

ILIE PETRE-LAZAR

**EVALUATION DU COMPORTEMENT EN SERVICE DES OUVRAGES
EN BETON ARMÉ SOUMIS A LA CORROSION DES ACIERS**

OUTIL D'AIDE A LA DECISION

Thèse
présentée
à la Faculté des études supérieures
de l'Université Laval
pour l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

Département de génie civil
FACULTE DE SCIENCES ET DE GENIE
UNIVERSITE LAVAL
QUEBEC

SEPTEMBRE 2001



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-65426-5

Canada

Résumé

Une démarche globale est proposée pour estimer l'évolution dans le temps de l'état des ouvrages en béton armé soumis à la corrosion des aciers. L'objectif est d'établir une évolution des pertes de fonction provoquées par ce mécanisme de vieillissement. Notre approche est basée sur des modèles simplifiés qui décrivent avec une précision acceptable les principaux phénomènes physiques qui interviennent.

La dépassement des armatures est provoquée par la pénétration des agents agressifs de l'environnement à travers le réseau poreux du béton. Le transport des ions chlore dans le béton est principalement influencé par l'état thermo hydrique du béton, par l'interaction des flux ioniques avec les ions hydroxydes et par la capacité de liaison de la matrice cimentaire. La carbonatation suit une loi en racine carrée du temps, pondérée par les conditions d'exposition. Les paramètres du béton qui influencent les phénomènes de transport sont estimés à partir des données accessibles aux maîtres d'ouvrage et du retour d'expérience capitalisé dans des bases de données. Un modèle d'homogénéisation est proposé pour le calcul du coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton.

Le comportement électrochimique des aciers dans le béton a été étudié et modélisé en utilisant les courbes de polarisation. On a observé que les produits de corrosion ralentissent fortement la corrosion, même si l'acier est dépassivé. Des essais ont montré que la fissuration d'origine mécanique influence peu la vitesse de corrosion, ce qui nous permet de la négliger dans une approche simplifiée pour la prédiction de la cinétique de corrosion.

Un modèle basé sur la mécanique de l'endommagement est proposé pour simuler la fissuration du béton provoquée par les oxydes. Les résultats de calcul, validés par des essais de laboratoire, permettent de relier la réduction de section d'acier et l'ouverture des fissures formées.

Les pertes de fonction d'ouvrage (capacité portante, rigidité, étanchéité) sont estimées par des calculs mécaniques simplifiés intégrant la réduction de section d'acier provoquée par la corrosion. Les différentes incertitudes sont prises en compte dans le cadre d'une approche probabiliste. Des comparaisons sont effectuées entre les prédictions basées sur cette approche et des données issues du retour d'expérience sur des ouvrages européens.

Directeur de recherche,
Jacques MARCHAND

Etudiant,
Ilie PETRE-LAZAR

Résumé abrégé

Une démarche globale est proposée pour estimer l'évolution dans le temps de l'état des ouvrages en béton armé soumis à la corrosion des aciers. L'objectif est d'établir une évolution des pertes de fonction provoquées par ce mécanisme de vieillissement. L'étude est basée sur des modèles simplifiés qui décrivent avec une précision acceptable la carbonatation, la pénétration des ions chlore et la cinétique de corrosion. Le couplage entre les phénomènes électrochimiques et la fissuration du béton est étudié à la fois par une approche théorique et par des essais de laboratoire.

Les pertes de fonctions d'ouvrage (capacité portante, rigidité, étanchéité) sont estimées par des calculs mécaniques analytiques intégrant la réduction de section d'acier provoquée par la corrosion. Les différentes incertitudes sont prises en compte dans un cadre probabiliste. Des comparaisons sont effectuées entre les prédictions basées sur cette approche et des données issues du retour d'expérience sur des ouvrages européens.

**Directeur de recherche,
Jacques MARCHAND**

**Etudiant,
Ilie PETRE-LAZAR**

Abstract

The in time evolution of corroding reinforced concrete structures is predicted using a global approach. The objective of this contribution is to evaluate the service capacity loss caused by the rebar corrosion. The predictions are based on simplified physical models.

The penetration of the environmental aggressive agents initiates the rebar corrosion. The carbonation depth follows a time square root law and is influenced mainly by the thermal and the moisture state of the concrete. The transport of the chloride ions in concrete depends mainly of the temperature and moisture and it is influenced by the ionic counter flux of the hydroxide ions and by the cement matrix binding. The concrete characteristics influencing the transport phenomena are estimated from parameters that are available and from databases. A homogenisation model is used for assessing the chloride ions diffusion coefficient in cement based materials when only the mix composition is known.

The electrochemical behaviour of the steel in concrete is studied by polarisation curves. We observe that the accumulation of the corrosion products diminishes the corrosion rate even if the steel is depassivated. Experimental results indicate that service cracking have a small influence on the corrosion rate. This influence is neglected in the simplified approach.

The corrosion induced cracking was simulated by a damage model. The computations results were validated by laboratory tests and relate the cracking width to the steel section reduction.

In the global predictive approach, the steel section reduction is evaluated on the basis of the corrosion rate. The steel section reduction is used for the evaluation of the service capacity loss of the structure (i.e. load bearing capacity, stiffness, and tightness). The related uncertainties are considered in a probabilistic frame in order to evaluate failure probabilities. These predictions are compared to information obtained from test of large-scale elements and from structure monitoring.

Avant-propos

Cette thèse est une collaboration entre Electricité de France R&D, l'Université Laval et le Conseil National de Recherche de Canada. Ces travaux font partie du Projet EDF «Modèles de Vieillessement en Génie Civil – MVGC 1998-2001» .

Monsieur Bruno GERARD, docteur, chef de projet, a été l'initiateur de ce programme de recherche. Il a assuré la direction scientifique de ce travail à EDF R&D. Je tiens à lui témoigner de toute ma gratitude pour la confiance qu'il m'a accordée, et pour son aide quotidienne. J'ai apprécié ses qualités humaines et scientifiques et j'espère que nous pourrions encore longtemps travailler ensemble.

Le professeur Jacques MARCHAND fut mon directeur de thèse. Je lui suis extrêmement reconnaissant d'avoir eu le souci de m'intégrer à son équipe de recherche. Il a toujours veillé à la cohérence de la démarche scientifique et à la clarté des propos. Je lui dois beaucoup pour son soutien constant.

Le professeur James J. BEAUDOIN fut mon codirecteur de thèse. Grâce à lui j'ai découvert les plaisirs et les joies de la recherche fondamentale dans le domaine des matériaux cimentaires. Il m'a ouvert les portes de son laboratoire au CNRC me permettant ainsi la réalisation des essais de couplage électrochimie - fissuration dans les meilleures conditions.

Monsieur Ion PEPENAR, docteur, directeur scientifique de l'Institut National de Recherche en Construction de Roumanie, a été le premier qui m'a introduit à la problématique de la corrosion des aciers dans le béton et m'a guidé vers la compréhension des mécanismes électrochimiques. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance.

Je tiens exprimer mes profonds remerciements au professeur Michel PIGEON de l'Université Laval, à monsieur André RAHARINAIVO, docteur es sciences, chargé de mission au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées et au monsieur Alain MILLARD, docteur,

chercheur au Commissariat de l'Energie Atomique pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail. Leurs compétences scientifiques sont extrêmement complémentaires et ont grandement contribué à finaliser ce document. J'espère pouvoir bénéficier de leur expérience au-delà de cette thèse.

Je remercie les professionnels recherche de l'Université Laval, Luc BOISVERT et Tiewei ZHANG pour leur support dans la réalisation du programme expérimental. Leur savoir faire a été décisives dans la fabrication des corps d'épreuve.

Gordon GU, Qian CHEN et Bruce BALDOCK du Conseil National de Recherche de Canada m'ont guidé dans le domaine des mesures électrochimiques complexes. C'est grâce à leur savoir-faire et à l'utilisation des équipements performants que nous avons obtenu des résultats fiables.

Ce fut pour moi une grande joie de collaborer avec Gregory HEINFLING et Patrick HORNET d'EDF R&D. Ils m'ont fait bénéficier de leurs compétences dans le domaine des évaluations probabilistes. Je voudrais également souligner la contribution très importante d'Alexis COURTOIS dans la réalisation des études R&D concernant le vieillissement de différents ouvrages de production. Merci à mes collègues d'EDF Christian COSSANGE, Patricia VIGNES, Caroline LE BELLEGO, Siham KAMALI, Frédéric BROGGI, Christophe FRANCO pour leur implication efficace et compétente dans cette action de recherche.

Merci à tous les étudiants du Centre de Recherche Interdisciplinaire sur le Béton et en particulier à Julie ARSENAULT, Sandrine CATINAUD, Eric SAMSON, Laurent MOLEZ, Olivier LAURENCE, Yannick MALTAIS, Fabien PEREZ. J'ai bien apprécié nos échanges scientifiques ainsi que l'atmosphère d'entraide qui règne dans ce centre de recherche.

De la même façon, j'ai été particulièrement heureux d'avoir pu échanger avec les ingénieurs des services opérationnels d'EDF (SEPTEN, TEGG, DPN) et des centrales de production que j'ai pu rencontrer durant ces trois années. Ils m'ont toujours fait part de leur expérience et de leurs exigences liées à l'application de ces travaux aux conditions de terrain.

A ma famille,

Table des matières

Résumé.....	iii
Résumé abrégé.....	iv
Avant-propos.....	vi
Table des matières.....	ix
Liste des symboles.....	xii
Liste des tableaux.....	xv
Liste des figures.....	xvii
Introduction.....	1
1. Les matériaux et les mécanismes de corrosion.....	5
1.1 Le béton.....	5
1.2 L'acier.....	9
1.3 La corrosion des métaux.....	11
1.4 La corrosion des aciers dans le béton.....	23
1.5 Synthèse, acquis et besoins.....	45
2. Les phénomènes de transport et les interactions influençant l'état des armatures dans le béton.....	46
2.1 La présentation de la problématique scientifique.....	46
2.2 Le transport de l'eau dans le béton.....	48
2.3 La carbonatation du béton.....	56
2.4 La pénétration des ions chlore dans le béton.....	58
2.5 Synthèse, acquis et besoins.....	61
3. Le rôle de la fissuration.....	63
3.1 La fissuration et les phénomènes de transport.....	63
3.2 La fissuration et la corrosion.....	65
3.3 Synthèse, acquis et besoins.....	68
4. Revue critique de la documentation : synthèse générale et besoins.....	69
4.1 Synthèse des mécanismes de dégradation.....	69
4.2 Les besoins et la démarche retenue.....	70
5. Modélisation des phénomènes de transport dans le béton.....	73
5.1 Le transport ionique dans les matériaux poreux saturés.....	73
5.2 L'étude de la pénétration des ions chlore dans le béton saturé.....	74
5.3 Estimation du coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton.....	93
5.4 Le modèle d'homogénéisation triphasique du béton.....	95
5.5 Modèle de transport couplé thermo-hydro-ionique.....	108
6. Essais et modélisation de la corrosion des aciers dans le béton.....	124
6.1 Travaux expérimentaux.....	124
6.2 Modélisation de la cinétique de corrosion.....	147
6.3 Essais et modélisation de la corrosion des aciers dans le béton – Synthèse.....	156
7. Essais et modélisation du rôle de la formation des produits de corrosion sur la fissuration du béton.....	158

7.1 Le principe de la méthode accéléré – La procédure ACADI (Accelerated Corrosion by Anodic Dissolution)	158
7.2 Description du montage expérimental.....	160
7.3 Observations lors de l'essai	162
7.4 La caractérisation des oxydes	165
7.5 Caractérisation de la distribution des oxydes autour de l'acier.	167
7.6 La modélisation des effets mécaniques de la formation des produits de corrosion ..	171
7.7 L'effet mécanique de la formation des produits de corrosion – synthèse	185
8. La modélisation simplifiée de la corrosion	187
8.1 Le principe de base de l'approche globale.....	187
8.2 La profondeur de carbonatation	189
8.3 La pénétration des chlorures	192
8.4 Le moment d'amorçage.....	193
8.5 Le courant de corrosion	194
8.6 La réduction de la section des armatures.....	198
8.7 L'adhérence acier - béton	198
8.8 Le moment capable des éléments en b.a. travaillant en flexion simple (poutres)	200
8.9 Le moment capable des éléments en béton armé travaillant en flexion composée et compression (poteaux)	201
8.10 La résistance à l'effort tranchant et la flèche	202
8.11 L'étanchéité des ouvrages en béton armé.....	203
8.12 L'apparition des épaufrures	203
8.13 La modélisation simplifiée de la corrosion – Synthèse	204
9. L'application des méthodes probabiliste pour la modélisation de la dégradation des ouvrages atteintes la corrosion.....	205
9.1 Le principe de la méthode probabiliste	205
9.2 Apports possibles des méthodes probabilistes.....	206
9.3 Choix des variables aléatoires.....	206
9.4 Le(s) critère(s) de ruine	207
9.5 Les analyses effectuées.....	208
9.6 Les résultats des analyses probabilistes.....	210
9.7 Conclusions.....	213
10. Comparaison entre les prédictions et le retour d'expérience sur des éléments en béton armé de grandes dimensions soumis à la corrosion.....	214
10.1 Analyse des poutres vieillies en ambiance saline au L.M.D.C. de Toulouse (16 ans d'essai).....	214
10.2 Analyse des poutres vieillies en environnements agressifs (marin et industriel) de INCERC Roumanie (20 ans d'essai).....	220
10.3 La prédiction du comportement des corps d'épreuve en béton armé fissuré – Conclusions.....	228
10.4 Analyse de la perte de fonction des poteaux en béton armé supports de lignes électriques aériennes	230
10.5 L'étude du risque de corrosion sur un aéroréfrigérant	234
11. Conclusions générales.....	241
11.1 Acquit	241
11.2 Perspectives : sujets de recherche scientifique	243

11.3 Perspectives : nouveaux outils pour le développement scientifique et pour la maintenance	248
Références	250

Liste des symboles

ϕ - l'humidité relative
 λ - la conductivité thermique du béton (W / (m K))
 τ - la contrainte générée à l'interface acier béton (MPa)
 ρ - la densité du liquide
 Ψ - la différence de potentiel appliquée (V)
 δ - la perméabilité à la vapeur de l'air. $2.051E-10$ s
 Φ - la porosité du béton
 μ - la viscosité
 Ψ - le potentiel hydraulique
 α - paramètre cinétique
 γ - le coefficient d'exposition à la carbonatation
 ϵ_0 - la constante diélectrique du vide.
 λ_0 - la perméabilité aux gaz à une HR donnée ($m^2 / (Pa s)$)
 ϕ_{agg} - le diamètre du granulats (m) ;
 α_c - la surface spécifique du béton (m^2/kg)
 ΔC_{O_2} - le gradient de concentration de l'oxygène (mol/m^3)
 ρ_{Fe} - la densité du fer ($7800 kg/m^3$)
 ρ_{gz} - la densité du gaz (kg/m^3)
 λ_{gz} - la perméabilité aux gaz ($m^2 / (Pa s)$)
 ϕ_{hi} - le diamètre équivalent des granulats homogénéisés (m)
 γ_i - le coefficient d'activité chimique
 ρ_l - la densité du liquide (kg/m^3)
 λ_l - la perméabilité au liquide ($m^2 / (Pa s)$)
 δ_p - la perméabilité à la vapeur du matériau poreux (s)
 δ_p - la perméabilité à la vapeur du matériau poreux (s)
 ϵ_r - la constante diélectrique relative de la solution
 ρ_s - la densité du solide (béton) (kg/m^3)
 ρ_v - la densité de la vapeur
 μ - le facteur intrinsèque de résistance à la vapeur (adimensionnel)
 μ_i - le potentiel chimique (J/mol)
 μ_i^0 - le potentiel chimique de référence (J/mol)
 B - le facteur géométrique de la diffusion dépendant du béton
 C - paramètre empirique du modèle BET
 c_0 - la concentration en ions chlore de la solution « amont » (mol)
 c_i - la concentration d'ions libres dans la solution des pores (mol/m^3)
 c_i - la quantité d'ions libres dans la solution (kg/m^3)
 c_{ia} - la quantité d'ions adsorbés sur les parois des pores (mol/m^3)
 $c_{initiale}$ - la concentration initiale des chlorures dans le béton (mol/l)
 c_{is} - la quantité d'ions liés chimiquement (mol / m^3)
 c_{libre} - la concentration d'ions chlore libres au voisinage des armatures (mol/l)
 c_s - la chaleur spécifique du béton, (J/ (kg K))
 $c_{surface}$ - la concentration des chlorures en surface (mol/l)
 C_v - la concentration relative de vapeur = p_v / p_{gz}
 D_s - la conductivité liquide (kg m /s)
 D_a - le coefficient de diffusion « apparent » (m^2/s)
 D_{agg} - le coefficient de diffusion du granulats (m^2/s)
 D_{carbo} - le coefficient apparent de diffusion du CO_2 ($cm/s^{0.5}$)
 D_{Cl} - le coefficient de diffusion des ions chlore dans la solution des pores du béton (m^2/s)
 D_{hi} - le coefficient de diffusion du granulats homogénéisé (m^2/s)
 D_i - le coefficient de diffusion des ions dans la solution des pores (m^2/s)
 D_{O_2} - le coefficient de diffusion de l'oxygène (m^2/s)

D_p	- le coefficient de diffusion de la pâte (m^2/s)
D_{solution}	- le coefficient de diffusion de l'ion dans la solution (m^2/s) ;
D_v	- le coefficient de Fick ou le coefficient de diffusion de la vapeur (m^2/s)
D_w	- la diffusivité liquide (m^2/s)
E	- le potentiel du champ électrique (V)
e	- l'enrobage (m)
E_{eq}	- le potentiel de réversibilité de l'équation de l'électrode (V)
F	- la constante de Faraday (96484,6 C/mol)
$f(\text{HR})$	- le facteur de l'humidité relative
$f'(\text{HR})$	- le facteur fonction de l'humidité relative
F_m	- la force massique appliquée ($\text{Pa m}^2 / \text{kg}$). Ex : la gravité
g	- l'accélération gravitationnelle ($9,81 \text{ m/s}^2$)
$g(T)$	- le facteur fonction de la température
$h(\text{Cl}^-)$	- le facteur fonction de la concentration en chlorures
h_v	- la chaleur spécifique de l'évaporation (J/kg)
H_w	- l'enthalpie associée aux liquides et aux gaz dans le matériau (J/m^3)
i	- la densité de courant ($\mu\text{A/cm}^2$)
i_0	- la densité du courant d'échange ($\mu\text{A/cm}^2$)
i_a	- la « moyenne » de la densité du courant anodique de dissolution (A/m^2)
i_{lim}	- la densité du courant limite ($\mu\text{A/cm}^2$)
I_{refCl}	- la valeur de référence de la densité du courant de corrosion ($\mu\text{A/cm}^2$)
$\text{Isot}(\phi)$	- l'isotherme de teneur en eau (kg/m^3)
J	- le flux stationnaire des ions chlore, déterminé par la variation de la concentration dans le compartiment aval ($\text{mol/m}^2\text{s}$)
J_a	- le flux hydraulique de air ($\text{kg} / (\text{s m}^2)$)
J_{gz}	- le flux hydraulique de gaz ($\text{kg} / (\text{s m}^2)$)
J_i	- le flux ionique
J_{ic}	- le flux ionique de convection
J_l	- le flux hydraulique de liquide ($\text{kg} / (\text{s m}^2)$)
J_{li}	- le flux hydraulique de liquide ($\text{kg} / (\text{s m}^2)$)
J_v	- le flux hydraulique de la vapeur ($\text{kg} / (\text{s m}^2)$)
J_w	- le flux d'eau liquide
k	- l'épaisseur moyenne d'eau adsorbée sur les parois des pores (m)
K	- la perméabilité intrinsèque d'un matériau poreux
k	- le coefficient d'interaction chlore - béton
k	- paramètre empirique du modèle BET (avec des valeurs entre 0,7 et 0,9)
k	- le coefficient de transport du béton ($\text{cm/ans}^{1/2}$)
K_{Klink}	- la correction de Klinkenfeld,
K_{ps}	- le produit de solubilité du corps solide
K_w	- la perméabilité hydraulique (m/s)
l	- la longueur d'ancrage considérée.(m)
M	- le corps solide considéré
M_{Fe}	- la masse atomique du fer (56 g/mol)
M_{ol_v}	- la masse molaire de la vapeur d'eau, 0,018 kg/mol
N_{hi}	- nombre des granulats homogénéisés par m^3 de béton
\emptyset	- le diamètre de la barre d'armature (m)
p_{gz}	- la pression du gaz (Pa)
p_l	- la pression du liquide (Pa)
p_{sat}	- la pression de saturation (Pa)
p_v	- la pression partielle de la vapeur (Pa)
R	- la constante de gaz parfaites (8,3143 J/mol/K)
T	- la température absolue (K)
t	- le temps
t_{int}	- l'épaisseur de la zone d'interface acier -béton (m)
t_{iz}	- l'épaisseur de la zone d'interface (m) ;

t_r – le temps de remplissage de la porosité (s)
 v – la quantité de vapeur par m^3 de béton (kg/m^3)
 V – le potentiel électrique (V)
 V_{hi} – le volume des granulats homogénéisés (m^3)
 V_m – la capacité de la mono couche
 V_{ox} – le volume relatif de l'oxyde par rapport au fer
 w – la teneur en eau dans les pores du béton ($kg\text{ eau} / m^3\text{ béton}$)
 W_{gel} – la teneur en gel du béton ($kg\text{ C-S-H} / m^3\text{ béton}$)
 x – la profondeur de carbonatation (cm)
 x_{O_2} – le libre parcours moyen de l'oxygène (m)
 z – le coefficient de transfert de charge (la valence)
 $z_{Fe^{2+}}$ – la valence du fer dans la réaction anodique de dissolution
 z_i – la valence de l'espèce ionique i

Liste des tableaux

Tableau 1 - Ouvrages de génie civil présentant des pathologies de corrosion au Québec [Vezina, 1998]	2
Tableau 2 - Les fractions volumiques des composants de la pâte de ciment hydraté [Hansen, 1986], [Powers, Brownyard, 1946].....	6
Tableau 3 - La classification de taille des pores selon Mindess et Young [1981]	7
Tableau 4 - Les produits de solubilité des composantes principales de la pâte de ciment, d'après Reardon [1992].....	8
Tableau 5 - La composition typique de la solution des pores, mesurée sur un béton à base de ciment portland avec mûrissement scellé de 6 mois	8
Tableau 6 - Les potentiels des principales électrodes de référence (à 25°C).....	12
Tableau 7 - Etats thermodynamiques du fer, [Pourbaix, Zoubov, 1963].....	19
Tableau 8 - Techniques électrochimiques utilisées pour la caractérisation de la corrosion des aciers dans le béton d'après [Francois, Hevin, 2000]	29
Tableau 9 - Les caractéristiques du ciment et du béton considéré pour les simulations	75
Tableau 10 - La composition chimique de la solution des pores du béton (mélange soumis à un mûrissement scellé de 6 mois).....	76
Tableau 11 - La composition chimique du ciment ASTM Type 1 utilisé (% massique).....	76
Tableau 12 - Exemple numérique de l'application du modèle triphasique pour la prédiction du coefficient de diffusion des ions chlore à partir de la formulation initiale du béton	103
Tableau 13 - La structure de la base de données	105
Tableau 14 - Coefficients de diffusion de la vapeur	111
Tableau 15 - La composition du béton	125
Tableau 16 - La composition chimique du ciment (% massique)	127
Tableau 17 - La composition minéralogique du ciment (% massique)	127
Tableau 18 - Observations lors du chargement mécanique d'une éprouvette en « C ».....	128
Tableau 19 - Composition de la solution des pores des deux gâchées	130
Tableau 20 - Conditions aux limites pour l'essai de corrosion – migration	131
Tableau 21 - Paramètres de l'essai de spectroscopie par impédance électrique pour la détermination du « IR drop ».....	133
Tableau 22 - Configuration des courbes de potentiel polarisation	134
Tableau 23 - Suivis des éprouvettes en C plongées dans une solution saline.....	139
Tableau 24 - Concentrations critiques des ions chlore selon les diagrammes d'équilibre thermodynamique (selon Eq. 126).....	152
Tableau 25 - La distribution des zones anodiques et cathodiques pour quelques cas particuliers de corrosion	154
Tableau 26 - Les paramètres considérés pour la modélisation de la courbe E/I d'un acier passif dans le béton	156
Tableau 27 - La composition du mortier (e/c 0,5).....	161
Tableau 28 - Les caractéristiques de l'essai ACADI.....	162
Tableau 29 - Les résultats comparatifs des essais du test de rayure.....	166
Tableau 30 - Les volumes relatifs d'oxydes [Tuutti, 1982] et les types d'environnement où l'on peut les rencontrer.....	173
Tableau 31 - Le calcul du temps de remplissage de la zone d'interface acier - béton	173
Tableau 32 - La configuration de base de l'étude de sensibilité	180

