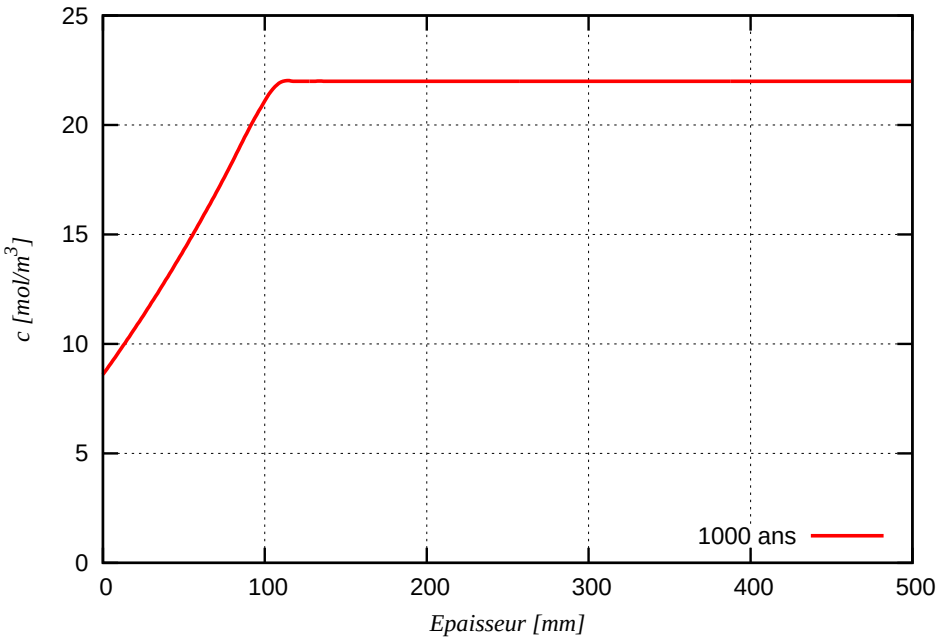


FIG. 4.6. *Profil de la concentration en calcium en solution sur une coupe de la paroi après 1000 ans de dégradation.*

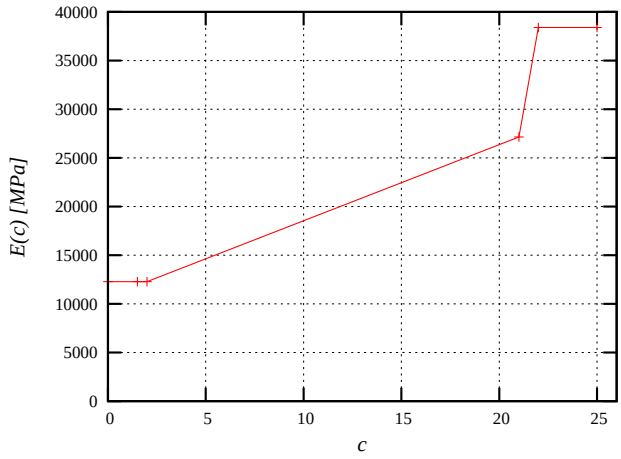


FIG. 4.7. *Module d'Young du béton fonction de cdans le cas de la lixiviation dans l'eau.*

Le calcul mécanique est effectué pour les deux cas : le tunnel témoin (sans dégradation) et après 1000 ans de dégradation chimique.

Le tunnel est soumis d'abord à la sollicitation du poids propre seule et puis aux sollicitations du poids propre et d'une pression p. La pression p varie de 0 à 2 MPa avec un pas de chargement de 0.2 MPa.

Les figures 4.8 et 4.9 présentent les isovaleurs de la contrainte principale mineure σ_{III} dans le tunnel et la déformée du tunnel sous sollicitation due au poids propre.

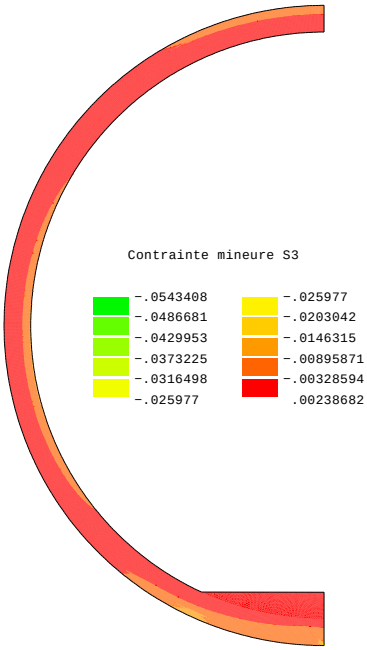


FIG. 4.8. *Zones d'isovaleur de la contrainte σ_{III} dans le tunnel après 1000 ans de dégradation sous sollicitation de poids propre.*

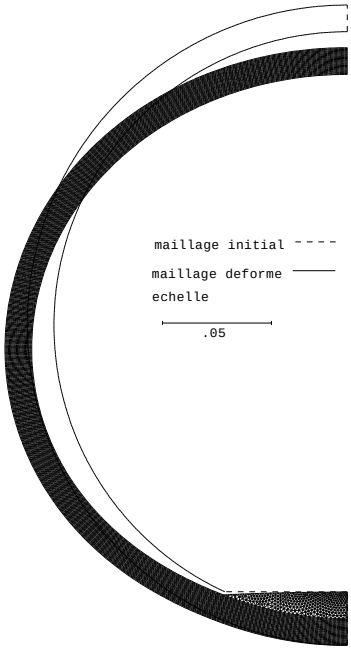


FIG. 4.9. *Deformée du tunnel après 1000 ans de dégradation sous sollicitation de poids propre.*

Dans les calculs sous les sollicitations combinées de poids propre et de pression, le calcul ne converge plus quand la pression dépasse 1.8 MPa. A ce moment là, l'endommagement dans le tunnel commence à se développer. Sous l'effet de la pression, il apparaît des zones en traction (voir figures 4.10 et 4.11) dans la zone de raccordement de la plate-forme à la partie annulaire du tunnel. Quand la contrainte de traction atteint sa valeur maximale le calcul ne converge plus. C'est pourquoi, on n'a pas obtenu la carte d'endommagement. Les figures 4.12 et 4.13 présentent les profils de la contrainte principale mineure [1] (σ_{III}) dans ces calculs.

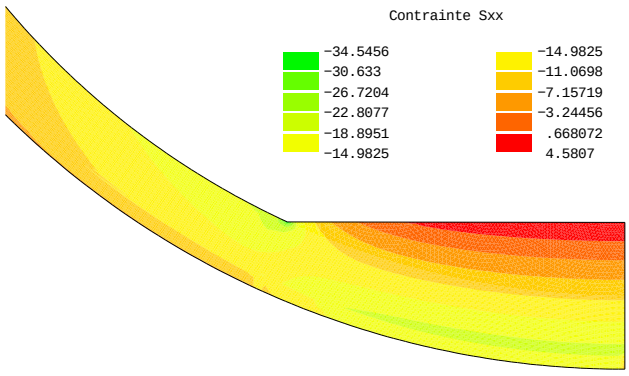


FIG. *4.10. Zones d'isovaleur de la contrainte σ_{xx} dans le tunnel après 1000 ans de dégradation chimique sous sollicitations de poids propre et de pression de 1.8 MPa.*

La figure 4.14 présente la déformée du tunnel sous sollicitations de poids propre et de pression.

4.2.2 Le tunnel sans plate-forme

Le résultat de dégradation chimique dans le cas du tunnel sans plate-forme est le même que dans le cas du tunnel avec plate-forme. La plate-forme n'a aucune influence sur le calcul de lixiviation du tunnel pour l'échéance considérée .

Le calcul mécanique est réalisé dans le cas du tunnel sans dégradation et après 1000 ans de dégradation. La sollicitation est le chargement dû au poids propre et à la pression de 0 à 3 MPa. Les caractéristiques mécaniques sont les mêmes que dans le cas du tunnel avec plate-forme.

Les figures 4.15 et 4.16 présentent les isovaleurs de la contrainte mineure σ_{III} dans le tunnel témoin et après de 1000 ans de dégradation sous une pression de 1.8 MPa. A ce niveau de chargement il n'y a pas encore d'endommagement dans le tunnel pour aucun des deux cas.

Dans ce cas, la géométrie du tunnel est uniforme, sous pression uniforme, le tunnel n'est soumis qu'à de la compression. C'est pourquoi dans ce cas là on peut avoir la carte d'endommagement.

[1] la contrainte a la valeur absolue la plus grande des trois contraintes principales.

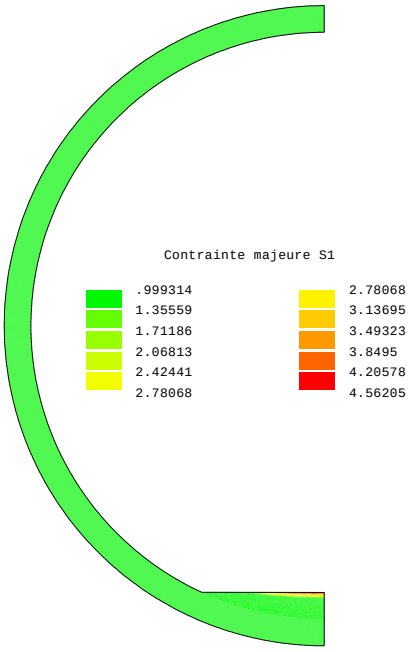


FIG. 4.11. *Zones d'isovaleur de la contrainte principale majeure σ_I dans le tunnel après 1000 ans de dégradation chimique sous sollicitations de poids propre et de pression de 1.8 MPa.*

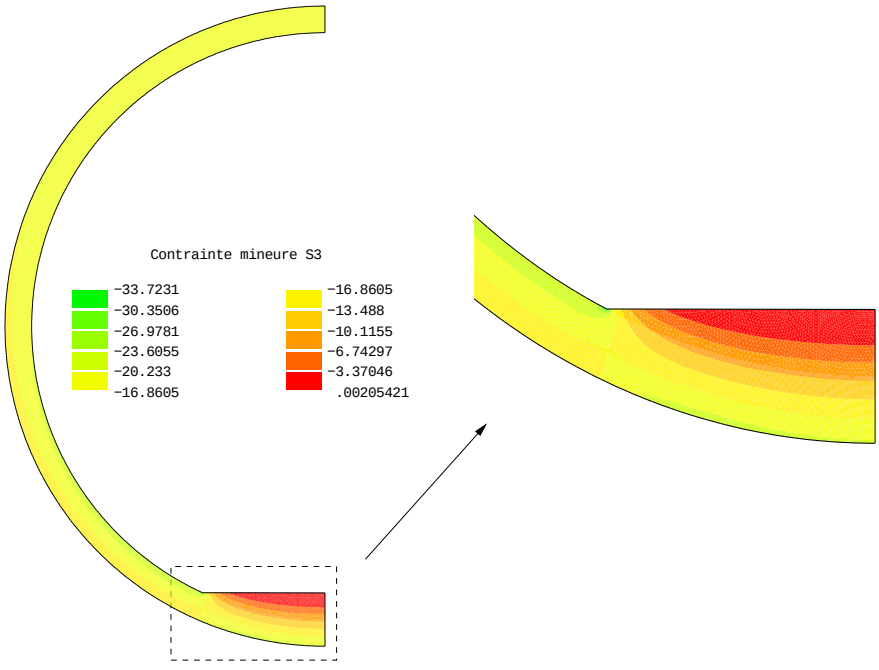


FIG. 4.12. *Zones d'isovaleur de la contrainte principale mineure σ_{III} dans le tunnel témoin (sans dégradation chimique) sous sollicitations de poids propre et de pression de 1.8 MPa.*