Tableau 33 - Influence des principaux paramètres sur la déformation moyenne de la face endommagée.....	181
Tableau 34 - Le volume apparent des oxydes en fonction du type d'environnement.....	183
Tableau 35 - L'ouverture de fissure admissible selon l'Eurocode.....	184
Tableau 36 - Exemple d'application numérique.....	184
Tableau 37 - Valeurs proposées pour le coefficient d'exposition à la carbonatation.....	191
Tableau 38 - Les concentrations critiques considérées pour l'amorçage de la corrosion.....	194
Tableau 39 - La réduction critique du rayon de l'armature correspondant à l'apparition d'une épaufrure ou à une fissure le long de la barre avec une ouverture dépassant 0,3 mm....	204
Tableau 40 - Jeux de paramètres pour le cas concret.....	208
Tableau 41 - Jeux de paramètres type « étude de sensibilité ».....	209
Tableau 42 - Les types d'analyses effectuées.....	210
Tableau 43 - La composition du béton utilisé [François et coll., 1994].....	215
Tableau 44 - Les propriétés mécaniques du béton à 28 jours [François et coll., 1994].....	215
Tableau 45 - Conditions d'essai [Castel, 2000].....	216
Tableau 46 - Valeurs prédites des caractéristiques matériau du béton.....	216
Tableau 47 - Comparaison estimation – données expérimentales pour les poutres de type B (1 cm d'enrobage).....	219
Tableau 48 Estimation de l'état des poutres de type A (4 cm d'enrobage) dans l'année 2000 (16 ans d'exposition).....	220
Tableau 49 Composition du béton [Pepénar, 1999].....	222
Tableau 50 - Les caractéristiques de l'atmosphère marin à Constanta.....	223
Tableau 51 - Les caractéristiques de l'environnement industriel chimique.....	223
Tableau 52 - Valeurs prédites des caractéristiques du béton ordinaire.....	224
Tableau 53 - Description de l'environnement marin considéré lors de l'analyse.....	224
Tableau 54 - Description de l'environnement industriel chimique considérée lors de l'analyse.....	225
Tableau 55 - La prédiction du vieillissement des poutres en béton armé après 20 ans d'exposition en milieu marin.....	225
Tableau 56 - La prédiction du vieillissement des poutres en béton armé après 20 ans d'exposition en milieu marin.....	227
Tableau 57 - La composition du béton (estimation).....	233
Tableau 58 - Valeurs prédites des caractéristiques matériau du béton.....	233
Tableau 59 - La prédiction du vieillissement du poteau support de lignes à 40 ans.....	233
Tableau 60 - Les prédictions de la profondeur de carbonatation sur l'aéroréfrigérant.....	236
Tableau 61 - Sujets de recherche proposés.....	244

Liste des figures

Figure 1 - Les courbes potentiel – densité de courant d'un acier dans le béton.....	16
Figure 2 - Le digramme simplifié de la corrosion, d'après [Evans, 1968].	17
Figure 3 - Le diagramme de polarisation pour différents cas de contrôle électrochimique.....	18
Figure 4 - Digramme d'équilibre en fonction du potentiel et du pH du système fer - eau, à 25°C, (en ne considérant comme corps solides que Fe, Fe ₂ O ₃ , et Fe ₃ O ₄) [Pourbaix, 1963]	21
Figure 5 - Un digramme caractéristique de polarisation anodique d'un métal passivable	22
Figure 6 - Le diagramme d'équilibre électrochimique Fe - H ₂ O – Cl ⁻ ;	27
Figure 7 - Le montage à 3 électrodes –schéma de principe	28
Figure 8 - Différents circuits équivalents pour l'interface acier [Gu et Beaudoin, 1998].	32
Figure 9 - Spectroscopie par impédance de l'acier noir dans le béton [Gu et Beaudoin, 1998]33	
Figure 10 - Valeurs mesurées du courant de corrosion avec différentes techniques [d'après Gu et Beaudoin, 1998]. LPM – résistance de polarisation linéaire, AC –spectres par impédance interprétés avec deux circuits équivalents différents.....	34
Figure 11 - L'absence de corrélation entre la température et le courant de corrosion, pour des poutres soumises aux conditions climatiques, pendant un an [Andrade et coll. 1998].....	35
Figure 12 - L'effet de la teneur en ions chlore sur la cinétique de corrosion [Verbeck, 1976]	36
Figure 13 - La variation du courant de corrosion d'un acier dans le béton au cours de deux années d'exposition [Andrade et coll., 1998].....	37
Figure 14 - Effondrement d'une dalle de parking à l'Université Syracuse de New York.....	43
Figure 15 - L'évolution de l'adhérence acier béton suite à la corrosion des armatures [Projet GEO, 1996].....	44
Figure 16 - La fonction de saturation pour un béton à e/c 0,5, dit « classique » selon [Xi et coll., 1994], le Code_Aster [Chavant et coll., 1999] et [Baroghel-Bouny et coll., 1999]	50
Figure 17 - Les profils ioniques après trois mois d'exposition à une solution de NaCl.....	76
Figure 18 - La variation du coefficient d'activité chimique des ions sodium et chlore sur l'épaisseur de l'échantillon.....	77
Figure 19 - Profils d'ions chlore, hydroxyle et sodium pour le cas de la diffusion pure.....	79
Figure 20 - La solution du système d'équations différentielles généralisées. La concentration des ions chlore est représentée en fonction du temps et de la profondeur	81
Figure 21 - La variation du facteur α en fonction de la concentration des ions chlore dans la solution externe, pour un béton dont le pH initial est 13,8	82
Figure 22 - La solution exacte comparée à la solution simplifiée du problème de diffusion à 10, 90 et 340 jours.....	83
Figure 23 - Les cellules de migration, schéma de principe.....	84
Figure 24 - Variation apparente du coefficient de diffusion avec la molarité de la solution amont, d'après les résultats expérimentaux d'Arsenault [1997]	85
Figure 25 - Le flux stationnaire des ions chlore en fonction de la molarité de la solution amont (Résultats numériques).....	86
Figure 26 - Le rapport entre le coefficient de diffusion estimé sans tenir compte des couplages des flux ioniques ($D_{migration}$) et le coefficient de diffusion réel (D_{Cl})	86
Figure 27 - Variation de β en fonction de la molarité des ions chlore amont.....	88
Figure 28 - L'isotherme expérimentale d'interaction chlore – pâte exprimé par rapport à la masse de gel, d'après [Delagrave, 1997] et l'interpolation linéaire utilisée	91

Figure 29 - Influence de l'inverse du coefficient de diffusion des ions chlore sur la période d'amorçage de la corrosion.....	94
Figure 30 - Le modèle triphasique du béton	95
Figure 31 - La porosité mesurée des pâtes et mortiers [Delagrave, 1996] versus la porosité calculée par le modèle de Powers	97
Figure 32 - La densité de la fonction $X = D_{\text{prédit}} / D_{\text{mesuré}}$	106
Figure 33 - Corrélation modèle – base de données.....	107
Figure 34 - La variation de la pression de vapeurs saturantes avec la température	113
Figure 35 - La variation de la diffusivité liquide D_w (m^2/s) et de la conductivité liquide D_ϕ (divisée par 180 kg d'eau) pour un béton, selon les relations du Code_Aster EDF	116
Figure 36 - La diffusivité liquide pour un béton $e/c = 0,5$ (d'après Kunzel, [1997]).....	117
Figure 37 - Evolution du coefficient de diffusion des ions chlore en fonction de l'humidité relative selon Francy [1998].....	121
Figure 38 - Les caractéristiques géométriques de l'éprouvette en « C »	126
Figure 39 - Diagramme force – déplacement absolu du piston pour l'échantillon C 730-4 chargé jusqu'à l'état limite ultime (ELU)	127
Figure 40 - Essais de corrosion – migration. Schéma de principe	129
Figure 41 - Comparaison essai de migration / simulation numérique [Samson, 1999].....	130
Figure 42 - Les profils de concentration en ions chlore après migration (simulations des essais 1, 2, 3 selon le Tableau 20).....	131
Figure 43 - Schéma du montage utilisé pour les corps d'épreuve en C.....	133
Figure 44 - Courbes E / i cathodiques de l'acier dans le béton en différents états de contrainte et de fissuration. Pas d'influence notable de la fissuration	136
Figure 45 - Courbes E / i cathodique dans le béton et en solution équivalente. On observe la polarisation supplémentaire dans le béton et le courant limite en solution.	137
Figure 46 - L'influence de l'état de contrainte sur la courbe de polarisation anodique des aciers dans le béton.	138
Figure 47 - L'évolution typique des courbes de potentiel polarisation d'un acier dans un béton fissuré en contact avec une solution saline.....	140
Figure 48 - Etude comparative concernant l'influence de la fissuration sur la cinétique anodique	141
Figure 49 - Les courbes E / i de l'acier en solution avec différentes concentrations en ions Cl^-	142
Figure 50 - Courbes E / i cathodiques des aciers en solution en fonction de différentes molarités des ions chlore.	143
Figure 51 - Courbes E / i des aciers dans le béton en état passivé et en état corrodé (à la suite des essais de corrosion migration).....	144
Figure 52 - Spectroscopie par impédance d'une éprouvette soumise à l'essai de « corrosion – migration ». La chute ohmique important indique la présence des produits de corrosion dans le béton. L'absence du « 3 ^{ème} cercle » indique l'absence des oxydes à l'interface acier solution.....	145
Figure 53 - Courbes de E / i des aciers en état dépassivé par les ions Cl^- (0,2 M) en solution et résultant des essais de corrosion migration. La disparition des produits de corrosion a accéléré la cinétique anodique.....	146
Figure 54 - Courbes E / i cathodiques de l'acier dans le béton en état passivé et dépassivé par les ions chlore	147

Figure 55 - La comparaison courbes E / I mesurée et prédite par le modèle de corrosion.....	155
Figure 56 - La procédure ACADI – schéma de principe	159
Figure 57 - La courbe potentiel – densité de courant du système électrochimique analysé (acier – béton + solution saline). On observe le potentiel de dégagement de l’oxygène à 0,8 V vs ENH, environ.	160
Figure 58 - Vue en coupe de l’éprouvette.....	160
Figure 59 - Instrumentation avec des jauges de déformation des prismes.....	161
Figure 60 - L’évolution dans le temps de la densité du courant anodique de dissolution lors de l’essai ACADI.....	163
Figure 61 - La déformation des jauges dans le temps lors de l’essai ACADI.	164
Figure 62 - Le résultat du suivi de l’émission acoustique dans l’essai ACADI. (En pointillé, le signal brut, avec trait continue – le signal filtré pour éliminer l’effet des facteurs parasites comme le bouillage, le dégagement d’hydrogène à cathode, etc.)	164
Figure 63 - La diffractométrie par rayons X des produits de corrosion de la procédure ACADI. Les principaux oxydes sont la goëthite, l’akaganéite et la magnétite.	165
Figure 64 - Le test de rayure (schéma de principe)	166
Figure 65 - Vue au microscope optique de la trace résultant d’un test de rayure. Les produits de corrosion ont été grattés par l’aiguille.	167
Figure 66 - Vue au MEB de la zone d’interface pâte – acier. L’épaisseur varie de 20 à 60 μm	168
Figure 67 - La cartographie par microsonde de la teneur en fer (noir – teneur minimale).....	169
Figure 68 - La cartographie par microsonde de la teneur en oxygène (noir – teneur minimale)	169
Figure 69 - La cartographie par microsonde de la teneur en ions chlore (noir – teneur minimale).....	170
Figure 70 - La cartographie par microsonde de la teneur en oxygène au droit d’une fissure le long de la barre, provoquée par la croissance des produits de corrosion (noir – teneur minimale).....	170
Figure 71 - La cartographie par microsonde de la teneur en fer au droit d’une fissure le long de la barre, provoquée par la croissance des produits de corrosion (noir – teneur minimale)	171
Figure 72 - Représentation schématique de la formation d’oxydes	176
Figure 73 - La géométrie de la simulation EF et la carte d’endommagement du béton provoqué par la formation des produits de corrosion. La légère excentricité de la barre correspond à la position réelle de l’armature dans l’échantillon.....	177
Figure 74 - Les fissures formées le long de la barre lors de l’essai ACADI (vue générale en coupe).....	178
Figure 75 - Les fissures formées le long de la barre lors de l’essai ACADI (vue détaillée de la zone de contact acier - béton).	178
Figure 76 - Carte de déplacements selon la direction xx . Nous avons mis en évidence les nœuds correspondant à la position d’une jauge.	179
Figure 77 - La comparaison entre la déformation des jauges mesurée expérimentalement et prédite par la modélisation par éléments finis	179
Figure 78 - L’influence relative de paramètres de modélisation sur la déformation de la face endommagée de l’éprouvette, selon les données du Tableau 33	182
Figure 79 - La relation réduction de section d’acier – ouverture de fissure pour un béton de porosité 0,1 et un enrobage de 10 mm. Deux volumes d’oxyde sont considérés	184

Figure 80 - Le scénario de dégradation considéré par l'approche globale	189
Figure 81 - Le facteur $f(HR)$ exprimant l'influence de l'humidité relative sur la cinétique de carbonatation.....	191
Figure 82 - Représentation graphique du facteur $g(T)$	195
Figure 83 - L'influence de l'humidité relative sur la cinétique de corrosion.....	196
Figure 84 - Le schéma de chargement d'une barre comprimée	202
Figure 85 - L'évolution dans le temps de la probabilité de défaillance. On observe les trois phases distinctes de la corrosion proposée par Tuutti [1982].....	210
Figure 86 - L'évolution de la probabilité de ruine dans le temps selon le critère limite de fissuration et selon le critère mécanique	211
Figure 87 - L'enrobage de béton nécessaire, en fonction de la concentration en chlorures à la surface, pour assurer sur une période de 20 ans une perte de moment résistant inférieure à 20%	213
Figure 88 - Schéma des poutres [François, 1994]	215
Figure 89 - Profils de pénétration à 5 ans des ions chlore, exprimés en % de chlore libre par rapport à la masse de ciment. Comparaison expérience - prédiction.....	217
Figure 90 - Relation chlore libre – chlore total [François, 1994].....	218
Figure 91 - La géométrie des poutres et le schéma de ferrailage. Les dimensions sont en cm.	221
Figure 92 - Poutres conservées sous charge à la station d'essai en environnement marin de Constanta	222
Figure 93 - Le profil prédit de chlore libre (% par rapport au ciment) après 20 ans d'exposition en environnement marin.....	226
Figure 94 - Le profil prédit de chlore libre (% par rapport au ciment) après 20 ans d'exposition en environnement industriel	228
Figure 95 - Diagrammes expérimentaux moment – flèche des poutres fissurées et non fissurées conservées en environnement marin [Pepenaar, 1999]	229
Figure 96 - Poteau support de ligne endommagé par la corrosion des aciers [Vie, 1994]	230
Figure 97 - Essai in situ de flexion composée sur un poteau EDF [Vanackere et coll., 1993].	231
Figure 98 - La section d'un poteau pour le support des lignes de moyenne tension [Vie, 1994]	232
Figure 99 - Tour aéroréfrigérante	235
Figure 100 - Histogramme des profondeurs de carbonatation mesurées à 21 ans sur la face interne de l'aéroréfrigérant	237
Figure 101 - Histogramme des profondeurs de carbonatation mesurées à 21 ans sur la face externe de l'aéroréfrigérant	237
Figure 102 - Les cartes de profondeur de carbonatation sur la surface développée de l'aéroréfrigérant (faces interne et externe à 21 et 60 ans) [Courtois, Petre-Lazar, Gérard, 1999]	239
Figure 103 - La profondeur de carbonatation et l'enrobage sur une génératrice de l'aéroréfrigérant [Courtois, Petre-Lazar, Gérard, 1999].....	240
Figure 104 - Impression d'écran du logiciel LEO 2.0	249

Introduction

Le béton armé est un matériau de construction économique qui se prête à une utilisation variée. Les ouvrages en béton armé sont, généralement, fiables et ont des durées de vie variant de 40 à 120 ans. Dans le temps, ces ouvrages vieillissent sous l'action de l'environnement et les maîtres d'ouvrage effectuent un effort constant de maintenance. Selon la philosophie de conception des éléments en béton armé, la maintenance doit se réduire à un suivi régulier et à des travaux courants d'entretien comme le nettoyage et la réfection des revêtements de protection.

En pratique, il existe des situations où les ouvrages en béton armé se dégradent plus vite ou plus sévèrement que prévu suite à des fautes de conception ou de mise en œuvre, ou suite à une mauvaise utilisation des matériaux par rapport à l'agressivité de l'environnement, ou le plus souvent, à cause d'une combinaison de tous ces facteurs. La corrosion des armatures est un mécanisme de dégradation fréquent, qui, dans ensemble coûte cher aux nations. En Amérique du Nord, le coût total des dégradations de l'infrastructure en béton liée à la corrosion par les sels fondants est estimé à 150 milliards de dollars [Broomfield, 1997]. Annuellement, 100 millions de dollars sont investis aux Etats-Unis dans la réparation des infrastructures et entre 50 et 150 millions \$ sont nécessaires pour la réparation des stationnements [Transportation Research Board, 1991]. Malgré ces coûts, l'utilisation des sels de chlore reste la méthode de déverglaçage la plus rentable, donc cette problématique reste d'actualité. Dans les années 1987 – 1993 le « Strategic Highway Research Program » a investi environ 10 millions de dollars dans des programmes de recherche centrés sur ce sujet [Broomfield, 1999].

Comme on peut le voir dans le Tableau 1, au Québec, en 1998, environ 25 % de l'infrastructure présente des pathologies de corrosion [Vezina, 1998].

Tableau 1 - Ouvrages de génie civil présentant des pathologies de corrosion au Québec
[Vezina, 1998]

Période	Nombre total des ouvrages construits dans la période	Nombre des ouvrages construits dans la période, présentant des traces de rouille	Nombre des ouvrages construits dans la période, présentant des épaufrures
Avant 1965	925	234	188
1966 – 1975	495	153	88
1976 –1985	288	48	22
Après 1986	21	5	4
TOTAL	1729	440 (25,4 %)	302 (17,5 %)

Le nombre élevé de cas de dégradation par la corrosion s'explique par le fait que ce processus est un phénomène normal qui permet au fer de passer dans un état plus stable au sens de la thermodynamique [Raharinaivo, 1995].

Selon Tuutti [1982], la vie d'un ouvrage est composée de plusieurs étapes :

l'incubation : quand aucune dégradation n'est enregistrée mais les conditions favorables pour la corrosion se développent ;

l'amorçage est la phase de transition quand la corrosion commence par la dépassement de l'acier ;

la propagation : quand la structure se dégrade par la corrosion. Lors de cette étape on constate l'apparition des premières pathologies observables qui ensuite s'intensifient pour mener à la ruine de l'ouvrage.

Lors de la conception d'un ouvrage, il est généralement demandé que la structure soit dans la phase d'incubation pendant toute la durée de service. En réalité, la situation est plus complexe. Une première cause est que les ouvrages en béton sont généralement fissurés et qu'au droit des fissures la corrosion s'amorce très vite après quelques mois [François et coll., 1994]. Dans d'autres cas, la corrosion est une réalité objective, ainsi que les limites budgétaires. Les maîtres d'ouvrage sont obligés d'accepter un certain niveau de corrosion, à condition que la sécurité et les capacités en service des ouvrages restent satisfaisantes [Gérard, Petre-Lazar, 1999]. D'où l'importance de quantifier l'évolution de ce mécanisme de dégradation et son influence sur les performances des ouvrages pour pouvoir effectuer des analyses de risque et

optimiser le processus décisionnel [Heinfling et coll., 1999]. Ces estimations requièrent des connaissances profondes des matériaux et de leurs interactions.

L'objectif de cette thèse est de proposer une approche globale pour la prédiction de l'évolution dans le temps de la corrosion des armatures et de ses effets sur les fonctions des ouvrages.

Notre souci est de développer un outil d'aide à la décision utilisable par les praticiens de génie civil. Ainsi, pour réduire le temps de calcul nécessaire, notre choix est d'utiliser **des modèles simplifiés** qui décrivent les phénomènes réels déterminants, **en se basant sur des lois physiques**. Les entrées nécessaires pour les analyses doivent rester accessibles. Quand cela n'est pas possible, nous devons proposer des méthodes d'estimation et l'utilisation des bases des données. En pratique, l'environnement et les caractéristiques matériaux sont des paramètres avec un fort caractère aléatoire. Pour considérer ces aspects, **nous couplons l'approche déterministe aux méthodes probabilistes.**

Ce document est structuré en trois parties. Nous commençons par une synthèse de la documentation scientifique consacrée à ce sujet (chapitres 1 à 4). Une deuxième partie présente le développement de l'approche globale (chapitres 5 à 9). Dans le chapitre 10, nous appliquons cette méthode pour analyser des cas concrets (des essais sur des corps d'épreuves de grandes dimensions et le retour d'expérience de l'exploitation de structures EDF).

Tout au long du document, les limites des hypothèses considérées sont discutées. Ce que nous proposons est une approximation raisonnable de la réalité, et dans beaucoup de situations, cela suffit pour une prise de décision. L'originalité de notre approche est de construire un cadre pour le décisionnel basé sur le caractère évolutif des risques de défaillance. Nos travaux n'ont pas pour objectif d'être exhaustifs et plusieurs questions nécessitent des recherches supplémentaires. Nous en présentons au chapitre 11 des pistes pour les années futures.

Revue de la documentation

CHAPITRE I

1. Les matériaux et les mécanismes de corrosion

1.1 Le béton

Le béton est un matériau poreux, résultant d'un mélange de sable, granulats, ciment, eau et, souvent, d'adjuvants et d'ajouts complémentaires (filler, fumée de silice, cendres volantes, laitiers, etc.). Trois phases coexistent dans le béton : solide, liquide et gazeuse.

1.1.1 La phase solide

La phase solide des matériaux à base de ciment est constituée des granulats (gravier, sable) et de la pâte de ciment. La pâte de ciment est formée des produits d'hydratation et des grains anhydres de ciment.

En ce qui concerne la corrosion des armatures, les granulats sont généralement inactifs. Leur présence ralentit la pénétration des agents agressifs dans le béton, comme le montre les études théoriques [Garboczi, Bentz, 1998] et expérimentales [Rodgers, 1995], [Delagrave, 1996]. Toutefois, ils peuvent contenir des impuretés et leurs pores peuvent retenir des liquides qui peuvent avoir une influence sur la cinétique de corrosion. Dans certains cas de protection cathodique, il a été observé le déclenchement des réactions alcali – granulats contenant de la silice réactive. La zone d'interface entre les granulats et la pâte est plus poreuse, ce qui peut influencer les propriétés de transport du béton [Garboczi, Bentz, 1997], [Shane et coll., 1998].

La pâte de ciment hydraté est un matériau poreux avec une grande surface spécifique, de l'ordre de 200 m²/g [Lea, 1956]. Elle est composée en majorité (50 – 70 % du volume) de silicates de calcium hydraté, (habituellement appelés C-S-H), de la portlandite (Ca(OH)₂, environ 10 à 20 % du volume), de l'ettringite (3 CaO·Al₂O₃ ·3CaSO₄·32H₂O), de

monosulfoaluminate ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) et d'aluminate hydraté ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

La structure de la pâte de ciment a une importance majeure pour la durabilité de l'ouvrage, parce que la pénétration des agents agressifs se fait par ces pores. La distribution de la porosité d'une pâte de ciment s'étale de 10 nm à 10 μm [Verbeck, Helmuth, 1968] et dépend du type de ciment, du rapport e/c et du degré d'hydratation. Malheureusement, il n'existe pas de modèle théorique donnant une description complète de la structure poreuse de la pâte de ciment hydraté.

Selon [Powers, Brownyard, 1956], les hydrates forment un gel composé des particules colloïdales, sous forme de tubes creux, reliés par des forces de Van der Waals. Les pores de gel ont une taille fixe (1,5 – 2 nm) et représentent 28 % du volume des hydrates. Tout espace non rempli par des produits d'hydratation est identifié comme porosité capillaire. Selon Powers et Brownyard, un rapport e/c est suffisant pour l'hydratation complète du ciment, donc en dessous de cette valeur il n'existe pas de porosité capillaire si l'hydratation est complète. Ce modèle est basé sur des essais d'adsorption de la vapeur d'eau interprétés à l'aide de la théorie BET. Son principal avantage est de permettre l'estimation du bilan volumique des composants principaux de la pâte de ciment en fonction du rapport e/c et du degré d'hydratation α , comme présenté dans le Tableau 2.

Tableau 2 - Les fractions volumiques des composants de la pâte de ciment hydraté [Hansen, 1986], [Powers, Brownyard, 1946]

Volume des hydrates	$\frac{0,68\alpha}{e/c + 0,32}$	Eq. 1
Volume de ciment anhydre	$\frac{(1-\alpha)0,32}{e/c + 0,32}$	Eq. 2
Volume des pores de gel	$\frac{0,19\alpha}{e/c + 0,32}$	Eq. 3
Volume des pores capillaires	$\frac{e/c - 0,36\alpha}{e/c + 0,32}$	Eq. 4
Volume total des pores	$\frac{e/c - 0,17\alpha}{e/c + 0,32}$	Eq. 5

Selon Feldman et Sereda [1968], la structure des C-S-H est composée de feuillets dont l'assemblage varie selon la température et l'humidité. La différence fondamentale, par rapport aux travaux de Powers, est que l'eau peut circuler dans l'espace interfeuillelet lors de l'humidification et du séchage. Ce modèle permet de comprendre les phénomènes de retrait et fluage dans les matériaux cimentaires, mais il ne se prête pas à une description quantitative. En se basant sur ce modèle, Mindess et Young [1981] proposent une classification des pores, en fonction de leur rayon (voir le Tableau 3).

Selon Wittmann [1976], la structure des C-S-H change en fonction de l'humidité relative, comme un xérogel. Ceci est le résultat d'analyses de l'énergie de surface des particules de gel. Si l'humidité relative est inférieure à 50 %, l'énergie de surface entre les particules de gel est importante. Pour des valeurs supérieures d'humidité, de minces couches d'eau s'adsorbent sur des particules en les écartant.

Tableau 3 - La classification de taille des pores selon Mindess et Young [1981]

Pores	Rayon (nm)
Capillaires gros	30 - 5000
petits	6 - 30
Pores de gel externes au C-S-H	1,2 - 6
interlamellaires	0,3 - 1, 2
interfeuillets	0,3

1.1.2 La phase liquide

En se basant sur les travaux de Powers, Brunauer et coll. [1970] ont étudié l'état de l'eau dans le solide. Selon ces auteurs, l'eau dans la pâte de ciment hydraté se trouve sous quatre formes : l'eau liée chimiquement, l'eau adsorbée à la surface des C-S-H, l'eau interfeuillelet et l'eau contenue dans les pores capillaires. Cette classification est basée sur l'hypothèse que l'eau interfeuillelet est fortement liée et que si elle est retirée par un séchage intense, des transformations irréversibles se produisent.

Sierra a complété le modèle de Feldman et Sereda et classifie l'eau dans la pâte de ciment en : l'eau hydroxilique directement liée au C-S-H, l'eau interfeuille liée au C-S-H par des ponts d'hydrogène et l'eau interlamellaire [Sierra, 1980].

La composition chimique de l'eau dans le béton est en directe liaison avec les phénomènes de dissolution / précipitation dans la matrice cimentaire. Selon [Reardon, 1992], la solution des pores est en équilibre thermodynamique avec les composantes de la phase solide (Tableau 4) et en conséquence, elle est fortement chargée en ions. Une composition typique de la solution est présentée dans le Tableau 5.

Tableau 4 - Les produits de solubilité des composantes principales de la pâte de ciment, d'après Reardon [1992]

Produit solide	Formule	Produit de solubilité (mmoles) ^x
Portlandite	Ca(OH) ₂	7184,23
Ettringite	3CaO 3CaSO ₄ Al ₂ O ₃ 32H ₂ O	6,45
Aluminate hydraté	3CaO Al ₂ O ₃ 6H ₂ O	4380,92
C-S-H		?

Tableau 5 - La composition typique de la solution des pores, mesurée sur un béton à base de ciment portland avec mûrissement scellé de 6 mois

Ion	Concentration (mmol/l)
OH ⁻	690
Na ⁻	265
K ⁻	519
SO ₄ ²⁻	48
Ca ²⁺	1,3
Al(OH) ₄ ⁻	0,075
Cl ⁻	-

Durant la vie du béton, la composition de la solution change suite à l'hydratation et à la pénétration des agents externes. Les changements dans la solution des pores peuvent avoir des effets sur la matrice solide. Par exemple, si les ions OH⁻ sont lessivés, le pH de la solution chute et les phases solides sont dissoutes [Gérard, 1996]. Des nouveaux produits peuvent,

également, se former comme dans le cas des attaques par les sulfates [Marchand et coll., 1999].

Pour la corrosion des armatures, la connaissance de la composition de la solution des pores au voisinage de l'acier est essentielle, parce que tous les processus électrochimiques en dépendent.

1.1.3 La phase gazeuse

Cette phase est contenue dans la porosité, au même titre que la phase liquide. Le volume total du gaz varie entre 5 et 20 %, dépendant de la porosité et de l'humidité relative. On y trouve un mélange d'air, de vapeur d'eau et des polluants atmosphériques, selon des proportions variables.

Du point de vue de la durabilité en service, il convient de faire la différence entre l'air contenu dans des pores fermés ou dans des bulles, et l'air contenu dans la porosité communicante. Les bulles contenant de l'air entraîné lors du malaxage favorisent la résistance du béton aux cycles de gel – dégel [Pigeon, Marchand, 1997] et sont inertes vis-à-vis de la corrosion. C'est l'air contenu dans la porosité connectée qui est un facteur de risque pour la durabilité parce qu'il peut favoriser la pénétration des agents agressifs environnementaux vers l'armature. Cette pénétration est souvent accompagnée de l'acidification de la solution des pores et de la dépassivation de l'acier.

1.2 L'acier

Les matériaux métalliques sont obtenus par traitement des minerais composés d'oxydes et de sulfures. La cohésion d'un matériau métallique est due à une liaison spécifique assurée par «un nuage d'électrons libres» qui cimente l'arrangement des atomes ionisés. En d'autres termes, les atomes qui constituent ce matériau perdent chacun quelques électrons qui sont délocalisés et mis en commun.

Les principaux matériaux métalliques utilisés dans le génie civil sont les aciers non alliés constitués de grains cristallisés, parfaitement jointifs. Les électrons libres traversent les joints

et assurent la cohésion mécanique du solide. La nature des grains dépend du matériau et de la méthode de fabrication.

Les aciers non alliés, non traités thermiquement, sont formés de gros grains (de l'ordre de 100 μm) de ferrite (fer avec une structure cristalline cubique centrée et des atomes de carbone en solution), de perlite (une alternance de lamelles de ferrite et de cémentite, Fe_3C) et d'impuretés non métalliques précipitées [Raharinaivo, 1995].

Les aciers non alliés, traités thermiquement, comportent d'autres types de grains, en général, plus petits. La martensite s'obtient par un refroidissement rapide après un chauffage au-delà de 950 °C. Elle est constituée des aiguilles fines et dures à base des cristaux quadratiques centrés. La martensite confère aux aciers une résistance élevée qui est accompagnée par la fragilité. Un refroidissement modéré conduit à la transformation d'aiguilles dans des petites sphères (sorbite) alors qu'un refroidissement lent donne naissance à des petites plaquettes (bainite) [Raharinaivo, 1995].

En dehors des éléments de base présentés ici, les aciers contiennent des impuretés inévitables provenant du processus de fabrication. Une première famille est constituée d'inclusions, comme le soufre et l'oxygène, qui forment des précipités. Celles-ci ont une action très défavorable sur les propriétés des produits, pouvant servir d'amorce de rupture, d'initiation à la corrosion par piqûres ou des pièges réversibles ou l'hydrogène peut s'accumuler dans le cas de la fragilisation par H_2 . Un deuxième type d'impuretés, comme le phosphore, reste en solution, fragilise les joints de grains et provoque des contraintes résiduelles élevées lors du soudage.

La teneur en carbone influence d'une manière dominante les propriétés mécaniques des aciers. Ainsi, les aciers dits à haute résistance, pour divers câbles, ont une teneur en carbone élevée, de l'ordre de 0,7 – 0,8 %. Les aciers nécessitant une grande déformabilité, comme les armatures du béton, ont une teneur en carbone faible, de l'ordre de 0,1 à 0,2 %.

Dans la métallurgie moderne, l'amélioration des aciers non alliés passe par une meilleure maîtrise de la fabrication. Des progrès ont été réalisés dans la diminution du niveau de sulfures et oxydes ($\text{S} < 10..20 \text{ ppm}$, $\text{O} < 10 \text{ ppm}$) et dans la réduction de l'allongement des inclusions, produit lors du laminage. Des critères de qualité, basés sur l'analyse d'images au microscope, ont été développés pour quantifier la présence des inclusions et leur morphologie.

La diversité des types d'aciers «de construction » explique les différences de comportement en ce qui concerne les mécanismes et les formes de corrosion.

1.3 La corrosion des métaux

1.3.1 Généralités

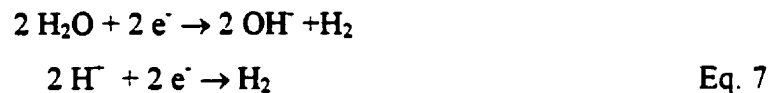
La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par des réactions électrochimiques qui conduisent à un transfert d'ions et d'électrons à l'interface métal - solution, sous l'influence d'une différence de potentiel entre les deux phases. A la surface d'un métal, on a deux types de réactions parallèles et simultanées, liés par un bilan électronique précis. On les appelle les réactions électrochimiques conjuguées :

1. Réaction anodique (oxydation du métal). L'ion métallique quitte le réseau cristallin solide et passe en solution. Il laisse une quantité équivalente d'électricité dans la phase solide :



2. Réaction cathodique - réduction d'un oxydant présent dans la solution par capture d'électrons fournis par la cathode. Selon l'environnement et la quantité d'oxygène à la cathode on obtient :

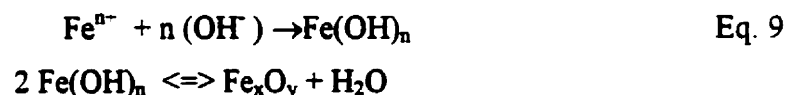
- en l'absence d'oxygène



- en présence d'oxygène



Les réactions anodiques et cathodiques se produisent au contact métal - solution électrolytique. On peut aussi avoir des réactions secondaires et les produits formés peuvent se déposer à la surface du métal :



L'état électrochimique d'un métal dans une solution est caractérisé par la différence entre son potentiel électrique et une électrode de référence. Ce paramètre exprime la facilité avec laquelle une particule chargée peut quitter le métal.

Tableau 6 - Les potentiels des principales électrodes de référence (à 25°C)

Électrode de référence	Abréviation	Potentiel (V vs ENH)
Électrode normale d'hydrogène	ENH	0,000
Électrode de cuivre en solution de sulfate de cuivre	Cu/CuSO ₄	+ 0,320
Électrode de calomel saturé	ECS	+ 0,241
Électrode d'argent	Ag/AgCl	+ 0,290
Électrode de zinc en eau de mer		- 0,8

La vitesse d'une réaction électrochimique est exprimée en fonction de la charge électrique échangée par intervalle de temps – **le courant**. Cette grandeur est directement reliée à la quantité de substance produite ou consommée par la loi de Faraday. Si le courant est exprimé par unité d'aire, on parle de **densité de courant**.

Les calculs thermodynamiques permettent d'identifier le type de corrosion par rapport au déplacement probable d'un état d'équilibre vers un autre [Pourbaix, Zoubov, 1963]. Le mécanisme et la cinétique du processus de corrosion peuvent être déterminés par l'analyse des courbes de polarisation (potentiel - courant).

1.3.2 Les formes et les mécanismes de corrosion

La dégradation électrochimique des métaux peut se produire sous plusieurs formes. Nous présentons une classification proposée par [Raharinaivo, 1995] qui prend en compte la **répartition de la zone anodique** :

La corrosion généralisée correspond à une dissolution uniforme du métal. On la rencontre quand la zone de réaction cathodique est proche de la zone anodique.

La corrosion localisée (par piqûres) apparaît si les zones anodiques et cathodiques sont petites et se trouvent dans des endroits prédéterminés (par les défauts locaux et les impuretés).

La corrosion sélective est possible si le matériau métallique a des constituants très différents et certains grains se dissolvent.

La corrosion bimétallique est possible lorsque deux métaux sont en contact et un se dissout au profit de l'autre (couples galvaniques).

La corrosion cavernieuse est produite par une hétérogénéité des propriétés physiques ou chimiques de la solution agressive (piles de concentration) ou par l'aération différentielle. Elle se caractérise par une attaque intense suite à la formation des micro piles dans les crevasses du métal.

La corrosion sous contrainte est induite par l'action simultanée de la corrosion et d'une sollicitation mécanique constante. (Si les forces appliquées sont variables, on parle de fatigue - corrosion.) Dans le génie civil, la corrosion sous contrainte est spécifique aux aciers à haute résistance. Le résultat est la rupture des câbles sans réduction de section ou autres signes préalables. Le mécanisme de la corrosion sous contrainte peut être de deux types :

- **corrosion fissurante sous tension** : une fissure inter ou transcristalline , née dans un défaut local de la couche de passivation, grandit sous l'action combinée de la dissolution très localisée et des contraintes mécaniques ;
- **fragilisation par l'hydrogène** : la ductilité des aciers à haute résistance est diminuée par une augmentation de la concentration d'hydrogène qui peut résulter d'une réaction cathodique (favorisée par l'absence de O_2) ; le H_2 se rassemble dans les zones où la déformation est plus forte ; une petite fissure due à un petit défaut de géométrie augmente par des sauts successifs qui correspond à la rupture d'un volume fragilisé (possible quand la concentration de H_2 a dépassé un certain seuil).

Une autre classification est possible si on prend en compte l'origine des agents agressifs :

La corrosion atmosphérique est fondamentalement liée à la teneur en eau dans l'environnement. Plus le climat est humide, chaud et les brouillards fréquents, plus la corrosion est accrue. Les poussières, le brouillard salin, la pollution (CO_2 , H_2SO_3 , HNO_3) et certains produits ajoutés volontairement (les sels fondants) ont un effet défavorable sur la passivité des métaux. L'agressivité de l'environnement est schématisée par le type d'activité économique : rural, urbain, industriel et maritime [Mor, 1975].

La corrosion par les eaux naturelles dépend de facteurs physiques (comme la température et les flux d'eau qui affectent la stabilité des produits de corrosion), chimiques (l'acidité de l'eau par exemple) et biologiques. Aussi, les variations des niveaux d'eau accélèrent le risque de corrosion. La corrosion est plus importante près de la surface libre où la teneur en oxygène est plus élevée.

La corrosion dans les sols dépend de la teneur en eau, de la présence de sels dépassivants, du pH et de la résistivité du sol. Une polarisation électrique, due aux courants vagabonds, peut placer le métal dans le domaine de corrosion.

La corrosion bactérienne est possible selon cinq processus combinés, agissant seuls ou se succédant chronologiquement [Brevet et coll., 1997] :

- la corrosion chimique due à un agent corrosif produit du métabolisme des micro-organismes (acides, ammoniac,, etc.) ;
 - la corrosion électrochimique issue de la formation des piles d'aération différentielle ou de concentration des sels en surface du métal au droit des micro-organismes ;
 - la corrosion électrochimique liée à la dépolarisation cathodique par les micro-organismes;
 - la destruction des films protecteurs (naturels ou artificiels) par les micro-organismes ;
- l'inhibition ou la destruction des inhibiteurs de corrosion.

1.3.3 Notions d'électrochimie

L'immersion d'un métal dans une solution électrolytique déclenche des réactions au contact solide - solution. Ces réactions, appelées réactions d'électrode, développent spontanément un potentiel connu sous le nom de **potentiel stationnaire (E_s)**. La vitesse de la réaction anodique est égale à la vitesse de la réaction cathodique, selon le principe de la conservation de la charge totale du système.

Dans le temps, on constate que le potentiel de l'électrode métallique E_r se déplace vers une nouvelle valeur E_i . La différence $E_i - E_r$ est appelée **polarisation**. Selon la conception moderne des processus d'électrode, la polarisation est due à deux phénomènes principaux :

- la modification de la concentration des réactants à l'interface métal - solution, due aux courants électriques (**polarisation de concentration**) ;
- le ralentissement des réactions d'électrode en raison du transfert de charge (**surtension** ou **polarisation électrochimique**).

Le résultat pratique de la polarisation est le ralentissement de la cinétique des réactions selon un facteur pouvant varier de 10 à 100.

La corrosion électrochimique des métaux est donc le résultat de plusieurs processus élémentaires. La vitesse de corrosion est gouvernée par le processus le plus lent. Selon la situation, on peut avoir une cinétique électrochimique ou une cinétique de diffusion.

On établit la vitesse de corrosion en fonction de ses composantes en analysant les courbes « **potentiel - densité de courant** » $E = f(i)$, tel qu'illustré à la Figure 1. On peut également déterminer le facteur qui contrôle la corrosion. Ces courbes sont mesurées avec un montage expérimental similaire à celui présenté dans la Figure 7 et les différentes procédures d'essai possibles sont synthétisées par Nagy [1993].

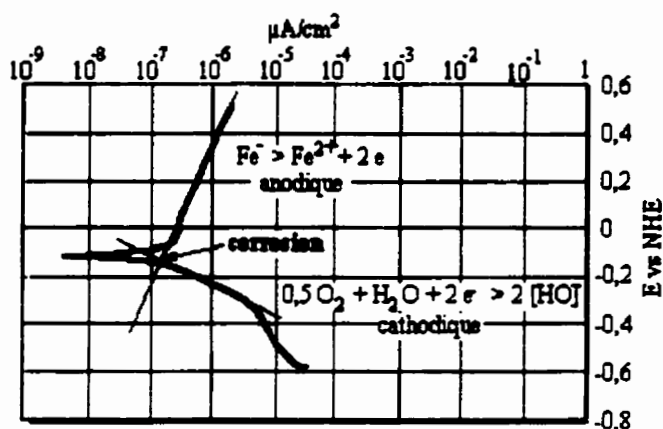


Figure 1 - Les courbes potentiel – densité de courant d’un acier dans le béton

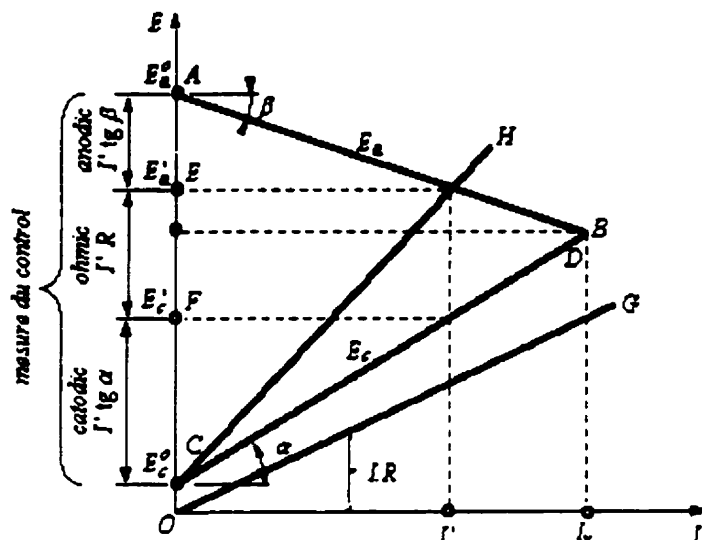
Pour exprimer le ralentissement d'une réaction d'électrode donnée, on détermine le taux d'accroissement de la fonction $E=f(i)$:

Si $\Delta E/\Delta i \rightarrow \infty$ le processus est très ralenti. Si $\Delta E/\Delta i \rightarrow 0$ le processus est très rapide. Généralement, la vitesse de corrosion peut être gouvernée par le processus cathodique ou par le processus anodique ou par la résistance ohmique du système.

Le contrôle de la corrosion due à la polarisation est déterminé par un diagramme simplifié. Il s'agit de la représentation graphique de l'équation :

$$I = \frac{E_a - E_c}{P_a + P_c + R}$$

- I : intensité du courant de corrosion
 E_a, E_c : potentiel de l'anode et de la cathode
 P_a, P_c : polarisation spécifique : la variation de la polarisation anodique (cathodique) quand le courant varie d'1 A
R : la résistance ohmique du système.



AB – la courbe de polarisation anodique
 AE – la chute de potentiel de la polarisation anodique
 EF – la chute ohmique de potentiel
 CH – la courbe de polarisation cathodique totale (incluant la chute de potentiel ohmique et de polarisation)

BC – la courbe de polarisation cathodique
 CF – la chute de potentiel de la polarisation cathodique
 OG – la droite de polarisation correspondant à la chute ohmique

Figure 2 - Le digramme simplifié de la corrosion, d'après [Evans, 1968].

Pour le processus cathodique, la polarisation de concentration est la plus importante. Cela est dû à la diffusion de l'oxygène de la solution électrolytique vers la surface du métal.