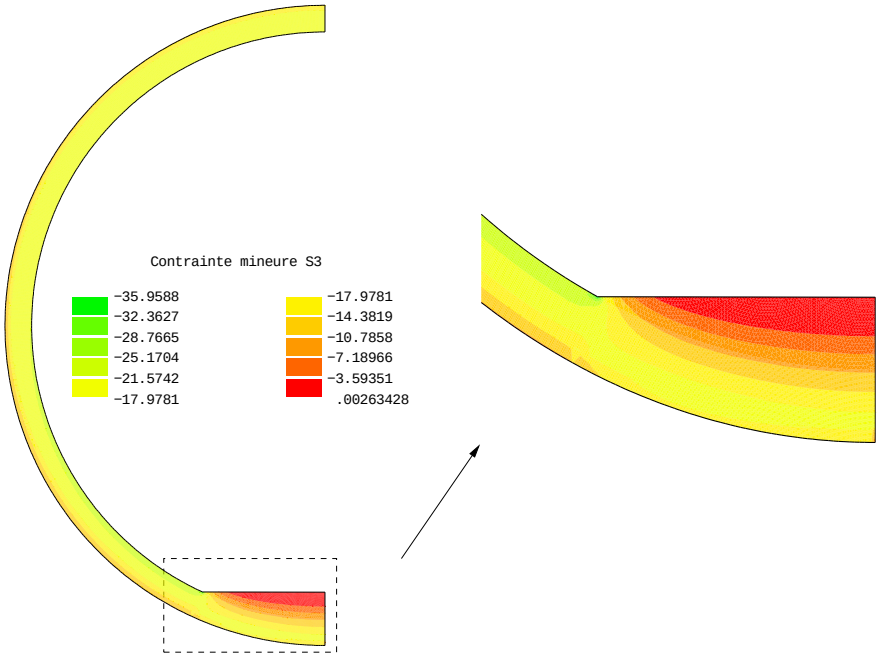


FIG. 4.13. *Zones d'isovaleur de la contrainte mineure σ_{III} dans le tunnel après 1000 ans de dégradation chimique sous sollicitations de poids propre et de pression de 1.8 MPa.*

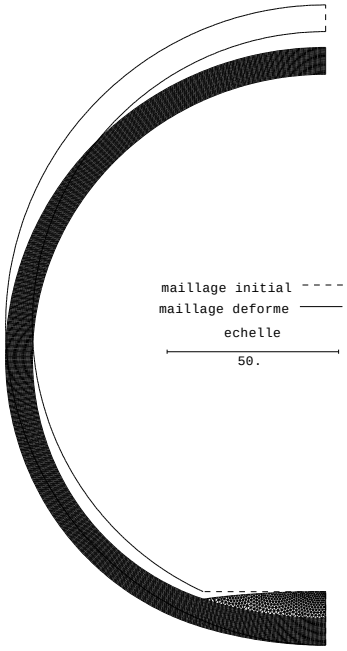


FIG. 4.14. *Déformée du tunnel après 1000 ans de dégradation chimique sous sollicitations de poids propre et de pression de 1.8 MPa.*

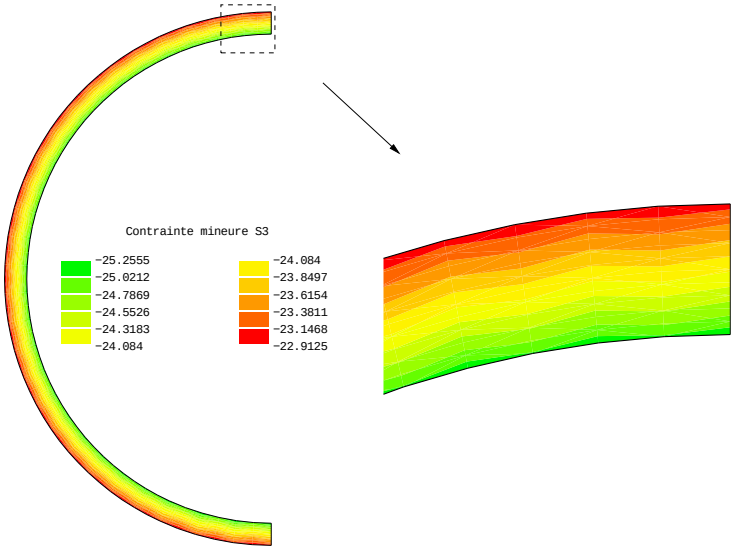


FIG. 4.15. *Zones d'isovaleur de la contrainte mineure σ_{III} dans le tunnel témoin sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 1.8 MPa*

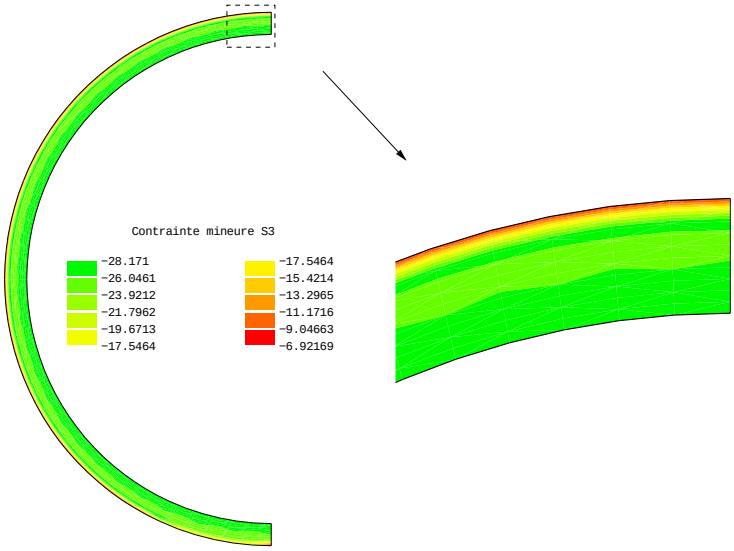


FIG. 4.16. *Zones d'isovaleur de la contrainte mineure σ_{III} dans le tunnel après de 1000 ans de dégradation sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 1.8 MPa*

Les figures 4.18 et 4.20 présentent les isovaleurs de la contrainte mineure et de l'endommagement pour les deux cas de calcul sous une pression de 3 MPa. On constate que dans la zone saine, l'endommagement se dévoloppe plus rapidement pour le cas du tunnel après 1000 ans de dégradation que pour celui non dégradé.

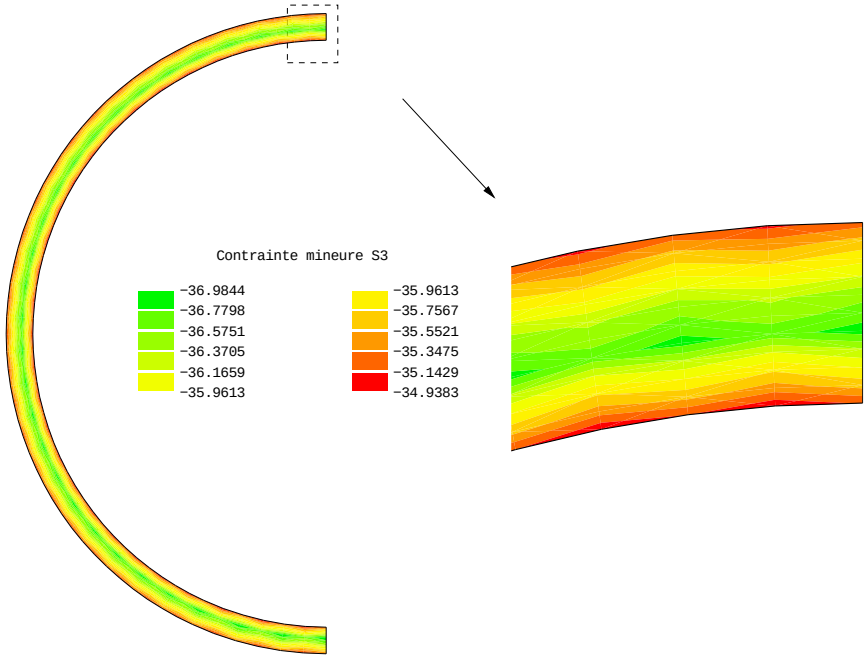


FIG. 4.17. *Zones d'isovaleur de la contrainte mineure σ_{III} dans le tunnel témoin sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 3 MPa*

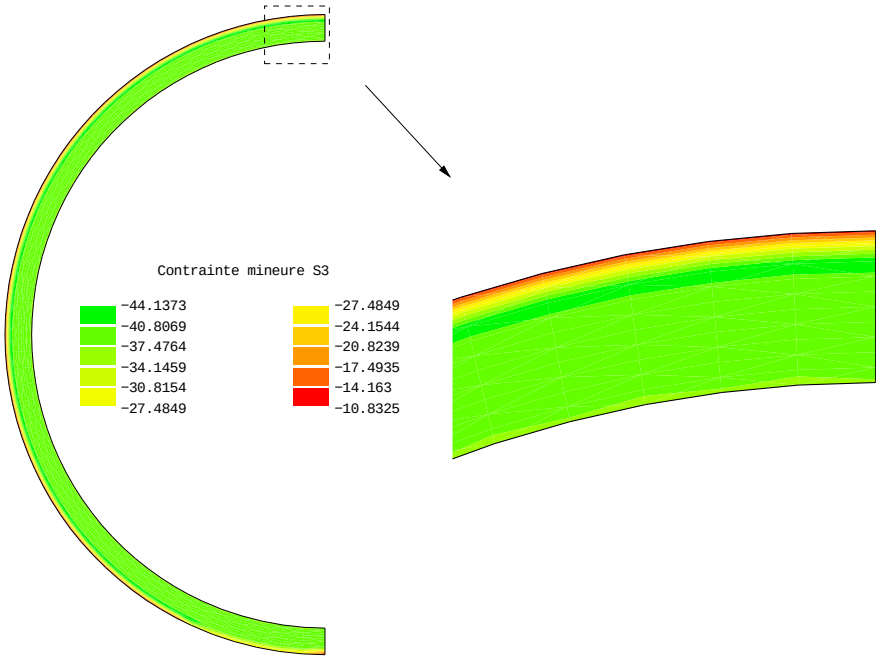


FIG. 4.18. *Zones d'isovaleur de la contrainte mineure σ_{III} dans le tunnel après de 1000 ans de dégradation sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 3 MPa*

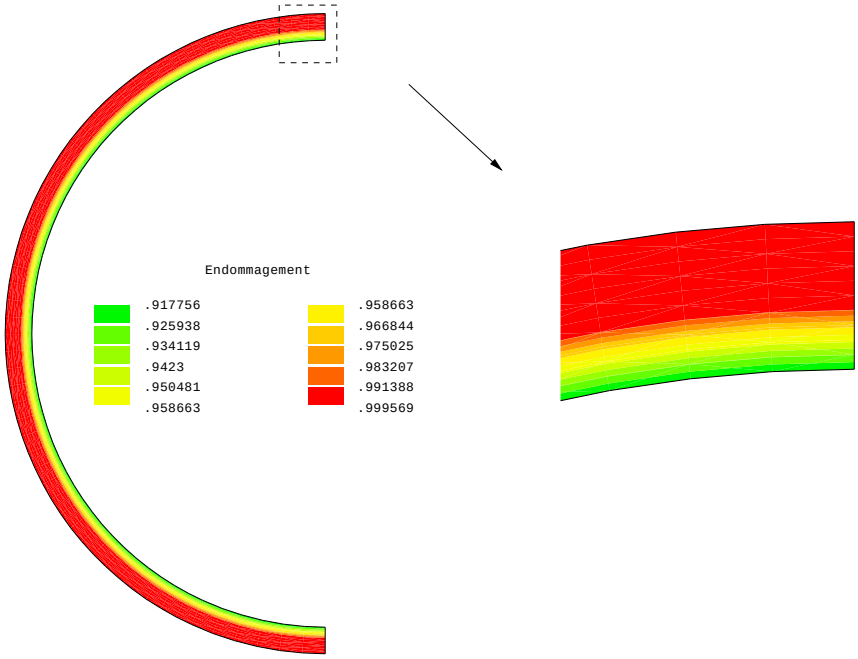


FIG. 4.19. *Zones d'isovaleur de l'endommagement β dans le tunnel témoin sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 3 MPa*

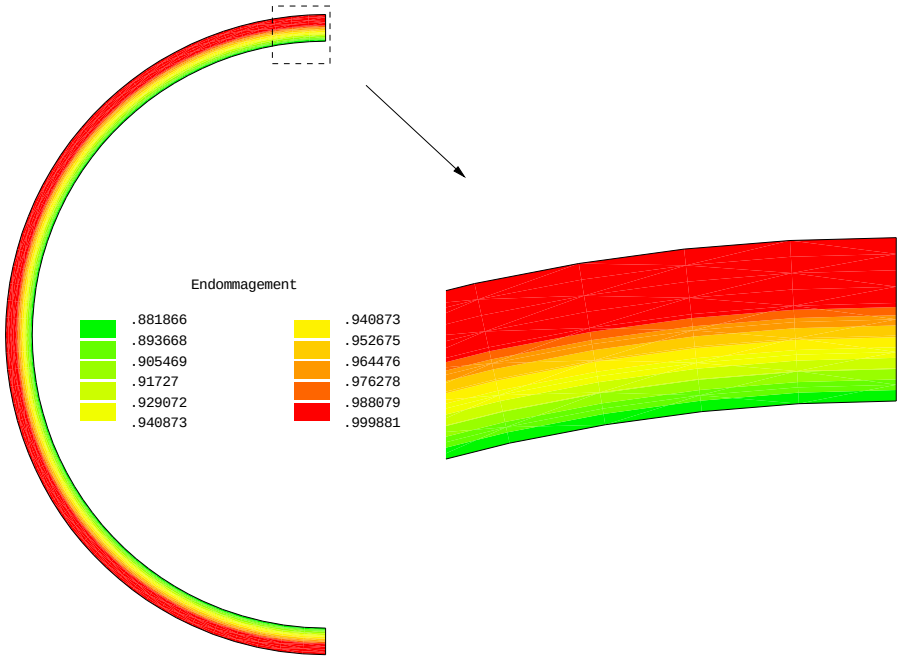


FIG. 4.20. *Zones d'isovaleur de l'endommagement β dans le tunnel après de 1000 ans de dégradation sous les sollicitations du poids propre et de la pression de 3 MPa*

4.3 Conclusion

Nous avons effectué les calculs du tunnel avec ou sans plate-forme à l'état sain et après 1000 ans de dégradation. L'effet majeur est celui de la plate-forme qui change la distribution des contraintes dans le tunnel. Elle crée des zones en traction sous sollicitations combinées de poids propre et de pression. En comparant le cas du tunnel à l'état sain et après 1000 ans de dégradation, on constate que la dégradation chimique provoque une augmentation de la contrainte en traction dans la zone saine du tunnel. Le tunnel est endommagé plus rapidement dans le cas du matériau dégradé que celui du matériau sain (ce qui était attendu).

Conclusion générale et perspectives

Nous pouvons maintenant dresser le bilan général des travaux présentés dans ce mémoire et nous efforcer de dégager des réflexions utiles aux orientations futures.

Les essais de lixiviation accélérés ont été effectués sur pâte de ciment, mortier et béton sous solution de nitrate d'ammonium 6M. Ces essais ont mis en évidence la cinétique de dégradation chimique à différentes échelles du matériau cimentaire. De plus, ils montrent l'influence de la présence des granulats dans le béton sur la cinétique de lixiviation du béton. Ils permettent aussi de déterminer les paramètres nécessaires pour modéliser ce phénomène ainsi que les résultats pour valider le modèle.

Les essais mécaniques ont été réalisés sur les éprouvettes en béton à différentes échéances de dégradation chimique. Ces essais ont mis en évidence l'influence de la dégradation chimique sur les propriétés mécaniques du béton. Ils montrent que la dégradation chimique provoque non seulement une diminution du module d'Young et de la résistance en compression mais aussi modifie le comportement global du béton. Les résultats expérimentaux montrent un changement de comportement allant de fragile vers ductile ainsi que de fortes déformations irréversibles lorsque le béton est de plus en plus dégradé chimiquement.

Enfin, des essais de fluage sous attaque chimique dans une solution de nitrate d'ammonium 6M et dans l'eau permettent d'observer l'influence de la sollicitation simultanée mécanique et chimique.

Dans le chapitre 3, nous avons présenté des modélisations du couplage dégradation chimique-comportement mécanique des matériaux cimentaires à différentes échelles.

Un modèle simple a été établi pour modéliser la pâte de ciment et le mortier. La lixiviation est couplée à un modèle d'endommagement continu faisant intervenir le gradient de l'endommagement.

Pour tenir compte du rôle des granulats dans le béton, une approche par homogénéisation a été effectuée. Elle permet de décrire l'effet de tortuosité dû à la morphologie et à la fraction volumique ainsi qu'à la disposition des granulats dans le problème de lixiviation du béton. Cette modélisation permet de prévoir l'état dégradé du mortier et du béton en connaissant les caractéristiques de la pâte de ciment ou du mortier utilisés.

Pour la description du comportement mécanique du béton, nous avons proposé deux modèles couplés chimie-mécanique. Ils sont capables de modéliser la diminution du module d'Young, de la résistance à la compression ainsi que les déformations irréversibles dues à la dégradation chimique. Un décrit l'influence de la dégradation chimique sur les propriétés mécaniques du béton dégradé par un comportement élastique-anélastique-endommageable et l'autre par un comportement élasto-plastique endommageable. Les déformations permanentes sont décrites soit par les déformations plastiques soit par les déformations anélastiques dépendant de l'endommagement.

Les résolutions numériques ont été faites dans le cas bidimensionnel et axisymétrique par la méthode des éléments finis et la programmation a été réalisée avec le langage Fortran dans le code aux éléments finis CESAR-LCPC. Les validations ont été effectuées en comparant des résultats des modélisations avec nos expériences.

Enfin, un exemple de calcul d'un tunnel de stockage a été réalisé et permet de montrer une application de ces modèles.

En ce qui concerne les orientations futures, nous pensons qu'il serait intéressant d'implémenter ces modèles dans le cas tridimensionnel et de développer le modèle de couplage de la dégradation chimique avec le comportement en traction et en compression du béton en tenant compte de l'effet unilatéral. Puis il faudra modéliser le couplage de la dégradation chimique avec le fluage. Du point de vue expérimental, des essais de lixiviation avec des éprouvettes de différentes tailles seraient utiles pour vérifer la taille du VER.

Bibliographie

Abdelghafour M. *Réalisation et mise au point d'un test de lixiviation sous pression, application à la stabilisation des boues et d'épuration d'eaux industielles.* Thèse : INSA de Lyon, 1989.

Adenot F. et Aspart A. Modélisation de l'influence du débit de renouvellement de la solution agressive sur la cinétique de dégradation d'une pâte de ciment. *1er rencontres internationales "Science des Matériaux et Propriétés des Bétons.* Toulouse, March 1998.

Adenot F. et Buil M. Modeling of the corrosion of the cement by deionized water. *Cement and Concrete research*, 1992, vol 22, n°4, pp. 451–457.

Adenot F. et Faucon P. Modélisation du comportement à long terme des bétons utiliés dans le stockage des déchets radioactifs. *Concrete : from material to structure.* Proceeding of the international RILEM conference, Arles, 1996.

Adenot F., Richet C. et Faucon P. Long-term prediction of concrete durability in radionactive waste management : Influence of the pH of the agressive solution. *International Conference on Engineering Materials.* Ottawa, 1997.

Adenot F. *Durabilité du béton : Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment.* Thèse : Université d'Orléans, 1992.

Ahmad M. et Ali A. Experimental study of the mechanical behavior of plastic concrete in triaxial compression. *Cement and Concrete Research*, 2004. Article in press.

Auriault J.L. et Lewandowska J. Diffusion, adsorption, advection in porous media : homogenization analysis. *Eur. J. Mechanics, A/Solids*, 1996, vol **15**(4), pp. 681–704.

Badouix F., Le Bescop P., Lovera P., Adenot F. et Bournazel J.P. Carbonatation d'une pâte de ciment CPA-CEM I au cours d'un essai de lixiviation à pH de 8,5 et modélisation d'un cas simplifié de carbonatation. *XVIe Rencontres Universitaire de Génie Civil, Les Ouvrages dans leurs environnements.* volume 1, 1998.

Bajza A., Rousekeva I. et Vrana O. Corrosion of hardened cement paste by ammonium nitrate. *8th International Congress of the chemistry of cement.* volume Thème 4, Vol. V. Rio de Janeiro, Brésil, 1986, pp. 99–103.

Bangert F., Kuhl D. et Meschke G. Finite element simulation of chemo-mechanical damage under cyclic loading conditions. *Fracture Mechanics of Concrete Structures.* Edited by R.de Borst et al. . Swets and Zeitlinger, Lisse. 2001, pp. 145–152.

Bensoussan A., Lions J.L. et Papanicolaou G. *Asymptotic analysis for periodic structures.* North-Holland, Amsterdam, 1978.

Bentz D.P. et Garboczi E.J. *Guide to Using HYDRA3D : A Three-Dimensional Digital-Image-Based Cement Microstructural Model.* Rapport technique, NISTIR 4746, U.S. Department of Commerce, 1992. Updated version of manual.

Bentz D.P. et Garboczi E.J. Modelling the leaching of calcium hydroxide from cement paste : effect on pore space percolation and diffusivity. *Materials and Structure*, 1992, vol 25, pp. 73–79.

Bentz D.P. et Garboczi E.J. Modelling the leaching of calcium hydroxide from cement paste : effect on pore space percolation and diffusivity. *Materials and Structures*, 1992, vol 25, pp. 73–79.

Bentz D.P., Detwiler R.J., Halamickova et Schwartz L.M. Multi-Scale Modelling of the Diffusivity of Mortar and Concrete. *Proceedings of Chloride penetration into Concrete.* L.O. Nilsson and J.P. Olllivier, RILEM, 1997.

Bentz D. P. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials II. Multi-scale modeling of concrete diffusivity. *Cement and Concrete Research*, 2000, vol 30, pp. 1121 – 1129.

Berner U. R. Modelling the uncongruent dissolution of hydrated cement minerals. *Radiochimica Acta*, 1988, n°44/45, pp. 387–393.