La polarisation de concentration a une influence assez importante sur le ralentissement du processus anodique (surtout quand la solution n'est pas agitée, comme dans les capillaires du béton).

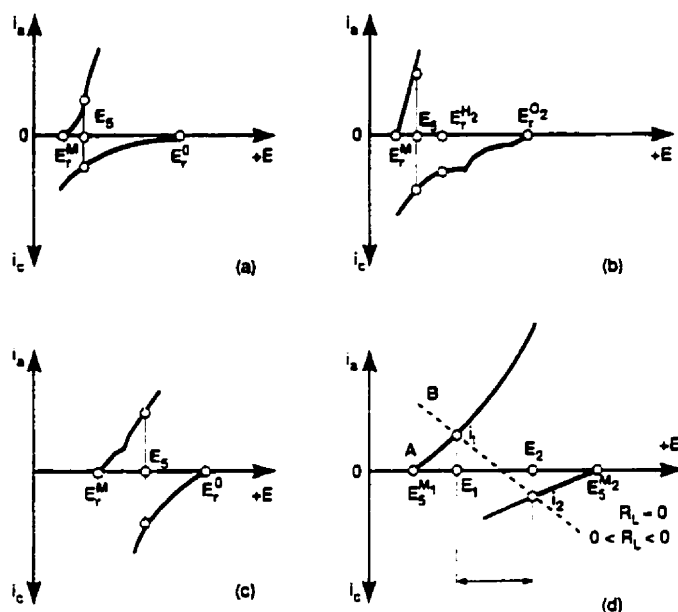


Figure 3 - Le diagramme de polarisation pour différents cas de contrôle électrochimique

La Figure 3 présente quatre cas typiques de corrosion contrôlée par la polarisation des processus élémentaires. Si la polarisation anodique est petite et la polarisation cathodique est grande, le potentiel stationnaire est proche du potentiel réversible de la réaction anodique, et la vitesse de corrosion dépend alors de la polarisation cathodique (la vitesse de réduction de l'oxygène). Tous les facteurs qui contribuent à réduire la polarisation cathodique vont accélérer la corrosion. Dans cette situation, la corrosion est contrôlée par le processus cathodique. C'est le cas de la corrosion des métaux dans des milieux neutres avec beaucoup d'oxygène disponible à la surface du métal (solutions bien agitées).

Dans la Figure 3b, la corrosion est aussi contrôlée par les processus cathodiques. On a simultanément la réduction de l'oxygène et de l'hydrogène. Le potentiel stationnaire négatif est plus proche du potentiel d'équilibre du métal. Si le métal n'est pas passif, il se corrode avec un contrôle cathodique.

En théorie, la corrosion est possible avec les potentiels stationnaires plus proches du potentiel réversible de l'oxydant (contrôle anodique) si la valeur de la polarisation anodique est beaucoup plus grande que la polarisation cathodique. En général, dans les ouvrages de génie civil, la polarisation cathodique est plus grande et on arrive au contrôle mixte anodique-

cathodique (Figure 3c) même si la polarisation anodique est très grande (métal considéré "passif"). On rencontre cette situation quand l'acier est dans un milieu fortement oxydant.

Si la résistance ohmique est très grande, on parle du contrôle ohmique (Figure 3d). Le processus est très lent et la variation de polarisation n'influence pas la vitesse de corrosion. Par contre, le processus est accéléré si la conductivité augmente.

1.3.4 L'étude thermodynamique du système Fe – H₂O

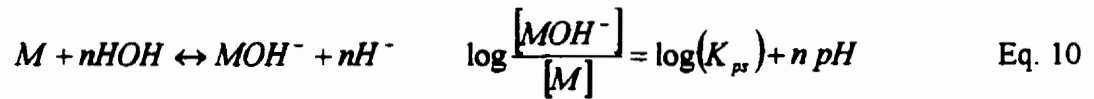
La thermodynamique est utile pour déterminer les réactions possibles et l'état d'équilibre le plus probable. Cette approche est basée sur deux hypothèses principales. On suppose que tous les réactions électrochimiques sont réversibles et que le système se trouve à l'état d'équilibre.

Une analyse commence par définir tous les états possibles du fer [Pourbaix, 1945], comme dans le Tableau 7.

Tableau 7 - Etats thermodynamiques du fer, [Pourbaix, Zoubov, 1963]

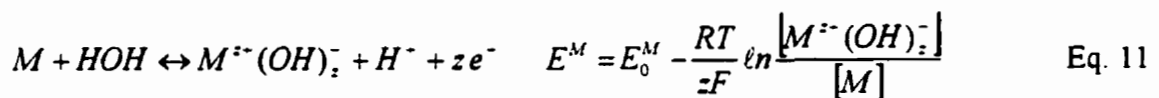
Corps solides	Dénomination	Formule	Couleur	Syst. cristallins
	α fer	Fe	gris clair	cubique
hydroxyde ferreux	Fe(OH) ₂	blanc	ternaire	
oxyde ferreux	FeO	noir	cubique	
magnétite	Fe ₃ O ₄	noir	cubique	
magnétite hydratée	Fe ₃ O ₄ xH ₂ O	vert - noir		
hématite	Fe ₂ O ₃	rouge - brun	cubique	
hydroxyde ferrique	Fe(OH) ₃	rouge - brun	cubique	
Corps dissous	ion ferreux	Fe ²⁺	vert	
	ion bihypoferrite	HFeO ₂ ⁻	vert	
	ion ferrique	Fe ³⁺ FeOH ²⁺ Fe(OH) ₂ ⁺	incolore	
	ion ferrate		violet	

Le domaine de stabilité des produits de dissolution / précipitation est exprimé par des équations du type suivant :



M – le corps solide considéré
 K_{ps} – le produit de solubilité du corps solide

Si les réactions impliquent des transferts d'électrons, alors la position d'équilibre résulte de l'équation de Nernst :



E^{MS} – le potentiel d'équilibre
 E_0^{MS} – le potentiel standard du métal
 z – la valence du métal
 F – la constante de Faraday
 R – la constante des gaz parfaits
 T – la température absolue.

Les diagrammes des domaines de stabilité pour des produits sont ainsi tracés en fonction du pH et du potentiel, comme dans la Figure 4.

Selon Pourbaix, ces digrammes sont utiles pour aider à la compréhension des mécanismes, notamment des zones de passivation, et pour guider les recherches. De telles recherches doivent faire intervenir non seulement des études thermodynamiques, mais aussi des études cinétiques, des examens chimiques, microscopiques et l'analyse de la structure des produits de corrosion.

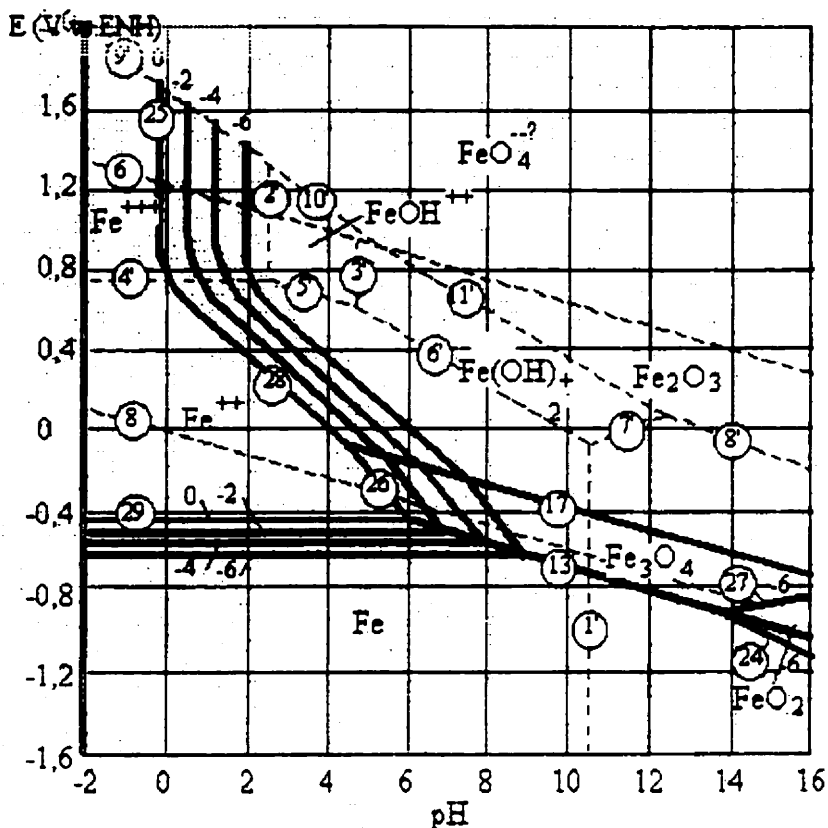


Figure 4 - Digramme d'équilibre en fonction du potentiel et du pH du système fer - eau, à 25°C, (en ne considérant comme corps solides que Fe, Fe₂O₃, et Fe₃O₄) [Pourbaix, 1963]

1.3.5 La passivation des métaux

Le plus grand ralentissement du processus anodique est observé lorsqu'il y a passivation anodique, c'est à dire lorsque le potentiel électrochimique du métal peut se déplacer vers des valeurs positives de plus de 1 V.

La Figure 5 représente un diagramme de polarisation obtenu par la méthode potentiostatique pour un cas idéal de passivation (la vitesse des processus d'autodissolution de l'électrode est faible) et le courant extérieur peut être considéré comme proportionnel à la vitesse totale de dissolution.

La courbe commence au point Es (le potentiel stationnaire), où l'électrode se corrodé avec une vitesse qui peut être déterminée selon une technique gravimétrique basée sur la perte de masse. La portion Es - A - B représente la dépendance logarithmique du potentiel d'électrode de la densité de courant de dissolution du métal selon une cinétique de type Butler-Volmer.

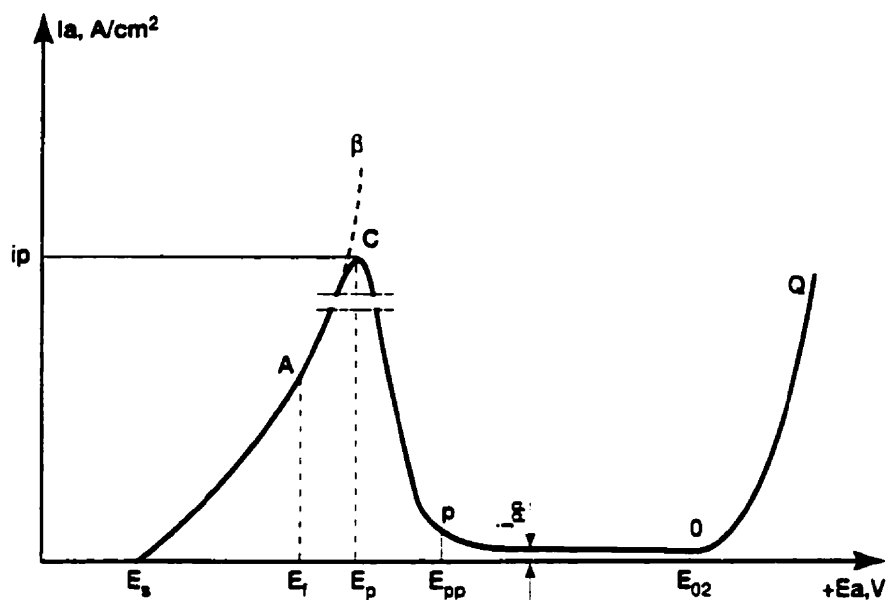


Figure 5 - Un digramme caractéristique de polarisation anodique d'un métal passivable

Au voisinage du potentiel E_F , une pellicule de protection commence à se former, mais à très faible vitesse. Etant donnée la dissolution de la pellicule, l'électrode n'est pas immédiatement couverte par cette couche de passivation. Mais le processus anodique commence à ralentir et la courbe de polarisation quitte la courbe exponentielle.

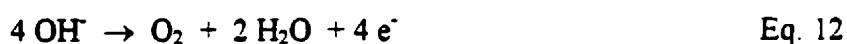
Au point C, au potentiel critique de passivation E_p , l'augmentation de la vitesse de dissolution anodique est presque égale au ralentissement causé par la formation de la couche de protection d'oxydes. La croissance de la vitesse de dissolution anodique n'est plus possible et on arrive au courant critique de passivation i_p .

Si la surtension du processus anodique de formation de la pellicule d'oxyde est faible et la vitesse de dissolution de la pellicule est peu importante, le point A est très proche du point C ($E_F = E_p$).

Après le point C, la vitesse de croissance de la pellicule dépasse la vitesse de dissolution et le courant baisse si le potentiel augmente pour atteindre des valeurs positives suffisamment élevées.

Au point P, au potentiel de la passivité totale (E_{pp}), toute la surface du métal est couverte par la pellicule de protection et la vitesse de dissolution du métal en état passif ne dépend pas du potentiel. Elle dépend de la vitesse de dissolution normale de la pellicule en solution. Le courant i_{pp} est très petit en comparaison avec le courant de corrosion dans l'état non passif.

L'indépendance du courant anodique continue jusqu'au point O qui correspond au potentiel de dégagement de l'oxygène selon :



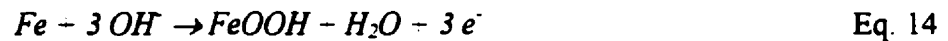
Sur la partie OQ, la courbe a une allure exponentielle, gouvernée par le processus anodique de dégagement d' O_2 à la surface de la pellicule. L'augmentation de l'intensité est causée par les réactions anodiques supplémentaires (Eq. 12 et 13) et ne peut pas caractériser directement la corrosion. L'électrode métallique se comporte comme si elle était une électrode d'oxygène. On observe pourtant une certaine augmentation de la corrosion quand le courant augmente.

1.4 La corrosion des aciers dans le béton

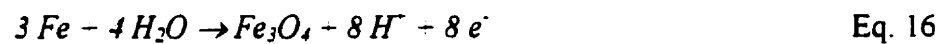
1.4.1 Réactions électrochimiques

Les calculs thermodynamiques de Pourbaix offrent un aperçu des principales réactions électrochimiques. La valeur du pH de la solution interstitielle du béton sain est supérieure à 12,5. L'acier des armatures est recouvert d'un film passif, constitué de magnétite Fe_3O_4 ou d'oxyde ferrique Fe_2O_3 . La nature exacte du film dépend du pH, de la teneur en oxygène du milieu, du potentiel de l'acier et de la composition de la solution des pores du béton.

Expérimentalement, on observe dans les milieux oxygénés, que le potentiel d'abandon de l'armature se situe entre $-0,1 \text{ V vs ENH}$ et $+ 0,45 \text{ V vs ENH}$. D'autre part, on constate que l'acier est correctement protégé par un film de quelques nanomètres constitué probablement d'un composé du fer trivalent (Fe_2O_3 ou FeOOH). Un très faible courant anodique permet au film de se maintenir ; les électrons produits par cette réaction d'oxydation sont consommés par la réduction de l'oxygène dissous. Selon Bouvier [1992], les mécanismes de réaction seraient :



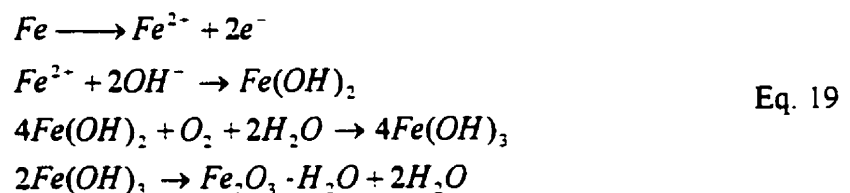
Dans les milieux à très faible teneur en oxygène, le potentiel des armatures peut atteindre des valeurs très négatives et la passivation n'est pas complète. Le fer tend à se convertir en magnétite avec un dégagement d'hydrogène [Bouvier, 1992] :



Si le front de carbonatation atteint les aciers, le pH de la solution des pores chute à des valeurs inférieures à 9 et la passivation de l'acier est détruite. Les produits finaux des processus anodiques sont le $Fe(OH)_2$ et le $Fe(OH)_3$, mais le mécanisme de réaction n'est pas clairement identifié. Certains auteurs [Tuutti, 1982], [Projet GEO, 1996] préconisent l'hydratation directe des ions bivalents de fer.



Selon d'autres études, [Broomfield, 1997], le processus anodique commence par des produits du fer divalent qui subissent ensuite une oxydation supplémentaire et l'hydratation.



Une autre possibilité serait liée à la présence d'une couche de Fe_3O_4 , comme l'indiquent les diagrammes de Pourbaix. Cette couche de magnétite est moins compacte et peut s'hydrater selon :

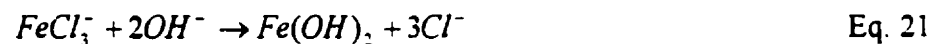


D'autres études [Raharinaivo et coll. 1998] suggèrent la formation d'un produit intermédiaire instable dont la formule est $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{12}]^{2-} \cdot [\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$.

Le problème devient plus complexe quand on s'intéresse à la dépassivation des aciers en présence des ions chlore. Les observations montrent que la couche de recouvrement ne peut plus protéger l'acier lorsque la quantité des chlorures dépasse une certaine valeur qui dépend du pH et du potentiel. L'amorçage de la corrosion se fait localement par la création des piqûres et se généralise ensuite.

Raharinaivo et coll. [1998] propose comme mécanisme l'oxydation du fer divalent suivie de la transformation du $\text{Fe}(\text{OH})_2$ dans des produits de couleur verte qui incluent les ions chlore dans leur structure cristalline ($[\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})_8]^- [\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$). La rouille verte est instable en présence d'oxygène et se transforme dans des produits du fer trivalent comme la lépidocrite ($\gamma\text{-FeOOH}$), la goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), l'akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$) ou la magnétite (Fe_3O_4). Les ions chlore ainsi libérés sont réutilisables pour la corrosion [Raharinaivo et coll., 1998].

Selon Sagoe-Crentsil et Glasser [1990], les ions chlore modifient la morphologie de la couche passive donnant le composé FeOOH puis les ions complexes FeCl_3^- , qui consomment les ions OH^- et libèrent le chlore selon la réaction suivante :



Pour Broomfield, le mécanisme de formation des piqûres est complexe, mais il peut être expliqué sur la base de quelques principes simples. Il existe des sites préférentiels, comme des vides dans la pâte de ciment ou des inclusions de sulfure (MnS) dans l'acier, où la couche passive est affaiblie. Ces irrégularités créent ainsi une différence de potentiel qui attire les ions chlore vers ces régions. La dissolution du fer et des impuretés libère des ions H^+ et l'environnement s'acidifie (formation de H_2S , HCl).



Aux endroits où la couche a été détruite, l'acier est dissous. Le reste de la surface encore passivée correspond à la zone cathodique. La dissolution de l'acier à l'anode se fait en profondeur, et des piqûres et des cavités se forment. Dans la piqûre, la composition de la solution est modifiée, le pH pouvant décroître jusqu'à 5 ; des dépôts de FeCl_2 et le dégagement de H_2 sont possibles. Selon Neville [1983], la réaction cathodique reste la même qu'en l'absence de chlorure.

Selon Pourbaix, l'analyse thermodynamique du système $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$, en présence des ions chlore, explique le comportement électrochimique des aciers dans le béton (Figure 6). Sur les diagrammes, on remarque trois zones : la zone correspondant à la passivation des aciers, la zone correspondant à une corrosion généralisée et la zone de pitting. En l'absence d'ions chlore ou si leur quantité est insuffisante, l'acier est dans un état passif (point 1, Figure 6A ; point 2, Figure 6 B). On remarque que l'amorçage des piqûres ne se fait pas si le potentiel de l'acier a des valeurs négatives (vers $-0,7 \text{ V}$ vs ENH). Ceci explique « la résistance aux chlorures » des ouvrages sous protection cathodique ou dans des milieux pauvres en oxygène, où ces potentiels négatifs s'obtiennent naturellement. Les résultats des calculs thermodynamiques indiquent que le domaine de la formation de piqûres augmente avec la concentration en ions chlore

Une fois une piqûre créée (point 3, Figure 6C), le pH au voisinage de la zone anodique baisse ($4 - 4'$) et les réactions anodiques se développent selon des mécanismes similaires à la corrosion généralisée.

La quantité critique de chlorures nécessaire à la formation des piqûres est le sujet de nombreuses controverses. Les résultats des études expérimentales prenant en compte seulement le rapport entre les quantités des ions Cl^- et OH^- sont très variés, fait explicable si l'on se rappelle que le potentiel joue aussi un rôle très important (voir Figure 6). Une valeur largement acceptée pour le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ est 0,6 [Hausmann, 1967]. Cette valeur a été estimée lors de mesures faites en solutions de NaCl aérées. Dans le béton, ce rapport peut varier entre 0,2 et 2 [Hussain et coll., 1996] en fonction de nombreux facteurs comme le type de ciment, la porosité, la quantité d'oxygène disponible, la fissuration...

Selon Raharinaivo, si on prend en compte la nature des produits formés sur l'acier, la teneur en chlore critique est $[\text{Cl}^-]_{\text{cr}} = [\text{OH}^-]$. Il apparaît que si le rapport des teneurs $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ est

inférieur à 1, les solutions de Fe^{2+} , OH^- , et Cl^- sont stables. Dès que le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ dépasse le seuil critique égal à 1, la solution devient instable en s'acidifiant [Raharinaivo, Grimaldi, 1995].

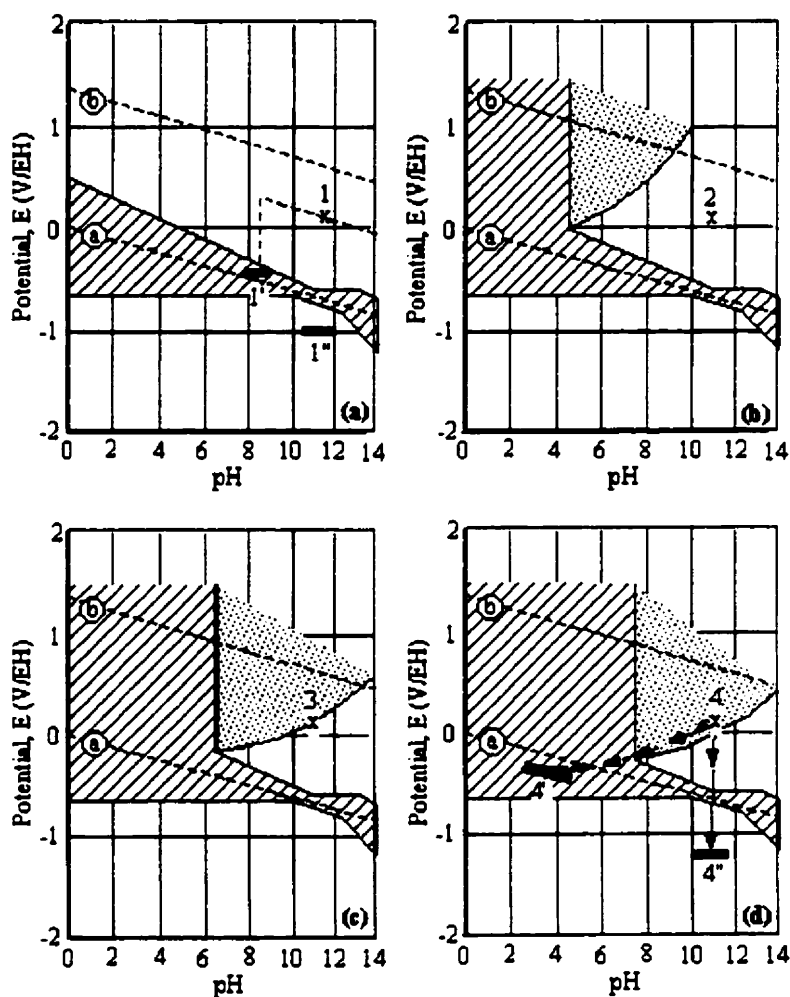


Figure 6 - Le diagramme d'équilibre électrochimique Fe - H₂O - Cl⁻ ;
a) 0 M Cl⁻, b) 0,001 M Cl⁻, c) 0,01 M Cl⁻, d) 0,1 M Cl⁻

D'autres auteurs expriment la teneur en ions chlore nécessaire pour dépasser l'acier par rapport à la masse du béton, ou à la masse du ciment. Une valeur d'orientation pour le seuil d'amorçage est 0,4 % Cl⁻ par rapport à la masse de ciment. Cette valeur peut varier en fonction de la qualité du béton, de son état de carbonatation et d'humidité [Salomon, Galias 1991].