Boulay C. Quelques piège à éviter lors de la détermination de la résistance et du module en compression sur cylindres de béton. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 1999, n°220, pp. 63–74.

Bourdette B. *Durabilité du mortier : Prise en compte des auréoles de transition dans la caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques d' altération.* Thèse : INSA de Toulouse, 1994.

Buil M., Revertegat E. et Ollivier J.P. Modelling cement leaching by pure water. *2nd International Symposium on Stabilization/Solidification of Hazardous Radioactive and mixed wastes.* Williamsburg, USA, 1990.

CARDE C. et FRANÇOIS R. Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties. *Cement and Concrete Research*, 1997, vol 27, n°4, pp. 539–550.

CARDE C., FRANÇOIS R. et TORRENTI J. M. Leaching of both calcium hydroxyde and c-s-h from cement paste : modeling the mechanical behaviour. *Cement and Concrete Res.*, 1996, vol 26(8), pp. 1257–1268.

CARDE C. *Caractérisation et modélisation de l'altération des propriétés mécaniques dus à la lixiviation des matériaux cimentaires.* Thèse : INSA Toulouse, 1996.

CARE S. Influence of aggregates on chloride diffusion coefficent into mortar. *Cement and Concrete Research*, 2003, vol 33, pp. 1021–1028.

CHEN W. F. et HAN D. J. *Plasticity for structural concrete.* Springer - Verlag, 1988.

CHEN W. F. *Plasticity in reinforced concrete.* McGraw-Hill Bookstore, New York, 1982.

COLEMAN B. D. et GURTIN M. E. Thermodynamics with internal variables. *J. Chem. Phys.*, 1967, vol 47, pp. 597–613.

COUSSY O. et ULM F.-J. Elements of Durability Mechanics of Concrete Structures. *Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and other Quasi-Brritle Materials.* 2001, pp. 393–409.

DANESE S. *Mémoire de fin d'étude.* ENSAIS, 1997.

DELAGRAVE A. *Mechanisms of chloride ion penetration of normal and high performance cement based systems.* Thèse : Université Laval Québec, Canada, 1996.

FAUCON P., ADENOT F., JACQUINOT J.F., PETIT J.C., CABRILLAC R. et JORDA M. Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal : Review of physico-chemical mechanisms of water degradation. *Cement and Concrete research*, 1998, vol 28, n°6, pp. 847–857.

FAUCON P. *Durabilité du béton : Physico-chimie de l'altération par l'eau.* Thèse : Université de Cergy - Pontoise, 1997.

FRÉMOND M. et NEDJAR B. Endommagement et principe des puissances virtuelles. *C. R. Acad. Sci. Paris serie II*, 1993, vol 317, pp. 857–864.

FRÉMOND M. et NEDJAR B. Damage, gradient of damage and principle of virtual power. *Int. J. Solids Struct.*, 1996, vol 33 (8), pp. 1083–1103.

Fujii .K et Kondo W. Heterogeneous equillibrium of Calcium silicalte hydrate in water at 30°C. *J. Chem. Soc. Daltaon Trans.*, 1981, vol 2, pp. 645–651.

Garboczi E.J. et Bentz D.P. Multi-scale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete. *Journal of Advanced Cement-Based Materials*, 1998, n°8, pp. 77–88.

Garboczi E.J., Schwartz L. M. et Bentz D.P. Modeling the influence of the interfacial zone on the DC electrical conductivity of mortar. *Journal of Advanced Cement-Based Materials*, 1995, n°2, pp. 169–181.

Gérard B., Pijaudier-Cabot G. et Laborderie C. Coupled diffusion-damage modelling and the implication on failure due to strain localization. *Int. J. Solids Structures*, 1998, vol 35, n°31-32, pp. 4107–4120.

Gérard B. *Contribution des couplages mécaniques-chimie-transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs.* Thèse : ENS Cachan et Université Laval, Québec, Canada, 1996.

Goncalves A. et Rodrigues X. The resistance of cements to ammonium nitrate attack. *Durability of Concrete.* 2nd International Conference, Monreal, Canada, 1991.

Greenberg S. A., Chang T. N. et Anderson E. Investigation of colloidal hydrated calcium silicates, I. Solubility products. *Journal of Physic Chemistry*, 1960, vol 64, n°1151.

Harris A.W., Manning M.C., Tearle W.M. et Tweed C.J. Testing of models of the dissolution of cements - leaching of synthetic CSH gels. 2002, vol 32, pp. 731–746.

Heukamp F.H., Ulm F.J. et Germaine Jonh T. Mechanical properties of calcium-leached cement pastes. triaxial stress states and influence of the pore pressures. *Cement and Concrete Research*, 2001, vol 31, pp. 767–774.

Heukamp F.H., Ulm F.J. et Germaine Jonh T. Poroelastic properties of calcium-leached cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 2003, vol 33, pp. 1155–1173.

Heukamp F. H. *Chemomechanics of Calcium Leaching of Cement Based Materials at Different Scales : The Role of CH-Dissolution and C-S-H-Degradation on strength and Durability Performance of Materials and Structures.* Thèse : Massachusetts Instutite of Technology, 2003.

Hohberg I., d groot G.J., v. d Veen A.M.H. et Wassing W. Development of a leaching protocol for concrete. *Waste Management*, 2000, vol 20, pp. 177–184.

Hu G.K. et Wenh G.J. The connection between the double-inclusion model and the Ponte Castaneda-Willis, Moris-Tanaka, and Kuster-Toksoz. *Mechanics of materials*, 2000, n°32, pp. 495–503.

HUMBERT P. CESAR-LCPC, un code général de calcul par éléments finis. *Bull. Liais. Labo. des Ponts et Chaussées*, 1989, vol **119**, pp. 112–116.

KACHANOV L. M. Time of the rupture process under creep condition. *Izv. Akad. Nauk. S.S.R Otd tekh Naut,*, 1958, n°8, pp. 26–31.

KAMALI S., GÉRARD. B. et MORANVILLE M. Modelling the leaching kinetics of cement-based materials influence of materials and environment. *Cement and Concrete Research*, 2003, vol 25, pp. 451–458.

KAMALI S. *Comportement et simulation des matériaux cimentaires en environnement agressifs : Lixiviation et température.* Thèse : ENS - Cachan, 2003.

KANIT T., FOREST S., GALLIET I. et JEULIN D. Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach. *Int. J. Solids Struct.*, 2003, vol **40**, pp. 3647–3679.

KANTRO D.L., BRUNAUER S. et WEISE C.H. Development of surface in the hydratation of calcium silicates. *Advances in chemistry series*, ¡{1962b}¿, n°33, pp. 199–219.

KANTRO D.L., BRUNAUER S. et WEISE C.H. Extension of investigation to earlier and latter stages of hydratation. *J. Phys. Chem.*, {1962a}, vol 10, n°66, pp. 1804–1809.

KATO M., FUJII T. et ONAKA S. Effect of shape and volume fraction of second phase on stress states in two-phase materials. *Materials Science & Engineering*, 2000, vol A285, pp. 144–150.

KUHL D., BANGERT F. et C. MESCHKE. Coupled chemo-mechanical deterioration of cimentitiuos materials. part i : Modeling. *Int. J. Solids Structures*, 2003a, vol 41, n°2004, pp. 15–40.

KUHL D., BANGERT F. et C. MESCHKE. Coupled chemo-mechanical deterioration of cimentitiuos materials. part ii : Numerical methode and simulation. *Int. J. Solids Structures*, 2003b, vol 41, n°2004, pp. 41–67.

LA BORDERIE C. *Phénomènes unilatéraux dans un matériau endommageable : Modélisation et Application à l'analyse des structures en béton.* Thèse : Université de Paris VI, 1991.

LADEVÈZE P. On an anisotropic damage theory. *Failure criteria of structure media.* Edited by CNRS INT. COLL. . J. P. Boehler, A. A. Balkema, Rotterdam, The Neetherland, 1983, pp. 355–363.

LARRARD .F . *Construire en béton.* 2002.

LE BELLÉGO C., GÉRARD B. et PIJAUDIER-CABOT G. Chemo-mechanical effects in mortar beams subjected to water hydrolysis. *Journal of Engineering Mecanics*, 2000, pp. 266–272.

Le Bellégo C., Gérard B. et Pijaudier-Cabot G. Mechanical analysis of concrete structures submitted to an aggressive water. *Fracture Mechanics of Concrete Structures*. Edited by d. B. e al. R. Swets and Zeitlinger, Lisse, 2001, pp. 239–246.

Le Bellégo C. *Couplages chimie-mécanique dans les structures en béton attaquées par l'eau : étude expérimentale et analyse numérique*. Thèse : ENS Cachan, 2001.

Le Maréchal J., Gérard B., Marchand J., Didry O. et Gagnon . A new accelerated leaching experiment : the LIFT procedure. *Fourth CANMET/ACI International Conference on recent advances in concrete technology*. Japon, 1998.

Lea F. M. The action of ammonium salts on concrete. *Magazine of concrete research*, 1965, vol 52, n°52, pp. 115–116.

Lea F.M. *The chemistry of cement and concrete*. 3e, arnold edition, 1970.

Lemaitre J. et Chaboche J. L. *Mécanique des solides*. Dunod, 2e edition, 1996.

Lemaitre J., Desmorat R. et SauZay M. Loi d'évolution de l' endommagement anisotrope. *C. R. Acad. Sci. Paris serie II*, 1999, vol 327, pp. 1231–1236.

Lobet A. *Influences des paramètres de compositions des matériaux cimentaires sur les propriétés de transfert*. Thèse : INSA de Toulouse, 2003.

Mainguy M. et Coussy O. Propagation fronts during calcium leaching and chloride penetration. *Journal of engineering mechanics*, 2000, vol 126, n°3, pp. 250–257.

Mainguy M., Tognazzi C., Torrenti J. M. et Adenot F. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. *Cement and Concrete Research*, 2000, vol 30, pp. 83–90.

Mainguy M, Ulm F.J. et Heukamp F.H. Similarity properties of deminerization and degradation of cracked porous materials. *International Journal of Solids and Structures*, 2001, vol 38, pp. 7079–7010.

Mainguy M. *Modèles de diffusion non-linéaire en milieux poreux. Application à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires*. Thèse : Ecole Nationnale des Ponts et Chaussées, 1999.

Marigo J. J. *Etude numérique de l'endommagement*. Rapport technique, Bulletin de la Direction des Etudes et Recherches, EDF, 1982. N° 2, pp 27-48.

Maso J.C. La liaison entre les granulats et pâte de ciment hydraté. *7è Congrès International de Chimie des Ciment*. volume 1, Paris. 1980, pp. 3–14.

MASSAT M. *caractérisation de la microfissuration, de la perméabilité et da la diffusion d'un béton : Application au stockage de déchets radioactifs.* Thèse : INSA de Toulouse, 1991.

MAZARS J., BERTHAUD Y. et RAMTAMI S. The unilateral behaviorur of damaged concrete. *Engineering Fracture Mechanics*, 1990, vol 35, n°4/5, pp. 629–635.

MAZARS J. *Application de la mécanique de l'endommagement au comportement non linéaire et à la rupture du béton de structure.* Thèse : Université de Paris VI, 1984.

MOHR A. Uber die Einwirkung von ammoniumsltzlösugen auf beton. *Ber Bauingenieur*, 1925, vol 6, n°8, pp. 284–293.

MOLEZ L., GÉRARD B. et PIJAUDIER-CABOT G. Couplage endommagement-décalcifiaction du béton : Etude d'une modélisation numérique. *Revue français de génie civil*, 1998, vol 2, n°4, pp. 481–504.

NEDJAR B., NGUYEN V.H. et TORRENTI J.M. A chemo-mechanical framework of concrete : Coupling between calcium leaching and continuum damage mechanics. *Euro-C 2003, Computational Modelling of Concrete and Structures.* Edited by E AL. N. BICANIC. Balkema, Rotterdam, 2003, pp. 559–568.

NEDJAR B. *Mécanique de l'endommagement, théorie du premier gradient et application du bétion.* Thèse : Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1995.

NEDJAR B. Elastoplastic-damage modelling including the gradient of damage : formulation and computational aspects. *Int. J. Solids Struct.*, 2001, vol 38, pp. 5421–5451.

NEDJAR B. An enthalpy-based finite element method for nonlinear heat problems involving phase change. *Computers and Structures*, 2002, vol 80, pp. 9–21.

NEDJAR B. An augmented lagragian treatment of continuum damage problems involving the gradient of damage. *Proc. WCCM V, Fifth World Comngress on Computational Mechanics.* Edited by MANG H.A., RAMMERSTROFER F. et EBERHARDSTEINER J. Vienna University of Technology, Austria, ISBN 3-9501554-0-6, 2002a.

NGUYEN V. H., NEDJAR B. et TORRENTI J. M. A computational setting of calcium leaching in concrete and its coupling with continuum damage mechanics. *Computer and concrete, An Int. J.*, 2004, vol 1, n°2(2004), pp. 131–150.

OGDEN R. W. *Non-linear elastic deformations.* Ellis Horwood Limited, 1984.

OLLIVIER J. P. Interfacial transition zone in concrete. *Advn Cem. Bas. Mat.*, 1995, vol 2, pp. 30–38.

Palmquist S. M., Student Member , ASCE , Jansen D. C. et Swan C. W. Compressive behavior of concrete with vitrified soil aggregate. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2001, vol 13, n°5, pp. 389–394.

Pijaudier-Cabot G. et Bazant Z.P. Non-local damage theory. *Journal of Engineering Mechannics*, 1987, vol 19, n°2, pp. 145–153.

Planel D., Sercombe J., Le Bescop P., Adenot F. et Torrenti J.-M. Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack kinetic and size effect. *Cement and concrete research*, 2004.

Planel D. *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mecanique et la dégradation du béton.* Thèse : Université de Marne la Vallée, 2002.

Prené S., Gingras A. et Brazier J.C. *Effect de la température sur la lixiviation des matériaux cimentaire.* Rapport technique, rapport EDF HT-43/00/046/A, 2000.

Ramtami S., Berthaud Y. et Mazars J. Orthotropic behavior of concrete with directional aspects : modelling and experiments. *Nuclear Engineering and Design*, 1992, vol 133, pp. 97–111.

Ramtami S. *Contribution à la modélisation du comportemnt multiaxial du béton adommagé avec description du caractère unilatéral.* Thèse : Université Paris VI, 1990.

Ramtani S. *Contribuntion à la modélisation du comportement multiaxial du béton avec description cractère unilatérale.* Thèse : Université de Paris VI, 1990.

Revertagat E., Richet E. et Gegout P. Effect of pH on the durability of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 1992, vol 22, pp. 259–272.

Richet C. et Ollivier J. P. La diffusion de l'eau tritiée dans les pâte de ciment et les mortiers. Communication personnelle.

Richet C. *Etude de la migration des radioéléments dans les liants hydrauliques ; influences du veillissement des liants sur les mécanismes et la cinétique des transferts.* Thèse : Université d'Orsay, 1992.

Roatta A. et Bolmarco R.E. An eshelby inclusion-based model for the study of stresses and plastic strain localization in metal matrix composites I : General formulation and its application to round particles. *Materials Science & Engineeering*, 1997, vol A229, pp. 182–191.

Ryu J.S., Otsuki N. et Minagawa H. long-term forecast of calcium leaching from mortar and associated degeneration. *Cement and Concrete Research*, 2002, vol 32, pp. 1539–1544.

SAB K. et NEDJAR B. Periodization of random media and representative volume element size for linear composites. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 2004, vol in press.

SAB K. On the homogenization and the simulation of random materials. *Eur. J. Mech. A/Solids*, 1992, vol **11**, pp. 585–607.

SAETTA A., SCOTTA R. et VITALIANI R. Mechanical behavior of concrete under physical chemical. *Journal of Engineering Machanics ASCE*, 1998.

SAITO H., NAKANE S., IKARI et FUJIWARA A. Preliminary experimental study on the deterioration of cementilious materials by acceleration method. *Nuclear Engineering and Design*, 1992, vol 138, pp. 151–155.

SANCHEZ-HUBERT J. et SANCHEZ-PALENCIA E. *Introduction aux méthodes asymptotiques et à l'homogénéisation : Application à la mécanique des milieux continus.* Masson, Paris, 1992.

SANCHEZ-PALENCIA E. *Non-homogeneous media and vibration theory.* Springer-Verlag, Berlin, 1980.

SAOURIDIS C. et MAZARS J. A multiscale approach to distributed damage and its use fulless for capturing structure size effect. *Cracking and damage, strain localization and size effect.* Elsevier, 1988, pp. 391–403.

SAOURIDIS C. *Identification et numerisation objective des comportements adoucissants : une approche multiéchelle de l'endommagement du béton.* Thèse : Université de Paris VI, 1988.

SCHNEIDER U et CHEN S.W. The chemomechanical effect and the mechanochemical effect on high-performance concrete subjected to stress corrosion. *Cement and Concrete Research*, 1998, vol 28, n°4, pp. 509–522.

SCHNEIDER U et CHEN S.W. Behavior of high-performance concrete under ammonium nitrate solution and sustainted load. *ACI Materials Journal*, 1999, vol 96, n°1, pp. 47–51.

SCHNEIDER U, NÄGELE E. et DUMAT F. Stress corrosion initialed cracking in concrete. *Cement and Concrete Research*, 1986, vol 16, pp. 535–544.

SIMO J. et HUGHES T. *Computational inelasticity.* 1998.

SIMO J. C. et JU J. W. Strain-and stress-based continuum damage models - I. Formulation. *Int. J. Solids Struct.*, 1987a, vol 23(7), pp. 821–840.

SIMO J. C. et JU J. W. Strain-and stress-based continuum damage models - II. Computational aspects. *Int. J. Solids Struct.*, 1987b, vol 23(7), pp. 841–869.

Simo J. C. et Laursen T. A. An augmented lagrangian treatment of contact problems involving friction. *Computers and Structures*, 1992, vol 42(1), pp. 97–116.

Taylor H.F.W. *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997.

Terrien M. Emission acoustique et comportemnt mécanique post-critique d' un béton sollicité en traction. *Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées*, 1980, n°105, pp. 95–72.

Tognazzi C. *Couplage fissuration-dégradation chimique dans des matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation*. Thèse : INSA Toulouse, 1998.

Torrenti J.M., Benaija E.H. et Boulay C. Influence of boundary conditions on strain softening in concrete compression test. *J. of Eng. Mech., ASCE,*, 1993.

Torrenti J.-M., Boulay C. et Puch C. The Young's modulus of concrete reconsidered. *Cement and Concrete Research*, 1994, vol 24, n°4, pp. 641–649.

Torrenti J. M., Mainguy M., Adenot F. et Tognazzi C. Modelling of leaching in concrete. *Proc. Euro-C 98, Computational Modelling of Concrete Struct.*. Edited by d Borst R., Bicanic N., Mang H. et Meschke G. Balkema, Rotterdam, The Netherland, 1998, pp. 531–538.

Torrenti J. M., Adenot F., Tognazzi C., Danese S. et Poyet S. Application du modèle de dégradation du béton au cas des milieux fissurés et au couplage avec la mécanique. *Concrete : from material to structure*. Proceedings of the international RILEM conf., Arles, 1998a.

Torrenti J.-M., Dantec P., Boulay C. et Semblat J.-F. Projet de processus d' essai pour la détermination du module de déformation longitudinale du béton. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, 1999, n°220, pp. 79–81.

Torrenti J. M., Didry O., Ollivier J. P. et Plas F. *La dégradation des bétons - couplage fissuration-dégradation chimique*. Hermès, 1999.

Torrenti J. M. *Comportement multiaxial du béton : aspects expérimentaux et modélisation*. Thèse : Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1987.

Torrenti J. M. *Comportement du béton - Bilan de six années de recherche*, 1993. Mémoire d'Habilitation à diriger des travaux de recherches.

Torrenti J.M. *Construire en béton*. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 2002. Sous direction de F. Larrard.

Ulm F.J. et Coussy O. *Mechanics and durability of Solids*. MIT/Prentice hall series on Civil, Environmental, and Systems Engineering, 2003.

Ulm F. J., Torrenti J. M. et Adenot F. Chemoporoplasticity of calcium leaching in concrete. *Journal of Engineering Mechanics (ASCE)*, 1999, vol 125(10), pp. 1200–1211.

Ulm F. J., Lemarchand E. et Heukamp F. H. Elements of chemomechanics of leaching of cement-based materials at different scales. *Engng. Frac. Mechanics*, 2002, vol in press.

Ulm F.J., Heukamp F.H. et Germaine J.T. Residual design strength og the cement-based materials for nuclear waste storage systemes. *Nuclear Engineering and Design*, 2002, vol 211, pp. 51–60.

Ulm F.J., Lemarchand E. et Heukamp F.H. Element of chemomechanics of calcium leaching of cement-based materials at different scale. *Engineering Fracture Mechanics*, 2003, vol 70, pp. 871–889.

Ulm F.-J. *Modélisation élastoplastique avec endommagement du béton de structures. application aux calculs statiques et dynamiques des structures en béton armé et béton précontraint.* Thèse : Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.

Ung Quoc H. *Theorie de dégradadation du béton et developpement d'un nouveau modele d'endommagement en formulation incrémentale tangente. Calcul à la rupture appliqué au cas des chevilles de fixation ancrées dans le béton.* Thèse : Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2003.

Van Eijk R.J. et Brouwers H.J.H. Study of the relation between hydrated portland cement composition and leaching resistance. *Cement and Concrete Research*, 1998, vol 28, n°6, pp. 815–828.

Verbeck G. et Helmuth R.H. Structures and physical properties of cements paste. *Proceeding of the 5th International Synmposium on the Chemistry of cement.* 1968.

Yang C. C. et Huang R. A two-phase model for predicting the compressive strength of concrete. *Cement and Concrete Research*, 1996, vol 26, n°10, pp. 1567–1577.

Yang C.C. Effect of the transition zone on the elastic moduli of mortar. *Cement Concrete and Research*, 1998, vol 28, n°5, pp. 727–736.

Yeh G.T. et TRipatri V. S. A critical evaluation of recent development in hydrogeochimical transport models of reactive multichemical components. *Water resources research*, 1989, vol 25, n°1, pp. 93–108.