1.4.2 La caractérisation de la corrosion des aciers dans le béton

La caractérisation électrochimique de la corrosion est possible par des mesures indirectes en excitant le système par l'application d'un signal soit de potentiel, soit de courant et en enregistrant la réponse, respectivement le courant ou le potentiel. Les montages expérimentaux utilisés pour ces deux types de mesures utilisent trois électrodes (Figure 7).

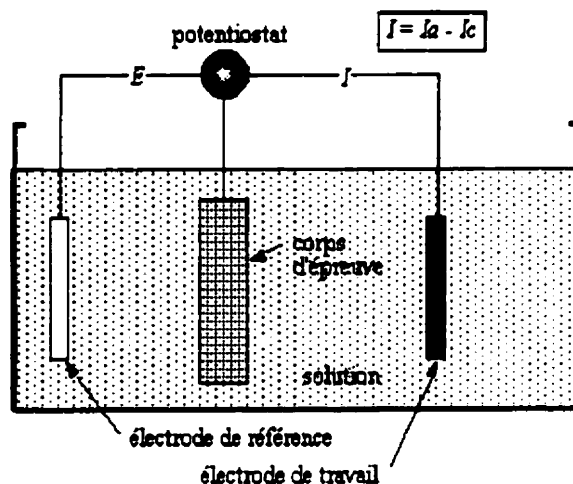


Figure 7 - Le montage à 3 électrodes –schéma de principe

Le courant et le potentiel sont des grandeurs physiques fortement couplées. En milieu naturel, la valeur du potentiel s'établit spontanément, comme décrit dans le paragraphe précédent. La variation du potentiel dans le temps donne un aperçu des «changements d'état » que l'acier subit. Dans la majorité des études de caractérisation, on préfère imposer le potentiel pour amener le système à l'état qui nous intéresse et observer la réponse en courant. Les techniques se différencient aussi en fonction du type de signal appliqué (constant, impulsions, variation linéaire, sinusoïdale). Le Tableau 8 présente une synthèse des principales techniques utilisées par l'appareillage portable de caractérisation de la corrosion des aciers dans le béton.

Tableau 8 - Techniques électrochimiques utilisées pour la caractérisation de la corrosion des aciers dans le béton d'après [Francois, Hevin, 2000]

Appareil, fabricant	Technique	Type de mesure
GEOCOR 6, Geocisa, Espagne	Potentiostatique ou potentiodynamique	Courant de corrosion Potentiel de corrosion Résistivité du béton Température, HR
3LP, K.C. Clear Inc.	Potentiostatique ou potentiodynamique	Courant de corrosion Potentiel de corrosion
FHWA, Federal Highway Administration, USA	Potentiostatique ou potentiodynamique	Courant de corrosion Potentiel de corrosion
CAPCIS, Corrosion and Protection Centre Industrial Service, UK	Potentiostatique	Courant de corrosion Potentiel de corrosion
NSC Portable Corrosion Monitor, Nippon Steel Corporation	Spectroscopie simplifiée (2 fréquences)	Courant de corrosion Potentiel de corrosion Résistance du béton
SRI-CM, SHIKOKU Research Institute, Japon	Spectroscopie simplifiée (2 fréquences)	Courant de corrosion Potentiel de corrosion Résistance du béton
ULFACIS, Standard Research Institute, USA	Spectroscopie en fréquences basses	Courant de corrosion Potentiel de corrosion Résistance du béton
ACM Instruments, USA	Spectroscopie	Courant de corrosion Potentiel de corrosion Résistance du béton

Dans les paragraphes suivants, nous allons nous concentrer uniquement sur les techniques utilisées dans le cadre du présent programme de recherche.

1.4.3 L'analyse électrochimique du système acier - béton par les courbes potentiel – courant

Ces courbes sont obtenues en imposant à l'électrode de travail un potentiel par rapport à l'électrode de référence et en mesurant le courant qui traverse le circuit formé par l'électrode auxiliaire. On effectue un balayage en potentiel à une vitesse suffisamment faible pour que les résultats obtenus soient représentatifs de l'état stationnaire. La convention classique est de représenter l'évolution du courant mesuré (exprimé selon une échelle logarithmique) en fonction du potentiel appliqué (voir la Figure 1).

L'interprétation de ces courbes est basée sur quelques hypothèses [d'après Nagy, 1993] :

- On considère que la cinétique de transfert de charge est décrite par l'équation Butler-Volmer. Dans ce cas, les réactions anodique et cathodique sont représentées par des droites.
- L'adsorption des espèces ioniques ne dépend pas du potentiel.
- La valeur du courant mesuré a été corrigée pour la résistivité du système (la chute ohmique).
- La vitesse des réactions inverses est négligeable.
- Une seule réaction anodique et une seule réaction cathodique sont considérées à la fois. (Les réactions multiples doivent être identifiées et on procède à la superposition des courants).
- La corrosion est uniforme sur la surface de l'éprouvette métallique, les densités des courants étant calculées sur la base de la surface totale.
- Sur la durée de l'essai, les produits de la réaction anodique ne changent pas de manière significative l'état de surface de l'éprouvette métallique.
- Les caractéristiques du système ne changent pas lors de l'essai. A priori, cette hypothèse est fautive, l'essai étant basé sur l'application d'une excitation. En pratique, elle est largement acceptée parce que l'erreur faite n'est pas très grande si l'appareil de mesure a un système de compensation correctement réglé et si le protocole d'essai est bien conçu.

Sur les bases de ces hypothèses, le courant mesuré I_{mesure} est la différence du courant anodique I_a et cathodique I_c . Comme les réactions inverses sont négligées, le courant mesuré est égal au courant anodique si le potentiel est plus positif que le potentiel de corrosion et, dans le cas contraire, au courant cathodique. Au potentiel de corrosion, le courant mesuré est 0 (représenté à moins infini dans une échelle logarithmique comme dans la Figure 1) et les courants anodique et cathodique sont égaux ($= I_{corr}$).

A partir des courbes de polarisation - potentiel, le courant de corrosion peut être obtenu graphiquement (le point d'intersection des prolongations des droites anodiques et cathodiques) ou par une relation analytique [Wagner, Traud, 1938], [Stern, Geary, 1957].

$$i_{corr} = \left(\frac{di}{d\Delta E} \right)_{\Delta E=0} \left(\frac{2.3}{b_a} + \frac{2.3}{b_c} \right)^{-1}$$

$$b_a = \frac{2.3RT}{F(\alpha_+)_a} \quad \text{Eq. 23}$$

$$b_c = \frac{2.3RT}{F(\alpha_-)_c}$$

Les coefficients α_a , α_c dépendent de la pente des droites anodique et cathodique selon l'équation de Butler Volmer.

Les courbes de potentiel - polarisation permettent la caractérisation de l'état stationnaire du système : courant de corrosion, facteurs qui contrôlent la cinétique, évolution probable de la vitesse de corrosion si la réaction anodique ou cathodique change d'une manière connue.

1.4.4 L'analyse électrochimique du système acier - béton par la spectroscopie par impédance électrique

À une électrode en régime électrochimique stationnaire (potentiel libre ou fixé), on impose une perturbation sous la forme d'une faible variation sinusoïdale de la différence de potentiel (ΔE) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La variation sinusoïdale du courant qui en résulte est analysée sous forme d'impédance complexe (une composante réelle résistive et une composante imaginaire capacitive) :

$$\Delta E = E_{travail} - E_{référence} = E_0 \sin(\omega t)$$

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad \text{Eq. 24}$$

$$Z = \frac{d(\Delta E)}{dI} = Re + j Im$$

Les divers phénomènes électrochimiques ont des périodes propres différentes. Leur influence apparaît progressivement en fonction de la fréquence de la sollicitation. À fréquence très élevée du signal sinusoïdal, seule la résistivité du système compte ; on obtient alors la valeur de la chute ohmique. Au fur et à mesure que l'on diminue la fréquence, on verra apparaître dans l'impédance mesurée les phénomènes de relaxation, la résistance de polarisation associée à la corrosion et, finalement, l'influence des phénomènes de transport par diffusion.

L'impédance totale est représentée par un circuit électrique équivalent dont le choix est arbitraire, mais qui a une grande importance dans l'interprétation des résultats. Gu et Beaudoin résumant les critères qui doivent orienter ce choix [Gu, Beaudoin, 1998] :

- L'impédance du circuit doit être représentative pour le comportement du système réel, pour le domaine de fréquences étudiées.
- Chaque composante du circuit doit avoir une signification physique valide.

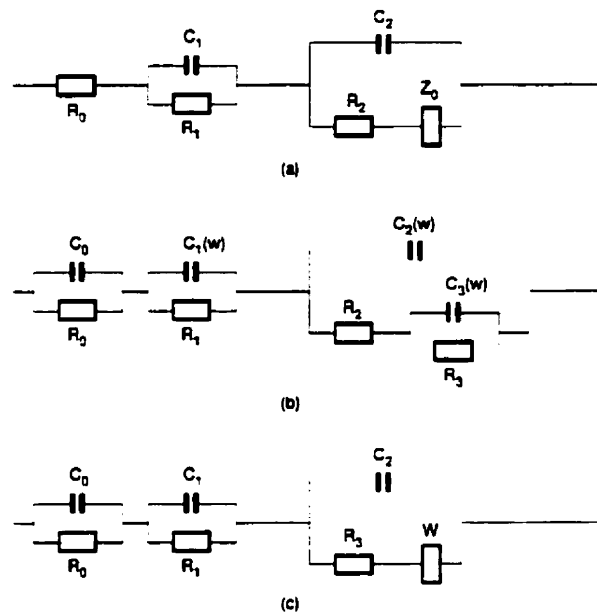


Figure 8 - Différents circuits équivalents pour l'interface acier [Gu et Beaudoin, 1998].

John et coll., b) Wenger et Galant, c) Sagoe-Cretnsil et coll.

Pour chaque essai, il existe plusieurs circuits équivalents qui, après calage, donnent des résultats numériques satisfaisants [John et coll., 1981], [Wenger et Galland, 1989], [Cretnsil et coll., 1992], [Gu et Beaudoin, 1998], [Randl cité par Bouvier, 1992]. Si ces circuits sont utilisés ensuite pour l'interprétation de l'essai, on obtient des valeurs similaires pour le « IR drop », mais différentes valeurs pour le courant de corrosion dont la différence peut dépasser 100 % [Gu, Beaudoin 1998].

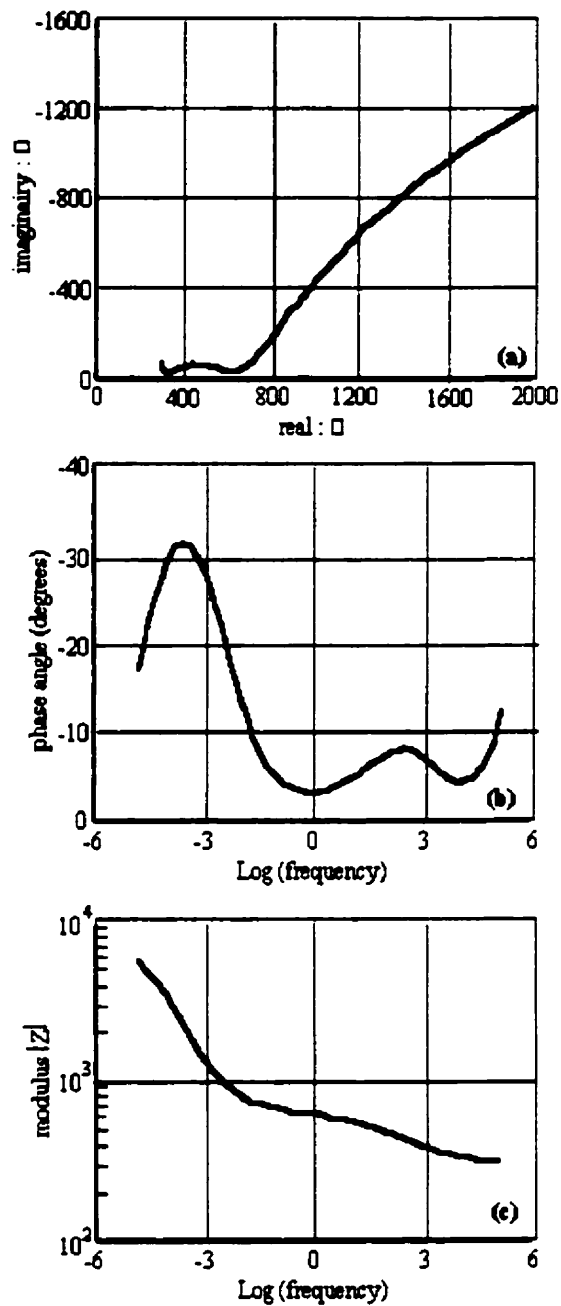


Figure 9 - Spectroscopie par impédance de l'acier noir dans le béton [Gu et Beaudoin, 1998]

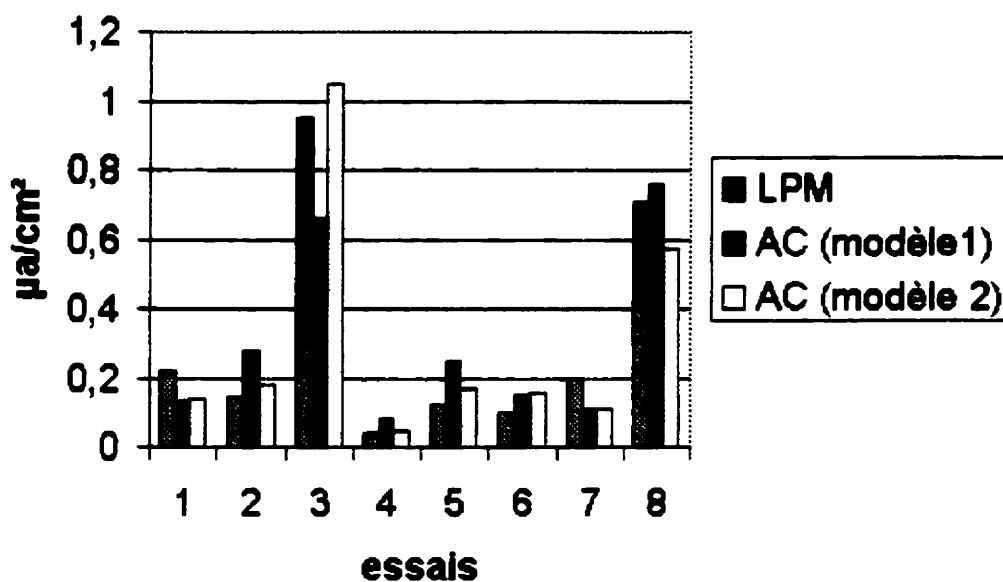


Figure 10 - Valeurs mesurées du courant de corrosion avec différentes techniques [d'après Gu et Beaudoin, 1998]. LPM – résistance de polarisation linéaire, AC –spectres par impédance interprétés avec deux circuits équivalents différents

L'hétérogénéité du matériau représente un problème supplémentaire pour des électrodes de grandes dimensions, comme dans le cas des armatures dans le béton (piles de corrosion, piqûres, variation de la résistivité du béton...). Les mesures d'impédance homogénéisent les réponses des zones avec des potentiels différents d'une manière encore mal comprise.

1.4.5 Description qualitative de la corrosion - facteurs influençant la cinétique de corrosion

Nous rappelons que la cinétique du système est toujours contrôlée par le phénomène électrochimique le plus lent. Les situations possibles sont variées, mais, d'une manière générale, la corrosion est contrôlée par les phénomènes de transport.

La température influence d'une manière exponentielle les phénomènes de diffusion (oxygène, ions chlore) et les réactions électrochimiques élémentaires. Il est généralement accepté qu'une augmentation de la température accélère la corrosion [Schiessl, Raupach, 1994]. Le retour d'expérience du suivi des ouvrages et les essais de laboratoire indiquent que, pour des conditions comparables, la vitesse de corrosion double pour une augmentation de température

de 10 °C [Pepenar et coll., 1994]. Les résultats expérimentaux de Andrade et coll. [1998] sur des poutres soumises aux cycles climatiques montrent une absence de corrélation entre la température et le courant de corrosion (Figure 11). Les auteurs expliquent ces observations par l'influence de la température sur d'autres paramètres du système comme la solubilité de l'oxygène, le pH et la teneur en eau du béton.

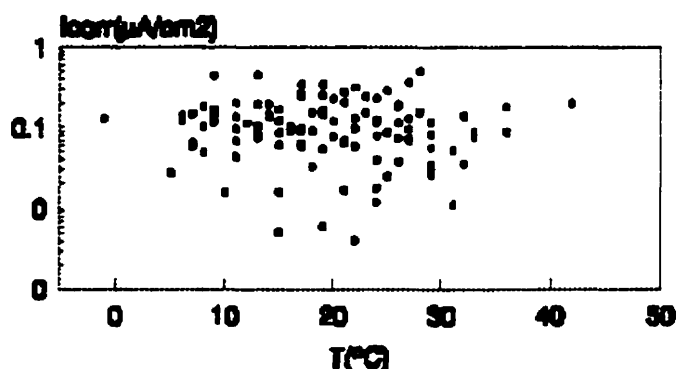


Figure 11 - L'absence de corrélation entre la température et le courant de corrosion, pour des poutres soumises aux conditions climatiques, pendant un an [Andrade et coll. 1998]

L'humidité du béton a une influence importante sur la cinétique de corrosion, comme l'indiquent les essais de laboratoire, où des éprouvettes en béton sont conservées à l'équilibre, à différents taux d'humidité [Tuutti, 1982], [Gonzales et coll., 1996]. Si le béton est sec (HR < 60 %), sa résistivité est faible et la corrosion se poursuit très lentement sous un contrôle ohmique. La vitesse de corrosion augmente avec la teneur en eau, jusqu'à un maximum situé autour de 95 % [Tuutti, 1982]. Si le béton est immergé en permanence sous l'eau (HR 100 %), la cinétique de corrosion est ralentie par la quantité réduite d'oxygène disponible pour la réaction cathodique. Dans ces conditions, le transport de l'oxygène vers les sites cathodiques est le phénomène limitant [Raupach, 1996].

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, la composition de la solution des pores au voisinage de l'acier a une influence directe sur les phénomènes de corrosion. Une relation entre la teneur en ions chlore et le courant de corrosion a été proposée par Verbeck [1976] (Figure 12). Pour de faibles dosages, il existe une relation linéaire entre la vitesse de corrosion et la concentration des ions chlore [Baron et coll., 1992]. Pour de fortes concentrations de chlore, la corrosion est diminuée par le ralentissement des processus

cathodiques provoqués par la réduction de la solubilité de l'oxygène. Le pH de la solution des pores a une influence dominante sur la passivation de l'acier, mais on ne trouve pas des relations reliant ce paramètre au courant de corrosion de l'acier dans le béton, comme dans d'autres branches de l'électrochimie. Les autres ions présents naturellement dans la solution des pores n'influencent pas les processus de corrosion¹.

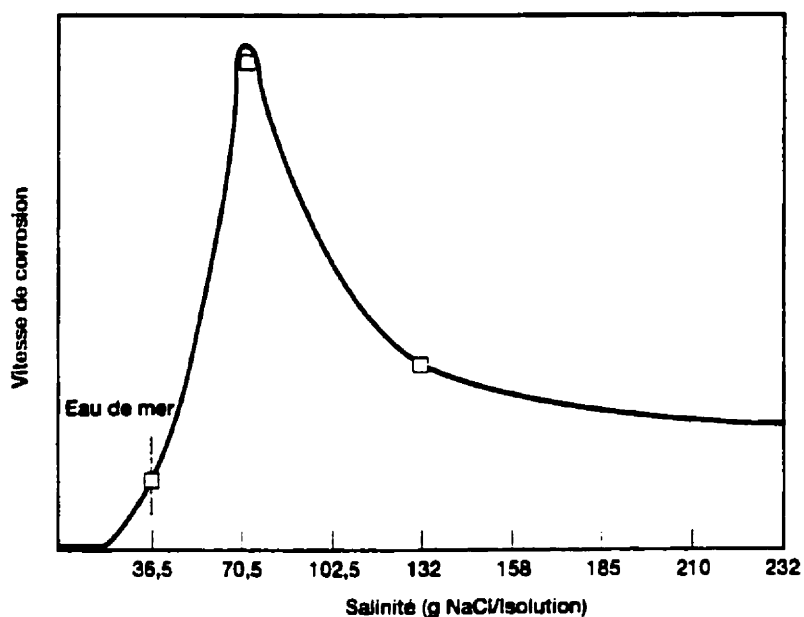


Figure 12 - L'effet de la teneur en ions chlorure sur la cinétique de corrosion [Verbeck, 1976]

1.4.6 Description quantitative de la corrosion – Modélisation

La modélisation de la corrosion est un défi difficile, vu la forte variabilité des phénomènes physiques à prendre en compte ; voir, par exemple, la Figure 13.

¹ Des substances spécifiques peuvent être introduites volontairement dans le béton pour réduire la vitesse de corrosion, mais leur étude dépasse le cadre de ce programme de recherche.