Annexes

Annexe A

Plan d'essai et numérotation des éprouvettes

A.1 Béton

Prél.	Date	Durée jours	N° epr	N° Gachée	Type d'épr.	Hauteur cm	Type d'essai
Témoin	0		M011	1	C	21.2	Compression
			M021	1	C	21.4	Compression
			M031	1	P	21.9	Compression
Début de l'essai	5/7/03						
1er prél.	6/12/03	36					
			L01	1	C	22.1	
			L02	2	P	21.6	
2è prél.	Echéance1 7/3/03	57	M11	1	C	21.9	Compression
			M21	1	C	20.9	Compression
			M112	2	C	21.4	Compression
			M201	1	P	20.8	Compression
			L01	1	C	21.7	Voir l'état dégradé
			L02	2	P		

TAB. *A.1. Les éprouvettes en béton et le plan d'essai.*

Prél.	Date	Durée jours	N° epr	N° Gachée	Type d'épr.	Hauteur cm	Type d'essai
	Echéance 2	105	M31	1	C	21.6	Compression
3è prél.	8/20/03		M41	1	C	21	Compression
			M122	2	C	20.8	Compression
			M212	2	P	21.7	Compression
			L11	1	C	20.4	Voir l'état dégradé
			L61	1	P	20.2	Voir l'état dégradé
	Échéance 3	153	M51	1	C	21.3	Compression
4è prél.	10/7/03		M61	1	C	20.8	Compression
			M132	2	C	21.9	Compression
			M221	1	P	20.7	Compression
			L11	1	C	21.4	Voir l'état dégradé
			L61	1	P	20.9	Voir l'état dégradé
5è prél.	10/17/03	163	L21	1	C	21.8	Voir l'état dégradé
	Échéance 4	197	M71	1	C	20.5	Compression
6è prél.	11/20/03		M81	1	C	21.3	Compression
			M142	2	C	21.7	Compression
			M231	1	P	20.5	Compression
			L32	2	C	21.8	Voir l'état dégradé
			L71	1	P	21.1	Voir l'état dégradé
	Échéance 5	274	M91	1	C	21.5	Compression
7è prél.	2/5/04		M101	1	C	21.3	Compression
			M152	2	C	20.8	Compression
			M242	2	P	21.6	Compression
			L81	1	P	21.8	Voir l'état dégradé
	Échéance 7	679	M181	1	C	21.7	Compression
8è prél.	3/16/05		M191	1	C	20.9	Compression
			M162	2	C	21	Compression
			M252	2	P	20.5	Compression
			M172	2	C	21.7	Compression
			M262	2	P	21.3	Compression
			L91	1	P	21.5	Voir l'état dégradé

TAB. A.2. *Les éprouvettes en béton et le plan d'essai (suite).*

A.2 Pâte et mortier

Prél.	Date	Durée jours	N° epr	N° Gachée	Matériaux cm	Type d'essai
Début de l'essai	22/9/03					
			C801	1	Pâte	Porosite
			C802	1	Pâte	Porosite
			C803	1	Pâte	Porosite
			C901	1	Pâte	Porosite
			C902	1	Pâte	Porosite
			M131	2	Mortier	Porosité
			M132	2	Mortier	Porosité
			M133	2	Mortier	Porosité
			M134	2	Mortier	Porosité
			M135	2	Mortier	Porosité
Echéance1	24/9/03	2				
			C501	1	Pâte	Lixiviation
			C502	1	Pâte	Lixiviation
			C503	1	Pâte	Lixiviation
			M531	2	Mortier	Lixiviation
			M532	2	Mortier	Lixiviation
			M533	2	Mortier	Lixiviation
Echéance2	2/10/03	8				
			C501	1	Pâte	Lixiviation
			C502	1	Pâte	Lixiviation
			C503	1	Pâte	Lixiviation
			M531	2	Mortier	Lixiviation
			M532	2	Mortier	Lixiviation

TAB. *A.3. Plan d'essai des éprouvettes en pâte de ciment et en mortier.*

Prél.	Date	Durée jours	N° epr	N° Gachée	Matériaux cm	Type d'essai
			M533	2	Mortier	Lixiviation
Echéance3	8/10/03	14				
			C501	1	Pâte	Lixiviation
			C502	1	Pâte	Lixiviation
			C503	1	Pâte	Lixiviation
			M531	2	Mortier	Lixiviation
			M532	2	Mortier	Lixiviation
			M533	2	Mortier	Lixiviation
Echéance4	12/10/03	18				
			C601	1	Pâte	Lixiviation
			C602	1	Pâte	Lixiviation
			C603	1	Pâte	Lixiviation
			M731	2	Mortier	Lixiviation
			M732	2	Mortier	Lixiviation
			M733	2	Mortier	Lixiviation
Echéance5	21/10/03	29				
			C601	1	Pâte	Lixiviation
			C602	1	Pâte	Lixiviation
			C603	1	Pâte	Lixiviation
			M731	2	Mortier	Lixiviation
			M732	2	Mortier	Lixiviation
			M733	2	Mortier	Lixiviation
Echéance6	23/5/04	243				
Matériau			C801l	1	Pâte	Porosite
dégradé			C802l	1	Pâte	Porosite
total			C803l	1	Pâte	Porosite
			C901l	1	Pâte	Porosite
			C902l	1	Pâte	Porosite
			M131l	2	Mortier	Porosité
			M132l	2	Mortier	Porosité
			M133l	2	Mortier	Porosité
			M134l	2	Mortier	Porosité
			M135l	2	Mortier	Porosité

TAB. *A.4. Plan d'essai des éprouvettes en pâte de ciment et en mortier (suite).*

Annexe B

Un exemple de modèle couplage dégradation chimique et endommagement mécanique : effet unilatéral

B.1 Introduction

L'observation des essais met en évidence une restauration de la raideur du béton en compression, préalablement endommagé en traction. Cet effet unilatéral se manifeste d'abord par une phase transitoire non linéaire due à la refermeture des fissures lors du changement de signe de la contrainte et puis une restauration de la raideur en compression.

Pour modéliser cet effet, nous introduisons en même temps deux variables d'endommagement au lieu d'une seule comme au chapitre 3. Ces variables sont : β_t pour l'extension et β_c pour la contraction. Elles sont égales à 1 pour le cas du matériau non endommagé et égales à 0 pour le cas du matériau totalement endommagé.

Le principe des puissances virtuelles décrit dans la section 3.2 (chapitre 3) est reformulé en prenant en compte ces deux variables. Comme dans [Frémond et Nedjar, 1993, Nedjar, 1995, Frémond et Nedjar, 1996] nous postulons l'exsistence d'une puissance des efforts intérieurs $P_i = P_i(\mathbf{u}, \dot{\beta}_t, \dot{\beta}_c)$ qui prend compte des mouvements microscopiques dans un domaine $\mathcal{D}$ intérieur au solide Ω sous la forme :

$$P_i = -\int_{\mathcal{D}} \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D}(\mathbf{u}) \mathrm{d}\mathcal{D} - \int_{\mathcal{D}} (B_t \dot{\beta}_t + \mathbf{H}_t.\mathbf{grad}\dot{\beta}_t + B_c \dot{\beta}_c + \mathbf{H}_c.\mathbf{grad}\dot{\beta}_c) \mathrm{d}\mathcal{D} \tag{B.1}$$

Les termes non classiques B_t et B_c désignent respectivement le travail d'endommagement internes en extension et en compression, $\mathbf{H}_t et \mathbf{H}_c$ désignent respectivement le vecteur flux de travail d'endommagement interne en extension et en contraction.

La puissance des efforts extérieurs s'écrit sous la forme classique :

$$P_e = \int_{\mathcal{D}} \mathbf{f}.\mathbf{u} \mathrm{d}\mathcal{D} + \int_{\partial\mathcal{D}} \mathbf{F}.\mathbf{u} \mathrm{d}\Gamma \tag{B.2}$$

En appliquant le principe des puissances virtuelles nous obtenons trois systèmes d'équations d'équilibre :

$$\mathrm{div}\boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f} = 0, \quad \text{dans} \quad \mathcal{D}, \qquad \boldsymbol{\sigma}.\mathbf{n} = \mathbf{F}, \quad \text{sur} \quad \partial\mathcal{D}, \tag{B.3}$$

$$\mathrm{div}\mathbf{H}_t - B_t = 0, \quad \text{dans} \quad \mathcal{D}, \qquad \mathbf{H}_t.\mathbf{n} = 0, \quad \text{sur} \quad \partial\mathcal{D}, \tag{B.4}$$

$$\mathrm{div}\mathbf{H}_c - B_c = 0, \quad \text{dans} \quad \mathcal{D}, \qquad \mathbf{H}_c.\mathbf{n} = 0, \quad \text{sur} \quad \partial\mathcal{D}, \tag{B.5}$$

où $\mathbf{n}$ est la normale extérieure à la frontière $\partial\mathcal{D}$.

Les deux systèmes (B.4) et (B.5) nous permettent de décrire les évolutions des variables d'endommagement en extension et en compression.

B.2 Choix d'énergie libre et potentielle de dissipation

Nous choisissons l'énergie libre et le potentiel de dissipation sous les formes suivantes :

$$\begin{aligned}\Psi = \frac{1}{2}\left[\beta_t\left(2\mu\boldsymbol{\epsilon}^+ : \boldsymbol{\epsilon}^+ + \lambda\left(\langle tr\boldsymbol{\epsilon}\rangle^+\right)^2\right)\right] + \frac{1}{2}\left[\beta_c\left(2\mu\boldsymbol{\epsilon}^- : \boldsymbol{\epsilon}^- + \lambda\left(\langle tr\boldsymbol{\epsilon}\rangle^-\right)^2\right)\right] \\ + \frac{1}{2}k\left(\mathbf{grad}\beta_t\right)^2 + \frac{1}{2}k\left(\mathbf{grad}\beta_c\right)^2,\end{aligned} \tag{B.6}$$

$$\Phi = -\dot{\beta}_t\left[W_t + \xi_t(\boldsymbol{\epsilon})\left(1-\beta_t^{n_t}\right)\right] - \dot{\beta}_c\left[W_c + \xi_c(\boldsymbol{\epsilon})\left(1-\beta_c^{n_c}\right)\right] + I(\dot{\beta}_t, \dot{\beta}_c). \tag{B.7}$$

L'énergie libre choisie est décomposée en deux parties : une partie dépend de la partie positive de la déformation et d'autre partie dépend de la partie négative de la déformation.

Le potentiel de dissipation (B.7) dépend non seulement de la partie positive du tenseur de déformation mais aussi de la partie négative du tenseur de déformation. C'est à dire que, l'endommagement est provoqué non seulement par l'extension mais aussi par la contraction. Dans l'expression du potentiel de dissipation, W_t, W_c sont respectivement les seuils d'endommagement dus à l'extension et à la contraction. Ils ont la dimension d'une densité volumique d'énergie. $\xi_t(\boldsymbol{\epsilon}), \xi_c(\boldsymbol{\epsilon})$ sont respectivement les sources d'endommagement dues à l'extension et à la contraction. n et m

sont respectivement les paramètres qui contrôlent le comportement en traction ou en compression du matériau dans sa phase adoucissante. $I(\dot{\beta}_t, \dot{\beta}_c)$ est la fonction indicatrice de l'ensemble $]-\infty, 0]\mathrm{x}]-\infty, 0]$. Elle permet de forcer la vitesse d'évolution des variables d'endommagement $\dot{\beta}_t, \dot{\beta}_c$ à être négative.

B.3 Constitution des équations du problème

A partir du choix de la section précédente (section B.2), nous reportons l'énergie libre et le potentiel de dissipation dans l'inégalité de Clausius - Duhem. Cette inégalité doit être vérifiée quelles que soient les variables d'état, on obtient la loi d'état :

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \Psi}{\partial \boldsymbol{\epsilon}} = \beta_t \left[2\mu\boldsymbol{\epsilon}^+ + \lambda \langle tr\boldsymbol{\epsilon}\rangle^+ \mathbb{I}\right] + \beta_c \left[2\mu\boldsymbol{\epsilon}^- + \lambda \langle tr\boldsymbol{\epsilon}\rangle^- \mathbb{I}\right] \tag{B.8}$$

$$\mathbf{H}_t = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{grad}\beta_t} = k\mathbf{grad}\beta_t \tag{B.9}$$

$$\mathbf{H}_c = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{grad}\beta_c} = k\mathbf{grad}\beta_c \tag{B.10}$$

en utilisant les quatre propriétés suivantes de la partie positive et de la partie négative :

$$\frac{\partial x^+}{\partial x} = H(x); \qquad x^+\frac{\partial x^+}{\partial x} = x^+ \tag{B.11}$$

$$\frac{\partial x^-}{\partial x} = H(-x); \qquad x^-\frac{\partial x^-}{\partial x} = x^- \tag{B.12}$$

où $H(x)$ est la fonction de Heaviside qui est définie par :

$$H(x) = 1 \qquad \text{si} \quad x \geq 0 \tag{B.13}$$

$$0 \qquad \text{si} \quad x < 0 \tag{B.14}$$

Nous pouvons constater que si le matériau est non endommagé ($\beta_t = \beta_c = 1$) la relation (B.8) donne un comportement élastique linéaire. Les deux expressions (B.9) et (B.10) décrivent l'évolution des variables d'endommagement.

Comme l'endommagement est un processus dissipatif, l'énergie de dissipation due à l'endommagement est donc strictement positive quand il y a l'évolution de l'endommagement. De manière identique à la section 3.2, on peut déterminer les forces thermodynamiques associés à β_t et β_c :

$$B_t = -\left[W_t - \beta_t^{n_t}\xi_t(\boldsymbol{\epsilon})\right] + \partial I(\dot{\beta}_t) \tag{B.15}$$

$$B_c = -\left[W_c - \beta_c^{n_c}\xi_c(\boldsymbol{\epsilon})\right] + \partial I(\dot{\beta}_c) \tag{B.16}$$

En utilisant la technique du Lagrangien augmenté, les dérives de la fonction indicatrice sont présentées sous la forme suivante :

$$\partial I(\dot{\beta}_t) = \langle \eta + \in (\beta_t - r_t) \rangle^+ \tag{B.17}$$

$$\partial I(\dot{\beta}_c) = \langle \eta + \in (\beta_c - r_c) \rangle^+ \tag{B.18}$$

En portant l'expression (B.17) et(B.18) respectivement dans les expressions (B.15) et(B.16) on obtient :

$$B_t = -\left[W_t - \beta_t^n \xi_t(\boldsymbol{\epsilon})\right] + \langle \eta + \in (\beta_t - r_t) \rangle^+ \tag{B.19}$$

$$B_c = -\left[W_c - \beta_c^m \xi_c(\boldsymbol{\epsilon})\right] + \langle \eta + \in (\beta_t - r_t) \rangle^+ \tag{B.20}$$

Enfin on remplace les expressions (B.8),(B.9),(B.10),(B.19),(B.20) dans les systèmes (B.3), (B.4), (B.5) et on obtient les équations du problème sous la forme suivante :

$$\operatorname{div}\left\{\beta_t \left[2\mu\boldsymbol{\epsilon}^+ + \lambda \langle tr\boldsymbol{\epsilon}\rangle^+ \mathbb{I}\right] + \beta_c \left[2\mu\boldsymbol{\epsilon}^- + \lambda \langle tr\boldsymbol{\epsilon}\rangle^- \mathbb{I}\right]\right\} + \mathbf{f} = 0 \quad \text{dans} \quad \Omega \tag{B.21}$$

$$\left\{\beta_t \left[2\mu\boldsymbol{\epsilon}^+ + \lambda \langle tr\boldsymbol{\epsilon}\rangle^+ \mathbb{I}\right] + \beta_c \left[2\mu\boldsymbol{\epsilon}^- + \lambda \langle tr\boldsymbol{\epsilon}\rangle^- \mathbb{I}\right]\right\}.\mathbf{n} = \mathbf{F} \quad \text{sur} \quad \partial\Omega \tag{B.22}$$

$$-k\Delta\beta_t + \beta_t^{n_t}\xi_t(\boldsymbol{\epsilon}) - \langle \eta + \in (\beta_t - r_t) \rangle^+ = W_t \quad \text{dans} \quad \Omega \tag{B.23}$$

$$k\mathbf{grad}\beta_t = 0 \quad \text{sur} \quad \partial\Omega \tag{B.24}$$

$$-k\Delta\beta_c + \beta_c^{n_c}\xi_c(\boldsymbol{\epsilon}) - \langle \eta + \in (\beta_c - r_c) \rangle^+ = W_c \quad \text{dans} \quad \Omega \tag{B.25}$$

$$k\mathbf{grad}\beta_c = 0 \quad \text{sur} \quad \partial\Omega \tag{B.26}$$

B.4 Formulation variationnelle et méthode de résolution numérique

B.4.1 Formulation variationnelle

Soit une variation de déplacement $\delta\mathbf{u}$ appartenant à l'espace admissible des déplacements C^{ad}. Les expressions de la formulation variationnelle de (B.21), (B.23) et (B.25) peuvent s'écrire sous la forme :

$$\int_\Omega \mathbf{grad}\delta\mathbf{u} : \boldsymbol{\sigma} \mathrm{d}\Omega - \int_{\partial\Omega} \delta\mathbf{u}.\mathbf{F} \mathrm{d}\Gamma - \int_\Omega \delta\mathbf{u}.\mathbf{f} \mathrm{d}\Omega \tag{B.27}$$

$$\int_\Omega \mathbf{grad}\delta\beta_t.k.\mathbf{grad}\beta_t \mathrm{d}\Omega + \int_\Omega \left[\beta_t^{n_t}\xi_t(\boldsymbol{\epsilon}) + \langle \eta + \in (\beta_t - r_t) \rangle^+\right] \mathrm{d}\Omega - \int_\Omega \delta\beta_t W_t \mathrm{d}\Omega = 0 \tag{B.28}$$

$$\int_\Omega \mathbf{grad}\delta\beta_c.k.\mathbf{grad}\beta_c \mathrm{d}\Omega + \int_\Omega \left[\beta_c^{n_c}\xi_c(\boldsymbol{\epsilon}) + \langle \eta + \in (\beta_c - r_c) \rangle^+\right] \mathrm{d}\Omega - \int_\Omega \delta\beta_c W_c \mathrm{d}\Omega = 0 \tag{B.29}$$

B.4.2 Constitution des équations dans la base principale des déformations

Soit un tenseur $\boldsymbol{\epsilon}$. La représentation spectrale d'un tenseur symétrique $\boldsymbol{\epsilon}$ s'écrit par (voir par exemple, [Ogden, 1984]) :

$$\boldsymbol{\epsilon} = \sum_{i=1}^{3} \epsilon_i \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)}, \qquad ||\mathbf{n}^{(i)}|| = 1, \tag{B.30}$$

où $\mathbf{n}^{(i)} (i = 1, 2, 3)$ sont les vecteurs principaux de $\boldsymbol{\epsilon}$ et ϵ_i sont les valeurs principales associées. Ces valeurs principales sont les racines du polynôme caractéristique :

$$p_i(\epsilon_i) = -\epsilon_i^3 + I_1\epsilon_i^2 - I_2\epsilon_i + I_3 = 0, \qquad (i = 1, 2, 3) \tag{B.31}$$

où les coefficient I_1, I_2, I_3 sont appelés les invariants du tenseur $\boldsymbol{\epsilon}$ et sont définis par :

$$I_1 = \boldsymbol{\epsilon} : \mathbf{I}, \qquad I_2 = \frac{1}{2}\left[(\boldsymbol{\epsilon} : \mathbf{I})^2 - \boldsymbol{\epsilon}^2 : \mathbf{I}\right], \qquad I_3 = \det[\boldsymbol{\epsilon}] \tag{B.32}$$

où $\mathbf{I}$ est tenseur identité de deuxième ordre. Les vecteurs principaux $\mathbf{n}^{(i)}, i = 1, 2, 3$ forment une base orthonormée et vérifient les propriétés suivantes :

$$\sum_{i=1}^{3} \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} = \mathbf{I} \tag{B.33}$$

$$\mathbf{n}^{(i)}.\mathbf{n}^{(j)} = \delta_{ij} \tag{B.34}$$

Soit $\mathbf{e}_i$ les vecteurs de base des cordonnées cartésiennes. On peut exprimer les vecteurs principaux $\mathbf{n}^{(i)}$ sous la forme :

$$\mathbf{n}^{(i)} = \mathbf{P}.\mathbf{e}_i, \tag{B.35}$$

où $\mathbf{P}$ est le tenseur propre orthogonal qui décrit les orientations relatives des vecteurs $\mathbf{n}^{(i)}$ dans les cordonnées cartésiennes. On dérive l'équation (B.35) par rapport au temps et on élimine les vecteurs de base $\mathbf{e}_i$. On obtient :

$$\dot{\mathbf{n}}^{(i)} = \boldsymbol{\Omega}.\mathbf{n}^{(i)} \tag{B.36}$$

où le tenseur antisymétrique $\boldsymbol{\Omega}$ est défini par le produit de $\dot{\mathbf{P}}.\mathbf{P}^T$.

En multiplant tensoriellement l'expression (B.36) par le vecteur $\mathbf{n}^{(i)}$ et en faisant la somme pour $i = 1$ à 3 et en utilisant la propriété (B.33). On trouve :

$$\boldsymbol{\Omega} = \sum_{i=1}^{3} \dot{\mathbf{n}}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} \tag{B.37}$$

En utilisant (B.36) on trouve que la composante Ω_{ij} du tenseur $\boldsymbol{\Omega}$ dans la base des $\{\mathbf{n}^{(i)}\}$ qui a la propriété suivante :

$$\Omega_{ij} = \mathbf{n}^{(i)}.\dot{\mathbf{n}}^{(j)} = -\Omega_{ji} \tag{B.38}$$

A partir de la représentation de la décomposition spectrale du tenseur $\boldsymbol{\epsilon}$ (B.30) le tenseur de taux de déformation s'écrit :

$$\dot{\boldsymbol{\epsilon}} = \sum_{i=1}^{3} \left(\dot{\epsilon}_i \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} + \epsilon_i \dot{\mathbf{n}}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} + \epsilon_i \mathbf{n}^{(i)} \otimes \dot{\mathbf{n}}^{(i)} \right) \tag{B.39}$$

En multipliant (B.39) par (B.33) et en utilisant la formule (B.30) on obtient :

$$\dot{\boldsymbol{\epsilon}} = \sum_{i=1}^{3} \dot{\epsilon}_i \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} + \boldsymbol{\Omega}\boldsymbol{\epsilon} - \boldsymbol{\epsilon}\boldsymbol{\Omega} \tag{B.40}$$

En utilisant l'expression (B.36) et toutes les propriétés de la base des vecteurs propre $\{\mathbf{n}^{(i)}\}$ (B.33 -B.34) on déduit :

$$\dot{\epsilon}_{ii} = \dot{\epsilon}_i \quad i = 1, 2, 3 \tag{B.41}$$

$$\dot{\epsilon}_{ij} = \Omega_{ij}(\epsilon_i - \epsilon_j) \quad \text{avec} \quad i \neq j \tag{B.42}$$

PROPOSITION

Soit ϵ_i une valeur principale de $\boldsymbol{\epsilon}$, la dérivée de ϵ_i par rapport au tenseur de déformation $\boldsymbol{\epsilon}$ est exprimée sous la forme :

$$\frac{\partial \epsilon_i}{\partial \boldsymbol{\epsilon}} = \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} \tag{B.43}$$

Démonstration.