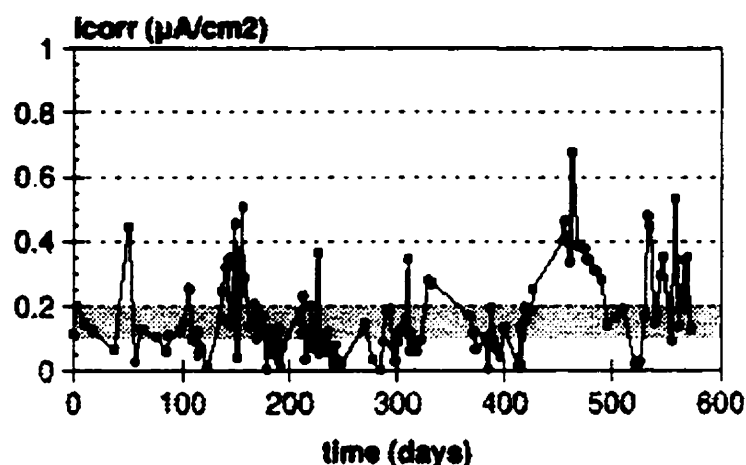


Figure 13 - La variation du courant de corrosion d'un acier dans le béton au cours de deux années d'exposition [Andrade et coll., 1998]

La théorie électrochimique classique propose deux types fondamentaux de cinétique :

Une dépendance exponentielle de la vitesse de réaction (anodique ou cathodique) en fonction du potentiel est exprimée par l'équation de Butler Volmer. Cette relation est applicable si le comportement du système est gouverné par le transfert de charge [Schwabe, 1996].

$$i = i_0 \cdot \exp\left(\frac{z\alpha F}{RT}(E - E_{eq}) - \frac{(1-\alpha)zF}{RT}(E - E_{eq})\right) \quad \text{Eq. 25}$$

i – la densité de courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

i_0 – la densité du courant d'échange ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

α – paramètre cinétique

z – le coefficient de transfert de charge (la valence)

E_{eq} – le potentiel de réversibilité de l'équation de l'électrode (V)

E – le potentiel (V)

T – la température absolue

R – la constante générale des gaz

F – la constante de Faraday

Si le système est contrôlé par les phénomènes de diffusion, alors la vitesse de réaction (anodique ou cathodique) ne dépend plus du potentiel mais du flux de matière vers les sites de réaction. Par exemple, si la diffusion de l'oxygène est le facteur limitant, la densité maximale du courant cathodique est estimée selon l'équation suivante [Raupach, 1996] :

$$i_{lim} = \frac{zFD_{O_2}\Delta c_{O_2}}{x_{O_2}} \quad \text{Eq. 26}$$

i_{lim} – la densité du courant limite ($\mu A/cm^2$)

D_{O_2} – le coefficient de diffusion de l'oxygène (m^2/s)

Δc_{O_2} – le gradient de concentration de l'oxygène (mol/m^3)

x_{O_2} – le chemin moyen à parcourir (m)

Ces concepts ont été utilisés par Bazant [Bazant, 1979] pour la modélisation de la corrosion des aciers dans le béton en environnement marin. Le modèle prend en compte la diffusion de l'oxygène et de l'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$, la dépassivation de l'acier par une teneur critique des ions chlore et le flux du courant par solution électrolytique des pores. La formulation mathématique du modèle consiste en trois équations de diffusion (O_2 , Cl^- , $Fe(OH)_2$), une équation de Maxwell pour le champ électrique et deux équations de Faraday (consommation de O_2 et formation de $Fe(OH)_2$), des conditions aux limites et une condition initiale. La résolution est complexe et basée sur l'utilisation de plusieurs paramètres matériaux difficiles à déterminer. L'auteur utilise des versions simplifiées du modèle pour analyser quelques cas d'intérêt pratique. Dans la majorité des exemples présentés, les résultats sont raisonnables du point de vue qualitatif, mais, globalement, il manque une démarche de validation expérimentale.

D'autres auteurs utilisent la modélisation locale basée sur le schéma de Evans comme un outil complémentaire pour la compréhension des essais complexes impliquant la formation des micropilles [Schiessl, Raupach, 1997] ou pour déterminer le facteur qui contrôle la cinétique [Raupach, 1996].

Certains auteurs utilisent la méthode des éléments finis pour modéliser la distribution spatiale des macrocellules dans les éléments en béton armé attaqués par des chlorures [DeGiorgi, Kazanoff, 1992]. Le domaine discrétisé est l'électrolyte dans la solution des pores du béton. L'équation à résoudre est de type Laplace et décrit le champ électrique. Le potentiel est la principale variable du problème et la polarisation des électrodes est représentée schématiquement comme une condition non linéaire imposée aux limites [Hansen, 1997]. Ces approches sont utiles pour la compréhension de la formation des macrocellules. Elles ont, aussi, des limites parce qu'il n'est pas possible de prédire des changements dans l'état électrochimique du système.

1.4.7 Les essais de corrosion

La conception des essais est le fruit du compromis entre la facilité d'exécution, le temps requis et la représentativité des éprouvettes. Comme la corrosion est le résultat de phénomènes très variés avec des dimensions représentatives allant du micron au mètre et des périodes propres variant d'une microseconde à des dizaines d'années, beaucoup de configurations expérimentales sont possibles en fonction des paramètres que l'on souhaite privilégier.

Les essais sur des aciers immergés directement en solution, empruntés à l'électrochimie classique, sont couramment utilisés pour caractériser le comportement électrochimique de la surface du métal et la double couche adsorbée. Cet essai est considéré comme non représentatif parce qu'on constate des différences importantes entre les courbes brutes de potentiel - polarisation de l'acier dans le béton et celles de l'acier immergé dans une solution de composition identique à la solution des pores du béton. Ces variations sont attribuées aux différences de résistivité, de polarisation et d'état de surface de l'acier. Malgré ces inconvénients, ce type d'essai est quand même utilisé en raison de sa facilité de réalisation et aussi parce qu'il donne des résultats intéressants du point de vue qualitatif [Andrade et coll., 1986].

Les corps d'épreuve en béton armé peuvent avoir des dimensions très différentes, allant de quelques centimètres jusqu'à des dizaines de mètres. Il existe des différences en ce qui concerne le type de béton et d'acier et le mécanisme de transport des réactants (H_2O , O_2) et des autres agents agressifs (Cl^- , CO_2) vers le site de corrosion. La documentation scientifique fait la différence entre les éprouvettes de béton sain et fissuré.

Si le béton n'est pas fissuré, l'oxygène, l'eau et le CO_2 diffusent uniquement dans la structure poreuse du béton. Une concentration plus élevée de CO_2 accélère la carbonatation. Les cycles d'humidification - séchage favorisent le transport de l'eau et du O_2 , ce qui peut accélérer la corrosion si le contrôle est cathodique [Taché, Lemoine, 1987].

Les ions chlore pénètrent dans le béton sous un gradient de concentration, de potentiel électrique ou peuvent être entraînés si une solution saline est absorbée par le béton. Les essais de brouillard salin (en cyclique ou non) sont couramment utilisés [Francois et coll., 1994] parce qu'ils favorisent à la fois la pénétration des chlorures, de l'eau et de l'oxygène. Ces

conditions d'essais sont représentatives des conditions d'exposition du béton dans les zones de marnage et d'embruns. Du point de vue scientifique, l'interprétation quantitative des résultats est difficile, vu la complexité des phénomènes de transport impliqués. Les tests où les conditions aux limites sont constantes se prêtent à des analyses basées sur des solutions stationnaires du problème de transport et de corrosion [Tuutti, 1982]. Si les essais sont faits en conditions cycliques ou in situ, il n'existe aucun modèle capable de quantifier la variation dans le temps du potentiel et du courant de corrosion. Un suivi régulier est nécessaire [Andrade et coll., 1998].

Des essais cycliques de gel - dégel combinés à l'aspersion d'une solution saline représentent la détérioration des tabliers de ponts en présence des sels fondants. La détérioration du béton favorise la pénétration des agents agressifs vers les armatures. Dans l'interprétation scientifique des essais, il faut tenir compte de l'influence de la température sur la solubilité de l'oxygène, sur la cinétique de corrosion et sur la dérive de l'électrode de référence [Pepenaar et coll., 1994].

Le principal inconvénient de tous les essais précédents sur le béton armé est lié à leur durée. Avec un enrobage minimum de 1 cm, la pénétration des ions chlore est si lente que l'amorçage de la corrosion est possible seulement après quelques mois [Francois et coll., 1994]. Ensuite, la corrosion se poursuit lentement (par rapport à l'acier en solution) sous un contrôle de diffusion. Il existe des moyens d'accélérer ces processus d'une manière artificielle.

Certains auteurs ajoutent le chlore directement dans l'eau de gâchage du béton (ajout de CaCl_2) [Tuutti, 1982]. L'avantage est de réduire le temps nécessaire à l'amorçage de la corrosion. Cet essai est utile pour la caractérisation électrochimique du système acier - béton pollué par des chlorures. Les spécialistes des matrices cimentaires qui contestent cette technique invoquent des différences dans l'hydratation du ciment en présence ou en absence des ions chlore, ce qui pourrait induire des différences dans le comportement du béton [Ramachandran, 1976].

D'autres études sont basées sur des mesures des courants de macropiles entre un acier situé dans un environnement corrosif et une cathode. Le courant qui passe est égal au courant de corrosion. L'avantage de cette technique est qu'elle requiert un appareillage très simple (un simple ampèremètre suffit) mais pour que l'interprétation des résultats soit correcte, il faut que

la valeur exacte de la surface de l'anode soit connue, ce qui est rarement le cas [Raharinaivo et coll., 1998].

La pénétration des ions chlore peut être accélérée par un champ électrique extérieur (le phénomène inverse de la déchloruration). Si l'armature testée n'est pas en contact avec les électrodes utilisées pour l'application du champ électrique, il est supposé que son comportement électrochimique est identique à celui d'une armature plongée dans un béton où les ions chlore ont pénétré naturellement (pour des concentrations identiques en ions chlore libres) [Cigna et coll., 1998]. L'avantage de la technique est de réduire la période d'amorçage à quelques jours.

De nombreux laboratoires utilisent des corps d'épreuve en béton armé fissuré, les fissures ayant une origine mécanique. En fonction du type de chargement, les éprouvettes sont des tirants [Schiessl, Raupach, 1997], des poutres en flexions 3 points (présentant des fissures localisées) [Castel et coll., 1997] ou des poutres en flexion 4 points (avec une répartition régulière des fissures régulières dans la zone de moment constant) [Mircea et coll. 1994]. L'environnement de l'étude contient des ions chlore (immersion dans une solution saline, brouillard salin ou sites en bord de mer). L'objectif de ces études est de caractériser l'influence de la fissuration sur la corrosion.

A court terme, on observe un amorçage rapide de la corrosion au droit des fissures, qui constitue un chemin d'accès préférentiel pour les ions chlore. Une fois la corrosion amorcée, des macropiles sont formées avec des zones anodiques au voisinage des fissures et des zones cathodiques sur le reste de l'élément. Si les fissures sont très localisées, on est en présence de courants anodiques très grands sur des petites surfaces et la caractérisation électrochimique du système devient discutable.

Les résultats à long terme montrent que les fissures dont l'ouverture ne dépasse pas 0,2-0,3 mm sont, dans la majorité des cas, colmatées par les produits de corrosion et par la carbonatation [Ramm, Biscop, 1998]. La vitesse de corrosion au droit des fissures baisse ; le potentiel augmente, indiquant la polarisation anodique du système, et la dégradation se poursuit presque à la même vitesse que dans le béton non fissuré. Après 20 ans d'exposition en milieu marin, on a observé une faible différence (5 - 10 %) entre la capacité portante résiduelle des poutres exposées en état fissuré et non fissuré [Pepenaar, 1999].

Si l'ouverture de la fissure est importante ou si certaines causes empêchent le colmatage, la corrosion de l'acier s'approche de la corrosion en solution aqueuse ou atmosphérique. C'est notamment le cas des structures soumises à des sollicitations cycliques ou en contact avec de l'eau en mouvement (les aéroréfrigérants, les silos, les piles de ponts, les galeries) [Salomon, Galias, 1991].

1.4.8 L'influence de la corrosion des aciers noirs sur le comportement en service des ouvrages

On connaît une seule situation d'effondrement d'ouvrage provoqué par la corrosion des aciers dans le béton². A l'Université Syracuse de New York, une dalle portante de parking, en porte-à-faux, a fléchi. Suite à une enquête, il a été conclu que la capacité portante des aciers supérieurs a été réduite par la corrosion provoquée par les sels fondants apportés par les voitures stationnées.

Malgré le fait que la corrosion n'est pas une cause courante des défaillances structurales, elle reste le mécanisme de dégradation le plus coûteux en terme de réparation, parce qu'elle est à l'origine des nombreux défauts apparents, nuisible à l'exploitation des ouvrages. La fissuration provoquée par la corrosion est analysée d'une manière détaillée dans le chapitre 3.

² La corrosion sous contrainte des aciers à haute résistance a conduit aux effondrements spectaculaires (le palais de congrès de Berlin, différentes structures en béton en précontraint, etc.) mais ce mécanisme ne fait pas l'objet du présent document.

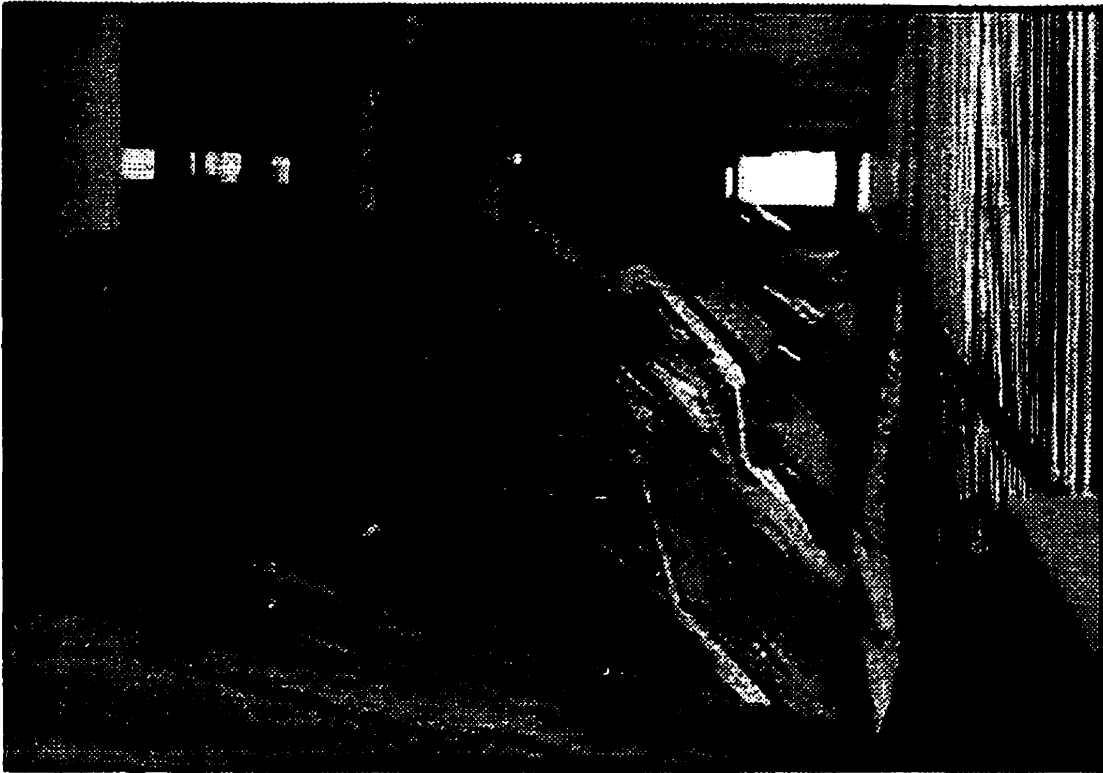


Figure 14 - Effondrement d'une dalle de parking à l'Université Syracuse de New York

Le retour expérience de l'exploitation des ouvrages en environnements agressifs [Vanackere et coll., 1993] et les essais de laboratoire [Castel et coll., 1997] montrent que les éléments structuraux correctement conçus ont la capacité de redistribuer des efforts mécaniques de zones dégradées vers les zones saines avoisinantes. Il est évident que la réserve de résistance de l'ouvrage est réduite, jusqu'à un point qu'il ne faut pas dépasser [Heinfling et collab, 1999]. D'où l'importance de l'estimation quantitative de la résistance mécanique résiduelle.

La diminution de l'aire d'acier est prise en compte par différents auteurs en considérant une réduction uniforme de la section d'acier [Rodriguez et coll., 1996]. Le calcul de cette réduction se fait sur la base du courant de corrosion mesuré. Celui-ci est relié à la quantité de fer dissoute par la loi de Faraday. D'autres auteurs [Morinaga, 1996] considèrent une réduction de la limite élastique de l'acier. Cette dernière approche n'apparaît pas justifiée physiquement mais elle permet, lors d'un calcul de béton armé à l'état limite ultime, de prendre en compte la réduction d'une section d'acier équivalente. La réduction de section des étriers conduit au flambement des aciers longitudinaux dans les éléments comprimés, comme les poteaux

[Rodriguez et collab, 1997]. Ce phénomène est particulièrement dangereux parce que le mécanisme de ruine change et la capacité portante ultime diminue plus par rapport à ce qu'on se serait attendu sur la base d'estimations basées sur la réduction de section d'acier [McLeish, A, 1988], [Uomoto, Misra, 1988].

Un autre effet de la corrosion est la perte d'adhérence acier - béton. La perte d'adhérence peut entraîner la réduction de la capacité portante des éléments avec des aciers tendus [Mnagat, Elgarf, 1999]. Les principaux types d'essais utilisés pour caractériser la réduction d'adhérence, sont "le pull-out test", "l'essai du tirant", "le beam test" [Noghabai, 1996 ; Projet GEO 1996], [Coronelli, 1997]. Les expériences montrent, au début de la corrosion, une petite augmentation de l'adhérence suite au gonflement de l'armature provoqué par les produits de corrosion. Puis, lorsque le gonflement est important et que des fissures apparaissent, une perte rapide de l'adhérence est observée.

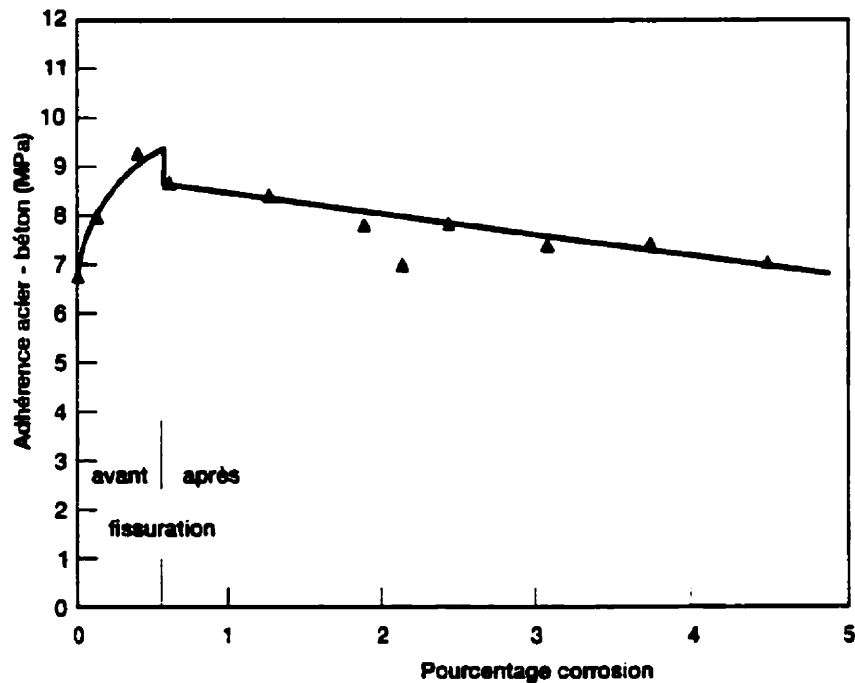


Figure 15 - L'évolution de l'adhérence acier béton suite à la corrosion des armatures [Projet GEO, 1996]

Selon Rodriguez, quand le béton devient fissuré, l'adhérence dépend seulement de la réduction de section d'acier et de l'état de contrainte dans le béton [Rodriguez et coll., 1996]. Dans une

étude mécanique de type éléments finis, Noghabai a modélisé la formation de la rouille par une pression exercée sur le béton [Noghabai, 1996]. Coronelli propose un modèle mécanique simplifié, dans le cadre de la résistance de matériaux, pour évaluer le rôle de la formation des oxydes et du confinement des étriers sur l'adhérence acier béton [Coronelli, 1997]. La capacité prédictive de ces modèles est limitée à la phase d'augmentation de l'adhérence.

1.5 Synthèse, acquis et besoins

La corrosion des aciers dans le béton est un phénomène qui peut affecter le comportement en service des ouvrages. **La perte de fonction de l'ouvrage dépend de la cinétique des réactions électrochimiques. Le comportement du système électrochimique acier – béton est gouverné, principalement par des phénomènes de transport dans le béton, de l'eau, de l'oxygène ou d'autres agents agressifs.** D'où l'importance d'avoir une bonne connaissance quantitative de cette problématique. Chaque mécanisme relié à la dépassement ou à la propagation de la corrosion est, individuellement, le sujet de nombreuses études.

Par contre, à l'heure actuelle, il n'existe aucune approche globale, utilisable dans la pratique de génie civil, pour l'estimation dans le temps des aptitudes en service de l'ouvrage soumis à la corrosion des armatures. La description individuelle de chaque mécanisme est possible, mais, le plus souvent, par des méthodes lourdes à l'utilisation. Donc, il est très difficile de faire une estimation quantitative de la durée de vie d'un ouvrage en prenant en compte l'effet combiné de tous les facteurs et des couplages possibles.

Les progrès dans cette direction ont été réalisés en étudiant des configurations simples qui se prêtent à des résolutions mathématiques faciles. Ainsi l'analyse couplée de plusieurs phénomènes devient possible. **L'objectif de notre recherche est de proposer une approche globale pour l'analyse des ouvrages en phase de conception et in situ en se basant sur des modèles représentant la physique des phénomènes d'une manière simplifiée.** Ceci nous conduit à analyser la pertinence des méthodes simplifiées existantes et d'en proposer des nouvelles là où il en est besoin.

CHAPITRE II

2. Les phénomènes de transport et les interactions influençant l'état des armatures dans le béton

2.1 La présentation de la problématique scientifique

Nous avons vu dans le chapitre 1 que les phénomènes de transport jouent un rôle dominant dans l'amorçage et le contrôle de la cinétique de corrosion de l'acier dans le béton.

La complexité de ces phénomènes est la principale cause des difficultés d'estimation du courant de corrosion dans le béton par rapport à l'électrochimie «classique» (qui étudie les métaux en solution). **L'analyse des phénomènes de transport est, donc, un passage obligé pour la modélisation de la corrosion.**

Comme nous l'avons vu, le béton est un matériau poreux constitué d'une matrice solide plus ou moins homogène. Entre les éléments solides, on trouve des pores. A l'intérieur des pores, on retrouve un certain nombre de fluides, présents sous plusieurs phases séparées par des interfaces. Un certain nombre d'espèces chimiques est dissout dans la phase liquide. Des interactions sont possibles entre les phases solides, les phases liquides et les ions en solution.

Les interactions chimiques sont possibles entre les ions en solution ce qui peut conduire, éventuellement, à la précipitation de nouveaux produits. Le cheminement inverse est possible, impliquant la dissolution de la matrice solide [Reardon, 1992]. Celle-ci est composée des particules chargées électriquement. En conséquence, des forces électrostatiques s'exercent entre le solide et les ions de la phase liquide. Une partie des ions se trouve alors immobilisée (adsorbée) sur les parois [Delagrave, 1996]. L'étude des mécanismes d'interaction est faite sur des systèmes en poudre pour faciliter l'accès aux sites de réaction [Tang, Nilson, 1993]. L'influence de ces phénomènes sur la pénétration des agents agressifs est étudiée en introduisant des termes sources ou puits dans les équations de bilan massique des modèles de transport.

Les interactions physiques sont possibles à l'interface solide – liquide. Le béton est un matériau hygroscopique i.e. il est capable de fixer par adsorption une quantité d'humidité. Ce

phénomène est à l'origine de la variation de la masse d'un échantillon en béton en fonction de la pression partielle de vapeurs externes.

Le transport d'énergie est possible dans la matrice solide et dans les fluides des pores par conduction. Le mouvement des fluides à l'intérieur du matériau poreux provoque la convection. Les changements de phase gaz / liquide génèrent ou consomment de la chaleur.

Selon [Xi et coll., 1994], le transport de masse peut s'effectuer par plusieurs mécanismes : diffusion moléculaire, diffusion de Knudsen et diffusion de surface. L'importance relative de chaque phénomène dépend de la structure de la matrice (taille des pores) et de l'humidité. Dans les gros capillaires (50 nm-10 μ m), à des forts taux d'humidité, l'eau forme des ménisques. Les molécules d'eau condensent d'un côté et s'évaporent de l'autre et le transport se fait sous forme gazeuse (diffusion moléculaire). Dans les meso-pores (2,5 – 50 nm) et dans les micro-pores (< 2,5 nm), la diffusion se fait à l'échelle moléculaire. Elle est alors freinée par les collisions entre les molécules et avec les parois des pores (diffusion de Knudsen). Dans la double couche d'eau adsorbée sur les parois des meso-pores et des micro - pores, le transport est possible par les sauts des molécules d'un site d'adsorption à l'autre (diffusion de surface).

Kunzel et Kiessl [1997] préfèrent distinguer le transport de l'humidité en phase liquide de celui en phase vapeur. Les deux sont, en général, indépendants parce que la diffusion des vapeurs est plus importante dans les grands pores alors que le transport liquide se passe sur la surface des pores et dans les petits capillaires [Kiessl et coll., 1993]. Cette hypothèse est formulée sur la base des observations faites sur plusieurs types de matériaux de construction. On n'a pas des données quantitatives permettant d'évaluer si ce phénomène s'applique dans le cas particulier des bétons. A faible taux d'humidité, le transport se fait exclusivement en phase vapeur, l'eau liée sur les parois étant trop peu mobile pour pouvoir se déplacer. Au fur et à mesure que l'humidité augmente, les pores se remplissent d'eau. En conséquence, le transport en phase liquide devient important et le transport de la vapeur est négligeable.

Le couplage entre le transport d'énergie et de masse (thermo – diffusion) a été mis en évidence expérimentalement et expliqué théoriquement par Luikov [1936]. Indépendamment Krischer [1942] et de Vries [1968] sont arrivés à des formulations équivalentes.

Le transport ionique est possible par diffusion moléculaire dans la phase liquide. Le mouvement de liquide à l'intérieur du matériau poreux entraîne les ions (convection).

[Marchand et coll., 1996]. Selon d'autres auteurs, le transport des ions se fait d'une manière dominante dans la couche d'eau adsorbée sur les parois des pores, donc les lois de diffusion ne seraient pas applicables [Chatterji, 1998].

2.2 Le transport de l'eau dans le béton

2.2.1 L'influence de la microstructure sur la teneur en eau du béton

Le béton est un matériau hygroscopique, ce qui complique fortement le problème de transport [Chemillier, 1986]. L'eau peut être présente dans le béton sous différents états : vapeur, eau libre dans les pores, eau adsorbée sur les parois, eau liée chimiquement et glace. La teneur en eau par mètre cube de béton est exprimée d'une manière globale, sans faire explicitement la différence entre ces différents états. Comme l'eau est, en général, à l'équilibre thermodynamique local, la teneur en eau est définie par une fonction qui dépend seulement des caractéristiques du matériau. Cette fonction est appelée **l'isotherme d'adsorption**. Les résultats des calculs de transport sont très sensibles aux variations de cette fonction [Jacobsen et coll., 1996], ce qui explique l'importance qu'on lui accorde dans la documentation scientifique.

Selon [Kunzel, Kiessl, 1997] cette fonction de rétention d'eau est composée de trois régions :

1. Si l'humidité relative est inférieure à 95 %, l'isotherme est facilement mesurable à partir des essais d'adsorption ou, respectivement, de désorption.
2. Si l'humidité est supérieure à 95 %, mais les gradients de pression appliqués ne sont pas importants, le matériau a atteint « **la saturation capillaire** ». Certains pores sont remplis d'eau tandis que d'autres ne le sont pas. La succion est contrôlée par les pores les plus grands. La mesure expérimentale de la courbe de rétention d'eau est difficile à cause des fortes incertitudes [Kunzel, Kiessl, 1997].
3. Pour une humidité relative très grande, proche de 100%, et si l'on impose un fort gradient de pression totale, il est alors possible de remplir d'eau tous les pores – région de supra saturation. Dans cette région, l'état thermodynamique n'est pas clairement défini et on ne peut pas appliquer les équations d'équilibre. Par convention, dans cette région, l'évolution de la teneur en eau est représentée par une droite verticale [Kunzel, Kiessl, 1997].

Les essais montrent que les isothermes d'adsorption sont identiques pour tous les bétons si l'humidité relative du système est inférieure à 44 % [Powers, Brownyard, 1946] [Baroghel-Bouny et coll., 1999]. Dans les domaines plus humides, de 44 % à 90 %, l'influence de la composition du béton est importante. Les matériaux de faibles rapports e/c adsorbent peu d'eau entre 50 % et 90 %. D'autres essais montrent que l'isotherme ne dépend pas de la température (dans un domaine de variation raisonnable de 0 à 40°C) et qu'il est pratiquement indépendant du temps de cure pour des échantillons dont l'âge dépasse 6 mois [Xi et coll., 1994]. Ce type des résultats a été utilisé pour la compréhension de la microstructure des pâtes cimentaires dans le cadre de la théorie de Brunauer – Emmet – Teller (BET) selon laquelle la quantité de vapeur ou liquide adsorbée est proportionnelle à la surface du solide [Powers, Brownyard, 1946].

La même démarche a été parcourue en sens inverse par Xi qui utilise la théorie BET la prédiction des isothermes d'adsorption [Xi et coll., 1994] sur la base de la surface spécifique, du volume des pores, de la distribution des pores, du type de ciment, du rapport e/c, du temps et de la température de cure. Xi propose l'équation suivante pour calculer la teneur en eau du béton :

$$w(\varphi) = \frac{C \cdot k \cdot V_m \cdot \varphi}{(1 - k\varphi)(1 + (C - 1)k\varphi)} \quad \text{Eq. 27}$$

$w(\varphi)$ – la quantité d'eau liquide par m³ de béton (kg/ m³)

V_m – la capacité de la mono couche

φ - l'humidité relative

C – paramètre empirique du modèle BET (avec des valeurs entre 15 et 50)

k – paramètre empirique du modèle BET (avec des valeurs entre 0,7 et 0,9)

Pour comparer des bétons de différentes porosités, une fonction de sorption $S(\varphi)$ est définie en divisant la teneur en eau du matériau par la teneur en eau à la saturation. Cette fonction exprime le degré de saturation «moyen » des pores et permet d'avoir un aperçu plus clair des différences existantes dans la documentation scientifique à ce sujet, même pour des matériaux similaires.

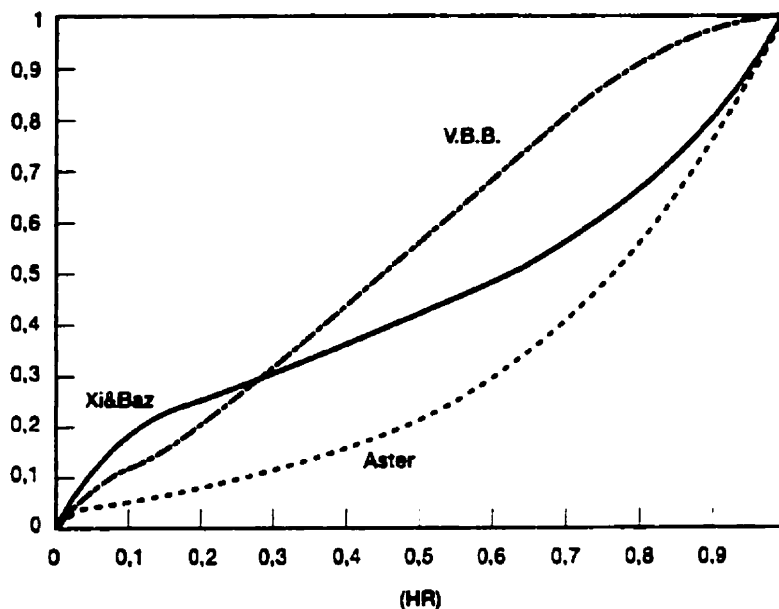


Figure 16 - La fonction de saturation pour un béton à e/c 0,5, dit « classique » selon [Xi et coll., 1994], le Code_Aster [Chavant et coll., 1999] et [Baroghel-Bouny et coll., 1999]

Selon Hazrati [1998], les branches d'adsorption et de désorption des courbes de teneur en eau présentent une hystérésis sur toute la plage d'humidité relative. Ce phénomène tend à s'accroître lorsque l'on diminue le rapport e/c et lorsque l'on ajoute de la fumée de silice. Ramachandran, Feldman et Beaudoin [1980] expliquent ce phénomène par l'intercalation partiellement réversible de l'eau adsorbée dans les feuillettes de C-S-H. Dans ces conditions, la validité de la théorie BET est sérieusement remise en question.

Selon Feldman [1969] et Mikhail et Selim [1966], l'hystérésis entre l'adsorption et la désorption diminue après plusieurs cycles de mouillage-séchage. L'endommagement et les changements structuraux irréversibles se produisent principalement lors du premier cycle. Ramachandran propose une méthode pour déterminer la partie totalement réversible de l'isotherme.

Selon Pedersen [1990], d'une manière générale, l'hysteresis aurait une influence négligeable sur la prédiction des phénomènes de transport de fluides dans les matériaux de construction. Il est difficile d'estimer si cette affirmation est toujours valide dans le cas des bétons. Il convient cependant de préciser que, à notre connaissance, il n'existe aucun code de transport qui prenne en compte ce phénomène.

2.2.2 Le transport sous un gradient de pression totale

Du point de vue historique, les premières études concernent le transport des fluides dans des matériaux poreux sous un gradient de pression totale. Selon la loi de Hagen-Poiseuille, la vitesse d'un fluide incompressible est proportionnelle au gradient de pression totale et inversement proportionnelle à la viscosité du fluide. Si l'écoulement est laminaire et que le fluide est considéré comme incompressible et **inerte** vis-à-vis du matériau, alors la vitesse apparente (v) est proportionnelle au gradient hydraulique (i), selon la loi de Darcy : $v=K_w i$. Le coefficient de proportionnalité, K_w , appelé perméabilité hydraulique, dépend du matériau et du liquide [Projet GEO, 1996]

$$K_w = K \frac{\rho g}{\mu} \quad \text{Eq. 28}$$

K_w – la perméabilité hydraulique (m/s)
 K – la perméabilité intrinsèque d'un matériau poreux
 ρ – la densité du liquide
 g – l'accélération gravitationnelle (9,81 m/s²)
 μ – la viscosité

Une difficulté liée à l'utilisation des lois de Darcy est que le béton n'est pas inerte vis-à-vis de l'eau. La pâte de ciment gonfle en présence de l'eau [Dhir et coll., 1989]. En plus, la perméabilité intrinsèque est fortement dépendante de la teneur en eau du matériau poreux [Klinkenberg, 1941].

Si le fluide est compressible (l'air, la vapeur, l'azote,, etc.) alors la vitesse d'écoulement varie en tout point avec la pression (même en régime stationnaire) mais le débit massique reste constant.

Klinkenberg [1941] a observé que l'écart de perméabilité entre un gaz et un liquide augmente si la perméabilité intrinsèque du matériau ou la pression d'essai diminue. Bamforth confirme ces résultats pour le cas des bétons et montre que sa perméabilité au gaz (azote) est plus élevée que la perméabilité à l'eau [Bamforth, 1987].

2.2.3 Le transport sous un gradient de potentiel capillaire

Le potentiel capillaire est une mesure directe de la capacité du matériau poreux à absorber de l'eau. Il est égal au travail mécanique nécessaire pour le transfert d'une unité de masse d'eau

(à partir d'un réservoir) dans les pores du matériau, à la même hauteur. Le potentiel capillaire est une propriété du matériau qui varie peu avec la température [Hall, 1999]. L'étude de l'écoulement non saturé est basée sur l'équation de Richards [1931] :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \nabla \cdot (K \nabla \Psi) \quad \text{Eq. 29}$$

w – la quantité d'eau liquide par m^3 de béton (kg/m^3)

Ψ - le potentiel hydraulique

K – la perméabilité du matériau

L'équation de Richards est basée sur les hypothèses que le mouvement de l'air est négligeable et que la pression totale est constante. Cette équation peut être réécrite en utilisant comme seule variable la teneur en eau [Hall, 1999], [Hazrati, 1999] ou l'humidité relative [Kunzel, Kiessl, 1997]. Elle a une forme similaire à la loi de Fick.

2.2.4 Le transport de l'humidité sous un gradient de température

Si le matériau subit un gradient de température, des phénomènes supplémentaires peuvent apparaître comme l'évaporation, la condensation et la diffusion de la vapeur d'eau. Elles sont provoquées par les changements avec la température de l'équilibre de phase eau liquide – vapeur [Chemillier, 1986]. Pour les matériaux hygroscopiques, on assiste à la superposition de deux phénomènes de transfert d'eau :

- le déplacement de l'humidité interne sous l'effet du gradient de pression de saturation des vapeurs ;
- la diffusion de la vapeur venant de l'extérieur sous l'effet du gradient de pression partielle des deux faces de l'élément.

Plusieurs formulations mathématiques équivalentes sont disponibles pour ce problème qui implique le transfert de l'humidité et de chaleur [Luikov, 1936], [Krischer, 1942], [deVries, 1968] :

$$\left(\rho_s \cdot C_s + \frac{\partial H_w}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + h_v \frac{\partial}{\partial x} \left(\delta_p \frac{\partial(\phi p_{sat})}{\partial x} \right) \right)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x} + \delta_p \frac{\partial(\phi p_{sat})}{\partial x} \right)$$

Eq. 30

- ρ_s – la densité du solide (béton) (kg/m³)
 c_s – la chaleur spécifique du béton, (J/ (kg K))
 λ - la conductivité thermique du béton (W / (m K))
 H_w – l'enthalpie associée aux liquides et aux gaz dans le matériau (J/m³)
 h_v – la chaleur spécifique de l'évaporation (J/kg)
 w – la quantité d'eau liquide par m³ de béton (kg/ m³)
 D_ϕ - la conductivité liquide (kg m /s)
 ϕ - l'humidité relative
 δ_p - la perméabilité à la vapeur du matériau poreux (s)
 p_{sat} – la pression de saturation (Pa)

Dans le béton, le problème est plus complexe parce que la variation de la température induit des effets supplémentaires comme des différences dans l'hydratation et l'apparition des efforts mécaniques qui ont comme résultat des changements dans la configuration du matériau [Lien, Wittmann, 1998].

2.2.5 Le transport ionique dans le béton

En général, le transport ionique se fait par diffusion, sous un gradient de potentiel électrochimique et par convection, les ions étant entraînés par le mouvement de la solution. L'expression la plus générale du potentiel électrochimique d'une espèce chimique i est [Samson et coll., 1999] :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \gamma_i c_i + z_i F E \quad . 31$$

- μ_i - le potentiel chimique (J/mol)
 μ_i^0 - le potentiel chimique de référence (J/mol)
 R - la constante des gaz parfaits
 T - la température absolue (K)
 γ_i - le coefficient d'activité chimique
 c_i - la molarité de l'espèce (mol/m³)
 z_i - la valence de l'espèce ionique
 F - la constante de Faraday, 96484 C/mol
 E - le potentiel du champ électrique (V)

Le produit γc_i , est appelé activité chimique. Pour des solutions infiniment diluées, la molarité est identique à l'activité chimique ($\gamma=1$). Dans les solutions réelles, seule, la molarité ne décrit plus d'une manière exacte le comportement thermodynamique de l'espèce dissoute parce que le mouvement libre des ions est restreint par deux types d'interactions [Reardon, 1992]:

- l'effet électrophorétique (interaction ion - solvant) ;
- l'effet de relaxation (interaction ion - ion).

L'effet électrophorétique est la conséquence de la tendance qu'ont les ions à entraîner des molécules d'eau dans leur mouvement. Quand les couples ions - eau se croisent, des forces de nature visqueuse apparaissent, ce qui produit une diminution de la mobilité ionique. En règle générale, cet effet devient plus important quand la concentration augmente, parce que la probabilité des collisions augmente. Pour des solutions très concentrées ($> 1,5$ mol/l) on peut observer une diminution de l'effet électrophorétique parce que, étant donné le grand nombre des ions en solution, on estime que moins de molécules d'eau sont disponibles pour se déplacer avec les ions, donc la mobilité des couples ion - eau augmente.

L'effet de relaxation est le résultat des interactions entre les ions de charge opposée présents dans la solution. En effet, pour maintenir l'électroneutralité globale de la solution, chaque particule chargée est entourée par des particules de charge opposée. A faibles concentrations (grandes distances entre les ions) les forces d'interactions sont faibles, donc les porteurs de charge peuvent se déplacer relativement facilement. Quand la concentration augmente, les distances ion - ion diminuent. Il résulte une augmentation des forces d'interactions et une diminution de la mobilité ionique.

Pour chaque espèce ionique, ces deux effets sont exprimés, d'une manière globale par un coefficient de correction γ_i (le coefficient d'activité chimique). L'évolution du γ_i peut être prédite par des « modèles théoriques », basés sur l'équation Debye-Huckel (1925) seulement pour des solutions à très faibles concentrations. Pour des solutions plus concentrées plusieurs auteurs [Guntelberg (1926), Davies (1938), Pitzer (1972) cités par Reardon] ont proposé des relations empiriques.

Les travaux de Samson, Lemaire, Marchand [1998] ont permis d'adapter la loi de Davies pour calculer, avec une bonne précision, l'activité chimique des espèces ioniques dissoutes dans la solution interstitielle des bétons :

$$\ln \gamma_i = \frac{-A \cdot z_i^2 \sqrt{I}}{1 + (3 \cdot 10^{-10}) B \sqrt{I}} + \frac{\left[(-4,17 \cdot 10^{-5}) I + 0,2 \right] A \cdot z_i^2 \cdot I}{\sqrt{1000}} \quad \text{Eq. 32}$$

$$A = \frac{\sqrt{2} F^2 e_0}{8\pi(\epsilon RT)^{3/2}} = 0,03609784 \quad \text{à } 25^\circ\text{C} ;$$

$$B = \sqrt{\frac{2F^2}{\epsilon RT}} = 1,03\text{E}+08 \quad \text{à } 25^\circ\text{C} ;$$

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 c_i \quad \text{la force ionique ;}$$

z_i - la valence de l'ion i ;

c_i - la molarité de l'espèce i dans la solution exprimée en milimoles.

On remarque que l'activité chimique de chaque espèce ionique dépend des molarités de tous les autres ions présents dans la solution, par l'intermédiaire de la force ionique.

L'expression la plus générale pour le flux ionique, dans une formulation 1D, est [Bockris, Ready, 1970] :

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} - \frac{D_i z_i F}{RT} c_i \frac{dE}{dx} - D_i c_i \text{grad}(\ln(\gamma_i)) \quad \text{Eq. 33}$$

J_i - le flux ionique

D_i - le coefficient de diffusion ionique (m^2/s)

Cette équation peut être particularisée en fonction de la situation. Si seulement le gradient de concentration est important, on obtient la loi de Fick [Nilsson, Ollivier, 1995]:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad \text{Eq. 34}$$

Si le champ électrique est très fort, il résulte, selon [Zhang, 1997] :

$$J_i = -\frac{D_i z_i F}{RT} c_i \frac{dE}{dx} \quad \text{Eq. 35}$$

Si plusieurs espèces ioniques sont présentes ou il existe des différences des potentiels sont imposées de l'extérieur, alors l'influence du champ électrique devient très importante et doit être prise en compte dans l'évaluation du transport ionique [Samson et coll., 1999] Le champ électrique est caractérisé par l'équation de Poisson [MacGillivray, 1968] :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = -\frac{F}{\epsilon_r \epsilon_0} \left(\sum z_i c_i \right) \quad \text{Eq. 36}$$

ϵ_r - la constante diélectrique relative de la solution ;

ϵ_0 - la constante diélectrique du vide.

Si la phase liquide est en mouvement, le flux ionique de l'espèce i provoqué par ce phénomène est [Nilsson et coll., 1996] :

$$J_{ic} = c_i J_w \quad \text{Eq. 37}$$

J_{ic} -- le flux ionique de convection

J_w -- le flux d'eau liquide

2.3 La carbonatation du béton

La complexité de la carbonatation réside dans le fait qu'elle est le résultat de phénomènes variés (transport, dissolution, précipitation) et qu'elle provoque des changements dans la structure du matériau poreux. Nous allons voir par la suite, que malgré la difficulté du problème, il existe des solutions simples pour la modéliser.

Le dioxyde de carbone atmosphérique diffuse dans la structure poreuse du béton, se dissout dans la solution des pores, réagit avec les ions OH^- de la solution, ce qui conduit à une légère réduction de pH. Celle-ci entraîne aussitôt la dissolution de la portlandite. En solution, les ions calcium et carbonate réagissent pour former un précipité blanchâtre, le carbonate de calcium (CaCO_3). Ces réactions se poursuivent à un pH de l'ordre de 12,4 jusqu'à l'épuisement complet de la réserve de chaux. Ensuite, l'alcalinité de la solution des pores diminue rapidement et la concentration de CO_3^{2-} augmente. L'espèce HCO_3^- apparaît en solution, lorsque le pH de la solution est réduit à 9,5. On arrive à l'équilibre entre CO_3^{2-} et HCO_3^- autour de $\text{pH} = 8,3$. D'autres composants de la pâte de ciment Portland (C-S-H, C-A-H, l'ettringite) sont dissous, mais plus lentement. Le précipité final est toujours le carbonate de

calcium. Des essais sur des pâtes mettent en évidence un retrait de l'ordre de 1% lors de la carbonatation [Houst, Wittmann, 1989]. Une explication possible serait que la disparition des cristaux de portlandite permet un relâchement des contraintes résiduelles de traction, contraintes produites lors de la prise, par la dessiccation des C-S-H [Houst, Wittmann, 1989]. Par contre, globalement, la carbonatation n'altère pas les bétons et les mortiers [Houst, Wittmann, 1989]. La résistance mécanique et le module d'élasticité augmentent, la perméabilité et le volume de pore diminuent [Claisse et coll., 1999]. En ce qui concerne la durabilité de l'ouvrage, le seul inconvénient de la carbonatation est la chute du pH au-dessous du seuil de passivation des aciers.

Les essais en conditions naturelles montrent que la profondeur de carbonatation augmente proportionnellement avec la racine carrée du temps [Duval, 1992]. Elle dépend de l'humidité relative et est maximale à 60 % [Venuat, Alexandre, 1968], [Arliguie, Grandet, 1991]. Lorsque l'humidité est plus élevée la perméabilité au gaz carbonique diminue, lorsque le béton est trop sec, les réactions ralentissent à cause du manque d'eau. Plusieurs essais montrent que la vitesse de carbonatation diminue avec le rapport e/c [Balayssac et coll., 1993], [Meyer, 1968], la résistance en compression [Duval, 1992], [Parrott, 1987] et la durée de la cure humide [Balayssac et coll., 1995].

Des controverses existent en ce qui concerne l'effet de la concentration extérieure du dioxyde de carbone sur la vitesse de carbonatation. Dans des conditions naturelles, la teneur en CO₂ du gaz externe au béton varie de 0,03 % jusqu'à 0,2 – 0,5 % (pourcentage volumique) dans des zones urbaines polluées. Pour des essais accélérés des concentrations de l'ordre de 50 % sont utilisées [François et coll., 1994]. Selon [Levy, 1990], la vitesse de carbonatation augmente proportionnellement à la teneur en CO₂ externe. Le retour d'expérience des essais accélérés indique que la proportionnalité linéaire n'est pas toujours respectée [Arliguie, Grandet, 1991].