La dérivée de la formule spectrale de $\boldsymbol{\epsilon}$ donne :

$$\mathrm{d}\boldsymbol{\epsilon} = \sum_{j=1}^{3} \left(\mathrm{d}\epsilon_j \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} + \epsilon_j \mathrm{d}\mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} + \epsilon_j \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathrm{d}\mathbf{n}^{(i)} \right) \tag{B.44}$$

en contractant cette expression (B.45) avec le produit tensoriel $\mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)}$ et en utilisant le fait que $||\mathbf{n}^{(i)}|| = 1 \rightarrow \mathrm{d}\mathbf{n}^{(i)}.\mathbf{n}^{(i)} = 0$ on obtient :

$$\mathrm{d}\boldsymbol{\epsilon} : \left(\mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} \right) = \mathrm{d}\epsilon_i \tag{B.45}$$

qui donne l'expression (B.43) Pour simplifier on pose :

$$\Psi_t = \frac{1}{2} \left[\left(2\mu \boldsymbol{\epsilon}^+ : \boldsymbol{\epsilon}^+ + \lambda \left(\langle tr\boldsymbol{\epsilon} \rangle^+ \right)^2 \right) \right] \tag{B.46}$$

$$\Psi_c = \frac{1}{2} \left[\left(2\mu \boldsymbol{\epsilon}^- : \boldsymbol{\epsilon}^- + \lambda \left(\langle tr\boldsymbol{\epsilon} \rangle^- \right)^2 \right) \right] \tag{B.47}$$

on peut écrire le tenseur de contrainte dans la base des vecteurs principaux :

$$\boldsymbol{\sigma} = \sum_{i=1}^{3} \beta_t \frac{\partial \Psi_t}{\partial \epsilon_i} \frac{\partial \epsilon_i}{\partial \boldsymbol{\epsilon}} + \sum_{i=1}^{3} \beta_c \frac{\partial \Psi_t}{\partial \epsilon_i} \frac{\partial \epsilon_i}{\partial \boldsymbol{\epsilon}} \tag{B.48}$$

$$\Longleftrightarrow \boldsymbol{\sigma} = \sum_{i=1}^{3} \beta_t \frac{\partial \Psi_t}{\partial \epsilon_i} \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} + \sum_{i=1}^{3} \beta_c \frac{\partial \Psi_t}{\partial \epsilon_i} \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} \tag{B.49}$$

$$\Longleftrightarrow \boldsymbol{\sigma} = \sum_{i=1}^{3} \left[\left(\beta_t \frac{\partial \Psi_t}{\partial \epsilon_i} + \beta_c \frac{\partial \Psi_t}{\partial \epsilon_i} \right) \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} \right] \tag{B.50}$$

$$\Longleftrightarrow \boldsymbol{\sigma} = \sum_{i=1}^{3} \left[\sigma_i \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} \right] \tag{B.51}$$

Soit $\mathbb{C}$ le tenseur de module tangent qui est défini par la relation :

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \mathbb{C} : \dot{\boldsymbol{\epsilon}} \tag{B.52}$$

La dérivée du tenseur de déformation $\boldsymbol{\epsilon}$ par rapport au temps s'écrit :

$$\dot{\boldsymbol{\epsilon}} = \sum_{i=1}^{3} \dot{\epsilon}_i \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \Omega_{ij} \left(\epsilon_j - \epsilon_j \right) \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(j)} \tag{B.53}$$

De façon similaire, on peut écrire la dérivée du tenseur de contrainte $\boldsymbol{\sigma}$ par rapport au temps sous la forme :

$$\dot{\boldsymbol{\sigma}} = \sum_{i=1}^{3} \dot{\sigma}_i \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \Omega_{ij} \left(\sigma_j - \sigma_j \right) \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(j)} \tag{B.54}$$

$$\Longleftrightarrow \dot{\boldsymbol{\sigma}} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \epsilon_j} \dot{\epsilon}_{j\,i} \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} + \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \frac{\sigma_j - \sigma_j}{\epsilon_j - \epsilon_i} \Omega_{ij} \left(\epsilon_j - \epsilon_i \right) \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(j)} \tag{B.55}$$

On fait la comparaison entre la relation (B.52) avec la relation (B.55). En utilisant l'expression (B.53) et on peut déduire le tenseur de module tangent sous la forme :

$$\mathbb{C} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial \sigma_i}{\partial \epsilon_j} \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(j)} \otimes \mathbf{n}^{(j)} \tag{B.56}$$

$$+ \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \frac{1}{2} \frac{\sigma_j - \sigma_i}{\epsilon_j - \epsilon_i} \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(j)} \left[\mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(j)} + \mathbf{n}^{(j)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} \right]$$

$$\text{avec} \quad i \neq j$$

$$\mathbb{C} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \epsilon_i^2} \epsilon_j \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(j)} \otimes \mathbf{n}^{(j)} \tag{B.57}$$

$$+ \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \frac{1}{2} \frac{\sigma_j - \sigma_i}{\epsilon_j - \epsilon_i} \mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(j)} \left[\mathbf{n}^{(i)} \otimes \mathbf{n}^{(j)} + \mathbf{n}^{(j)} \otimes \mathbf{n}^{(i)} \right] \qquad \text{avec} \quad i \neq j$$

Ce résultat est appliqué quand les trois déformations principales sont distinctes. Dans le cas de deux ou trois termes égaux, les résultats sont obtenus quand on calcule le limite en ϵ_i et après avoir posé $\epsilon_j = \epsilon_i$ [Ogden, 1984]. Par exemple,

$$\frac{\sigma_i - \sigma_j}{\epsilon_i - \epsilon_j} \qquad \text{devient} \qquad \frac{\partial(\sigma_i - \sigma_j)}{\partial \epsilon_i} = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \epsilon_i^2} - \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \epsilon_i \partial \epsilon_j} \tag{B.58}$$

avec ϵ_j égal à ϵ_i après la diférentiation.

B.5 Exemple numérique

On considère une éprouvette en pâte de ciment de dimension de 5×10 cm soumise à un chargement cyclique de traction - compression.

Pour les caractéristiques élastiques du matériau on prend : le module d'Young $E_0 = 16000$ MPa et le coefficient de Poisson ν est égal 0.2.

Pour les paramètres mécaniques d'endommagement, l'évolution du seuil d'endommagement en compression et en traction sont respectivement $W_{0c} = 2\ 10^{-2} MPa$ et $W_{0t} = 2\ 10^{-4} MPa$.

Le facteur gradient d'endommagement est $k = 0.1\ MPa.mm^2$. Les paramètres n_t et n_c sont respectivement égaux à 5 et 1.5.

La figure B.1 illustre le résultat de cette simulation. On trouve bien le comportement dissymétrique et l'effet unilatéral du béton.

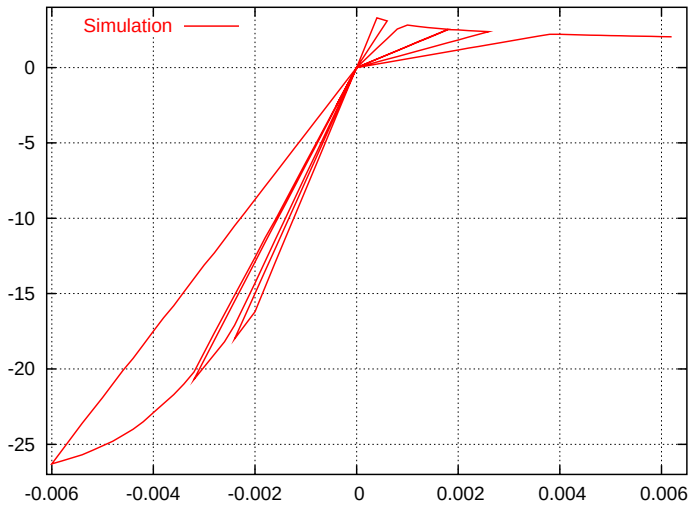


FIG. *B.1. Courbe contrainte moyenne - déformation moyenne sous différents cycles de chargement de traction - compression*

Résumé

Couplage dégradation chimique comportement en compression du béton

Ce travail de thèse se situe dans le contexte du comportement à long terme des bétons dans les stockages de déchets nucléaire. L'objectif est de modéliser le comportement couplé en compression avec la dégradation chimique. Dans la première partie, une campagne d'essai est effectuée où la cinétique de lixiviation chimique et les propriétés mécaniques ainsi que le comportement couplé du béton sont mis en évidence. Une méthode de lixiviation accélération est choisie qui permet de dégrader rapidement les éprouvettes. Dans la deuxième partie, le couplage chimie - mécanique est décrit d'une part par une approche simplifiée de lixiviation du calcium. En tenant compte de la présence des granulats, une approche par homogénéisation utilisant le développement asymptotique est présentée. Il permet de décrire la tortuosité due à la morphologie, à la fraction volumique des granulats ainsi qu'à la disposition des granulats. D'autre part, plusieurs modélisations mécaniques peuvent rendre compte du comportement mécanique du béton après lixiviation. Le modèle élastoplastique endommageable permet notamment de retrouver les déformations permanentes observées dans les essais. La résolution du problème non linéaire est réalisée dans le contexte de la méthode des éléments finis. Les simulations numériques sont comparées avec les résultats expérimentaux pour valider et montrent un bon accord. Enfin un exemple d'application est présenté.

Mots clés lixiviation - diffusion - comportement mécanique - béton
homogénéisation - endommagement - plasticité

Abstract

Coupling between chemical degradation and mechanical behaviour of leached concrete

This work is in the context of the long term behavior of concrete employed in radioactive waste disposal. The objective is to study the coupled chemo-mechanical modelling of concrete. In the first part of this contribution, experimental investigations are described where the effects of the calcium leaching process of concrete on its mechanical properties are highlighted. An accelerated method has been chosen to perform this leaching process by using an ammonium nitrate solution. In the second part, we present a coupled phenomenological chemo-mechanical model that represents the degradation of concrete materials. On one hand, the chemical behavior is described by the simplified calcium leaching approach of cement paste and mortar. Then a homogenization approach using the asymptotic development is presented to take into account the influence of the presence of aggregates in concrete. And on the other hand, the mechanical part of the modelling is given. Here continuum damage mechanics is used to describe the mechanical degradation of concrete. The growth of inelastic strains observed during the mechanical tests is describes by means of a plastic-like model. The model is established on the basis of the thermodynamics of irreversible processes framework. The coupled nonlinear problem at hand is addressed within the context of the finite element method. Finally, numerical simulations are compared with the experimental results for validation.

Keywords calcium leaching - diffusivity - mechanical behavior
concrete - homogenization - damage - plasticity