La modélisation complète de la carbonatation implique l'étude de la diffusion du gaz carbonique, du transfert d'humidité et chaleur et de la chimie. Saeta et coll. [1995] proposent un modèle 2D qui utilise comme variable l'humidité relative, la température la teneur en CaCO₃ et la concentration de CO₂. Les couplages sont pris en compte par des fonctions empiriques qui modifient les valeurs des coefficients de transport, fortement non linéaires.

L'utilisation de ce modèle montre que les cycles d'humidité ralentissent la carbonatation et que la profondeur de carbonatation augmente dans les angles par rapport au problème 1D.

La majorité des modèles simplifiés utilise une loi en racine carrée du temps pour estimer la profondeur de carbonatation (voir par exemple [Broomfield, 1997] pour un inventaire).

$$x = D_{carbo} \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 38}$$

x – la profondeur de carbonatation (cm)

D_{carbo} – le coefficient apparent de diffusion du CO_2 ($\text{cm/s}^{0.5}$)

t – le temps (ans)

Ceci est en accord avec la mathématique de la diffusion [Crank, 1973]. Comme dans le temps la porosité diminue, il existe le risque que ces modèles surestiment à long terme la profondeur de carbonatation. Pour corriger, certains auteurs utilisent une loi de type $x = D \cdot t^n$, avec $n < 1/2$ [Smolczyk, 1968] ou font varier D sur la base des lois semi-empiriques [Schiessl et coll., 1997]. Grâce à leur simplicité mathématique, ces modèles ont servi de base pour des calculs d'évaluation de la durée de vie dans des cadres probabilistes [Kersner et coll., 1996], [Schiessl et coll., 1997], [Sarja, Vesikari, 1996].

2.4 La pénétration des ions chlore dans le béton

Les origines des ions chlore présents dans le béton peuvent être très variées. Le chlore peut être ajouté lors du gâchage du béton. Dans des situations très rares, du CaCl_2 a été utilisé comme adjuvant accélérateur de prise, mais aujourd'hui cette pratique est interdite. Dans la documentation scientifique, il existe des essais où du CaCl_2 est rajouté pour accélérer la corrosion des aciers [Tuutti, 1982].

Dans la majorité des cas, le chlore pénètre dans le béton durci de l'environnement externe. Pour les bétons immergés dans l'eau de mer, on peut raisonnablement associer les mécanismes de transport à une diffusion quasi-pure avec des conditions limites constantes [Nilsson et coll., 1996]. Pour les bétons qui subissent l'action des vagues, les chlorures sont transportés vers l'intérieur ou extérieur par diffusion ionique et par mouvement de l'eau dans le béton. Il y a coexistence de mécanismes de transport couplés. Sur la face externe, la pluie peut laver une

partie du chlore et l'évaporation de l'eau peut augmenter localement la concentration des chlorures. Dans les zones de marnage, les conditions sont similaires au cas précédent, mais les temps d'immersion - séchage sont plus longs.

Pour les bétons exposés aux sels de fondants, les conditions extérieures peuvent varier très fortement. En hiver, des zones de la structure sont exposées aux solutions concentrées de NaCl ou CaCl₂. La concentration n'est pas homogène car des zones peuvent être plus ou moins diluées par la présence plus ou moins importante de neige et de glace sur ces structures [Andersen, 1997]. La pluie peut laver les chlorures près de la surface et les transporter vers d'autres parties de l'ouvrage. L'évaporation peut augmenter la concentration en chlorures en surface.

De nombreuses travaux ont mis en évidence que les matrices cimentaires ont la capacité de fixer les ions chlore [Delagrave, 1996], [Nilsson et coll., 1996]. Ce phénomène est bénéfique parce qu'il ralentit la pénétration des chlorures, avec un facteur de l'ordre de 30 % (estimation sur la base des résultats de [Tang, 1996]). La nature de ces interactions est complexe et il est difficile de faire la part des phénomènes. Il existe des réactions des ions chlore avec l'aluminate tricalcique avec formation des monochloroaluminates et trichloroaluminates, aussi appelés sels de Friedel [Delagrave, 1996]. Des interactions physiques sont également possibles parce que les parois des pores ont des charges électrostatiques. Il a été démontré que les C-S-H adsorbent des ions chlore [Delagrave, 1996], la contribution à la liaison physique des autres composantes de la pâte étant moins connue.

Les essais de laboratoire permettent de connaître la quantité de chlore lié, (indifférent de mécanisme), en fonction de la quantité de chlore libre en solution [Nilsson et coll., 1996], [Delagrave, 1996], [Francy, 1998]. Les résultats sont représentés sous la forme d'un isotherme d'interaction. Il est intéressant de remarquer que pour des mortiers différents, l'isotherme expérimentale d'interaction est le même si la quantité de chlore lié est exprimée par kg de gel de C-S-H [Delagrave, 1996].

Un modèle macroscopique général pour le transport des ions chlore dans le béton, en conditions isothermes, est proposé par [Marchand et coll., 1999]. Pour chaque espèce ionique dans la solution, une équation de transport est écrite :

$$\frac{\partial((1-\Phi)c_{is})}{\partial t} + \kappa \rho_s \alpha_c \frac{\partial c_{ia}}{\partial t} + \frac{\partial(wc_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(w D_i \left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} c \frac{\partial V}{\partial x} + \frac{\partial(\ln(\gamma_i))}{\partial x} \right) + c_i \left(D_w \frac{\partial w}{\partial x} \right) \right)$$

Eq. 39

- c_{is} – la quantité des ions liés chimiquement (mol / m³)
- c_{ia} – la quantité des ions adsorbés sur les parois des pores (mol/m³)
- c_i – la concentration des ions libres dans la solution des pores (mol/m³)
- D_i – le coefficient de diffusion des ions dans la solution des pores (m²/s)
- F – le numéro de Faraday, 9,64846E4 C/mol
- z_i – la valence de l'espèce ionique i
- V – le potentiel électrique (V)
- Φ – la porosité du béton
- α_c – la surface spécifique du béton (m²/kg)
- k – l'épaisseur moyenne d'eau adsorbée sur les parois des pores (m)

Cette équation prend en compte les flux dus aux gradients de concentration, potentiel électrique, activité chimique et au mouvement de convection de l'eau liquide. Le modèle fait apparaître des termes sources ou puits liés aux interactions chimiques ou physiques, exprimées d'une manière moyenne par kg de béton.

Les équations de transport de chaque espèce ionique sont couplées par l'équation de Poisson, pour la description du champ électrique. Il résulte un système d'équations différentielles, dont la résolution est possible par la méthode des éléments finis. Le principal avantage de ce modèle est qu'il permet de prendre en compte tous les phénomènes physiques qui influencent le transport ionique. La formulation mathématique est claire et facilement justifiable dans un cadre thermodynamique rigoureux. La principale difficulté dans l'utilisation du modèle (à part les problèmes numériques) est reliée au deuxième et au troisième terme de gauche, i.e. l'expression des interactions locales à l'échelle macroscopique du volume élémentaire représentatif. Des travaux de recherche à ce sujet sont en cours à l'Université Laval.

D'autres auteurs étudient la pénétration des chlorures en se basant exclusivement sur une équation de diffusion des ions chlore dans le béton [Gjorv, Vennesland, 1979]. Dans les dernières années, l'importance non négligeable des interactions a été clairement démontrée [Nilsson et coll., 1996]. La majorité des modèles utilise des isothermes d'interaction approximés par des fonctions de Freundlich [Tang, Nilsson, 1993] ou Langmuir [Pereira, 1984]. Si on accepte une approximation linéaire de l'isotherme, alors la résolution analytique de

l'équation de diffusion est possible pour des conditions aux limites et des caractéristiques des matériaux constantes [Nilsson, Ollivier, 1995]. Selon Tang, [Tang, 1996], la quantité de chlore liée par la matrice varie dans le temps en fonction de la température et le pH de la solution des pores. La résolution de l'équation de diffusion est possible seulement par des méthodes numériques [Tang, 1996].

L'influence du matériau sur la pénétration des ions chlore est exprimée par le coefficient de diffusion. Ce paramètre peut varier lors de la vie de l'ouvrage en fonction du degré d'hydratation du béton, température et concentration [Nilsson et coll., 1996]. Ces types de variation sont explicables du point de vue physique. Par contre, d'autres auteurs [Poulsen, 1995], [Maage et coll., 1995] utilisent des coefficients de diffusion dont la valeur varie avec le temps (bien au-delà du premier an où l'hydratation peut jouer sur la structure poreuse). Il est difficile de justifier ce choix par des considérants physiques, autre que le besoin de faire coïncider le profil de concentration prédit avec les valeurs expérimentales.

Le problème devient plus complexe pour la pénétration des ions chlore si le béton est non saturé. Les travaux de [Bonnet, 1997] montrent que la teneur en ions chlore n'influence pas de manière significative le transport d'humidité dans le béton. Par contre, le transport d'ions chlore est influencé par le mouvement d'eau dans le béton et, même la diffusion dépend de la teneur en eau du béton [Francy, 1998]. Ces résultats justifient le fait que les modèles sont formulés pour prendre en compte seulement un couplage faible transport d'humidité – chlore [Machand et coll., 1999], [Saeta et collab, 1993], [Francy, 1998].

2.5 Synthèse, acquis et besoins

Les phénomènes de transport dans le béton impliquent des transferts de gaz, liquides et ions et des changements de phase comme la vaporisation – condensation et la dissolution – précipitation. Le béton est un matériau réactif et des interactions complexes apparaissent. Il n'est pas possible d'avoir une description complète du système. Tous les modèles sont basés sur des hypothèses simplificatrices. D'où la variété des approches. Les paramètres de transport caractérisant le matériau sont dépendants de l'approche utilisée pour l'interprétation des essais dont ils résultent. A notre avis, il n'y a pas des modèles vrais ou faux mais plutôt des modèles appropriés ou non à la problématique étudiée. Nous nous sommes concentrés sur la carbonatation et la pénétration des ions chlore parce que ce sont les types d'agression que l'on

rencontre le plus fréquemment en pratique. La carbonatation suit une cinétique diffusionnelle et des corrections sont nécessaires pour prendre en compte l'effet des cycles climatiques et de la variation de la porosité du béton. La pénétration du chlore fait partie d'une problématique plus complexe impliquant le transport ionique et les interactions avec la matrice. Il existe un modèle général permettant l'étude de ces phénomènes dans toute leur complexité et des modèles simplifiés, basés sur des calages empiriques. Le besoin est de proposer un modèle nécessitant une résolution simple, mais avec des bases théoriques claires.

CHAPITRE III

3. Le rôle de la fissuration

Les travaux de modélisation présentés jusqu'ici sont, en général, basés sur la description d'un matériau homogène à l'échelle du volume élémentaire représentatif. C'est rarement le cas. Des fissures se forment tout au long de la vie d'un ouvrage. Elles sont provoquées par les efforts correspondant à la prise et durcissement du matériau cimentaire, en exploitation, par les charges mécaniques ou thermiques et par les processus de vieillissement comme la corrosion des armatures, le gel et le dégel et les attaques chimiques. L'application de ces modèles aux matériaux fissurés est un grand défi, et comme nous allons le voir par la suite, il n'existe pas de méthode de résolution universelle et simple. D'ailleurs, le même type de problème existe dans d'autres domaines scientifiques comme la mécanique des sols ou la pétrologie et les solutions appliquées sont similaires à celles utilisées dans la modélisation des ouvrages en béton.

3.1 La fissuration et les phénomènes de transport

3.1.1 La perméabilité aux fluides

La démarche la plus logique consiste à commencer par l'étude de l'influence d'une fissure sur les phénomènes de transport à son échelle. L'écoulement du fluide dans une fissure suit la loi de Poiseuille et dépend, principalement, de l'ouverture de la fissure. En réalité, une fissure a une certaine rugosité et tortuosité, ce qui a comme effet la réduction du débit par rapport à l'écoulement entre deux surfaces lisses parallèles. Si l'ouverture de la fissure est inférieure à 0,04 mm alors elle est pratiquement imperméable [Gerard et coll., 1997]. Dans des environnements normaux, il existe une bonne chance de colmater des fissures avec une ouverture inférieure à 0,2 mm par le dépôt des produits de carbonatation ou par rehydratation des composantes de la pâte [Clear, 1985] [Ramm, Biscopig, 1997].

Cette réduction est observable à partir des essais sur des échantillons de petites dimensions où l'influence de chaque fissure est prise en compte. La documentation scientifique fait la différence entre la perméabilité aux fluides compressibles (comme l'azote) et incompressibles (comme l'eau) [Jacobsen et coll., 1998]. Le chargement mécanique influence les propriétés de transport du béton. Si le béton est comprimé, les fissures créées sont parallèles à la direction de la charge et la perméabilité est affectée seulement dans cette direction [Gérard et coll., 1997]. Cet effet est visible à partir d'une fraction de l'ordre de 40 – 80% de la charge ultime de compression. Si les matériaux à base de ciment sont tendus, la perméabilité en direction perpendiculaire au chargement augmente avec deux ou trois ordres de magnitude, aussitôt que la contrainte au pic est dépassée [Gérard, 1996]. Des essais sur des éprouvettes de béton armé montrent que pour un niveau donné de la sollicitation mécanique, la perméabilité à l'air diminue avec le rapport entre l'enrobage et le diamètre de l'armature [Jacobsen et coll., 1998]. Ce constat expérimental a des limites pratiques parce que si l'épaisseur de l'enrobage augmente, alors l'ouverture de la fissure augmentera aussi.

Les essais de Hazrati [1998] mettent en évidence l'importance de la connectivité des fissures sur l'adsorption capillaire d'eau. Les fissures localisées, provenant d'un chargement mécanique, ont peu d'importance. Par contre, la microfissuration diffuse induite par un séchage fort conduit à la formation d'un réseau continu et une augmentation importante de l'adsorption d'eau, quel que soit le rapport e/c du matériau.

Une autre approche possible est de considérer que le matériau est statistiquement homogène à l'échelle macro (de la structure) et de corriger les paramètres de transport des fluides dans le matériau en fonction de la sollicitation mécanique ou l'état d'endommagement. La validité de la démarche est basée sur cette correction qui nécessite un changement d'échelle meso-macro. Les modèles qui en résultent sont sensibles aux maillages et aux phénomènes de localisation [Gérard, 1996].

3.1.2 La diffusion

La diffusion dans une fissure est régie par la même loi de Fick, comme dans le cas du matériau homogène. Les interactions de surface entre le solide et les ions dans la phase liquide [Tiewei, 1997] et la tortuosité de la fissure conduisent certains auteurs à considérer une largeur réduite de la fissure [Gérard, 1996], [Gérard et coll., 1997] [Bazant et coll., 1997]. Des modèles

simplifiés, basés sur la superposition d'un réseau de fissures et un matériau poreux homogène ont été développés pour comprendre le comportement des milieux fissurés [Jacobsen et coll., 1998].

Certains auteurs considèrent que l'ouverture des fissures comme le paramètre principal pour caractériser leur influence sur la diffusion [Gérard, 1996]. Si cette ouverture est inférieure à 0,2 mm, les fissures influencent peu la diffusion des ions, alors que des ouvertures plus grandes que 0,5 conduisent à des taux de pénétration élevés. [Mangat, Gurusamy, 1987].

A l'échelle de l'ouvrage, la caractérisation du réseau de fissuration par l'ouverture de la fissure est un exercice difficile. C'est pour ça que dans la pratique du béton armé, il est préféré d'utiliser la contrainte de traction de l'acier comme une mesure indirecte de la fissuration [Favre et coll., 1997]. Des essais mécaniques sur des corps d'épreuve en béton de petites dimensions ont fournis des lois empiriques pour la correction du coefficient de diffusion des ions chlore en fonction de la contrainte dans l'acier [Konin, 1998].

L'influence de la fissuration d'origine mécanique sur la diffusion de la vapeur d'eau a été modélisée et observée expérimentalement par [Bazant et coll., 1997]. Le séchage des éléments fléchis en béton armé fissuré est similaire à celui des éléments non fissuré et beaucoup plus lents par rapport aux prévisions basées sur l'ouverture externe des fissures. Les auteurs expliquent ce décalage par la variation de l'ouverture de la fissure à l'intérieur de l'échantillon.

3.2 La fissuration et la corrosion

3.2.1 L'influence de la fissuration sur la corrosion

La présence des fissures facilite la pénétration rapide des agents agressifs par le béton d'enrobage jusqu'aux armatures qui sont aussitôt dépassivées [François et coll., 1994]. Le potentiel électrochimique de l'acier se déplace vers des valeurs plus électrochimiques et des traces de rouille sont visibles au bord des fissures. Si la fissure est perpendiculaire sur l'armature, la zone anodique se trouve dans la fissure et les zones cathodiques sur les portions de la barre recouverte du béton [Schiessl, 1986]. Le contrôle de la corrosion est cathodique, la teneur en oxygène et l'humidité de l'environnement ayant une importance majeure. Si la barre

est parallèle à la fissure, alors la situation est similaire à la corrosion aérienne, avec les zones anodiques et cathodiques dans la fissure [Schiessl, 1986].

Le retour d'expérience des ouvrages montre que les fissures parallèles aux barres sont plus dangereuses que les fissures perpendiculaires [Schiessl, 1986]. Les résultats sont moins clairs en ce qui concerne l'influence de l'ouverture des fissures sur la pathologie. Un état de corrosion avancée est enregistré si l'ouverture des fissures dépasse 0,2 - 0,5 mm, l'autocolmatage est difficile et l'environnement est agressif [Jacobsen et coll., 1998].

Les essais de laboratoire permettent une meilleure compréhension des mécanismes de formation des macro-cellules de corrosion en présence des fissures. La largeur critique au-dessous de laquelle les fissures se colmatent avec des produits de corrosion et de carbonate de calcium a été estimée de 0,2 à 0,4 mm [Gautefall, Vennesland, 1983]. Les essais in situ confirment le colmatage des fissures dont l'ouverture est inférieure à 0,3 mm [Mircea et coll., 1994]. Tous ces résultats confirment bien le choix de l'ouverture maximale de fissure tolérée par les codes de construction pour les ouvrages en environnement agressif.

Schiessl et Raupach [1997] ont étudié les mécanismes de corrosion en présence des fissures par des essais de laboratoire interprétés dans le cadre de l'électrocinétique classique. Ces auteurs ont constaté la présence des macrocellules de corrosion. Le fer dans la fissure est localement dépassivé et il agit comme anode. Les zones cathodiques sont positionnées entre les fissures. Le contrôle de la corrosion étant cathodique, la cinétique de la réaction anodique dans la fissure est influencée considérablement par ce qui se passe entre les fissures et des paramètres comme la qualité du béton, l'épaisseur d'enrobage, et l'humidité. L'ouverture de la fissure est importante seulement au début de la corrosion. Après deux ans d'essai, aucune relation claire entre l'ouverture de fissure et la cinétique de corrosion n'a pas été obtenue.

Selon Castel [1999], la présence des fissures n'entraîne pas directement une augmentation importante du taux de corrosion. Selon l'auteur, la corrosion serait accélérée seulement si l'interface acier - béton, entre les fissures, est endommagée par des charges mécaniques excessives.

Tel que présenté, l'influence de la fissuration sur la corrosion est bien décrite d'une manière qualitative dans la documentation technique. Par contre, des données quantitatives

supplémentaires sont nécessaires sur l'effet de la fissuration sur les réactions électrochimiques de l'acier dans le béton.

3.2.2 L'influence de la corrosion sur la fissuration

Les phénomènes électrochimiques produisent des effets mécaniques à l'interface acier – béton par l'intermédiaire des produits de corrosion qui s'accumulent autour des armatures ou diffusent par la structure poreuse du béton. L'effet de la formation des oxydes diffère selon le cas. Une quantité faible d'oxydes réduit localement la porosité du béton, protège l'acier et induit des contraintes qui augmentent l'adhérence acier béton par le confinement latéral des armatures (voir Figure 15) [Projet GEO, 1996]. En grande quantité, les produits de corrosion expansifs provoquent la fissuration du béton par une traction excessive. Ce phénomène a des conséquences négatives sur la durabilité des ouvrages parce que si le béton est trop fissuré, il ne protège plus l'acier.

L'objectif commun des travaux de recherche dédiés à ce sujet est d'exprimer l'état de fissuration du béton en fonction du volume des produits de corrosion ou la réduction de section d'acier.

Les essais de corrosion accélérée indiquent que la fissuration se développe en deux étapes : la génération et la propagation. Des réductions de diamètre de l'acier de l'ordre de 15 – 100 μm sont nécessaires pour produire la première fissure visible. Ensuite, cette fissure se propage et son ouverture augmente d'une manière directement proportionnelle à la réduction de section de l'armature [Alonso et coll., 1998].

L'effet mécanique de la formation d'un produit expansif à l'interface acier – béton est modélisé en appliquant sur le béton une pression équivalente [Bazant, 1979], [Noghabai, 1996]. Ces modèles représentent seulement la phase de la génération de fissures, parce qu'une fois la fissure créée, les contraintes se relâchent. D'autres auteurs utilisent un déplacement imposé pour simuler l'apparition des oxydes [Hansen, 1997].

Ces essais et modèles sont utiles pour la compréhension des phénomènes, mais ils sont difficilement intégrables dans une estimation de durée de vie parce que la fissuration provoquée par la corrosion a été traitée d'une manière isolée. Dans les essais de corrosion accélérée, l'influence de la cinétique n'est pas représentative, le courant anodique étant imposé. Dans la

modélisation mécanique, les caractéristiques mécaniques des produits de corrosion sont ignorées.

3.3 Synthèse, acquis et besoins

La présence des fissures dans le béton induit **des problèmes d'échelle** dans la modélisation de la durabilité des bétons. A l'échelle meso, de la fissure, les phénomènes sont maîtrisés autant en ce qui concerne le transport de l'eau sous un gradient de pression que la diffusion. Il existe aussi des modèles capables de prédire, avec plus ou moins de pertinence, la fissuration du béton par la formation des produits de corrosion.

A l'échelle du matériau on connaît mal les effets du réseau de fissures sur le transport de l'eau (notamment l'adsorption) et la diffusion. Les essais montrent que les fissures localisées influencent peu le transport et que la microfissuration diffuse compte pour beaucoup. Les difficultés rencontrées proviennent de notre capacité limitée à caractériser la connectivité et la tortuosité d'un réseau de fissures. Dans ce domaine, dans les années à venir, les nouvelles techniques comme l'analyse d'images et la reconstitution numérique des milieux fissurés vont apporter beaucoup, notamment avec les progrès de la micro mécanique.

A l'échelle macro, de l'ouvrage, la fissuration est prise en compte d'une manière indirecte en modifiant les paramètres macroscopiques des matériaux ou son effet est décrit seulement d'une manière qualitative (on indique que l'ouvrage est plus dégradé s'il est fissuré). Le principal défi pour la recherche actuelle est d'étudier la nécessité et les techniques de passage de l'échelle meso à l'échelle macro. Nous avons identifié des lacunes en ce qui concerne l'évaluation quantitative, à l'échelle de l'ouvrage, de l'effet de la présence des fissures sur la corrosion et nous allons aborder ce sujet dans nos travaux.

CHAPITRE IV

4. Revue critique de la documentation : synthèse générale et besoins

4.1 Synthèse des mécanismes de dégradation

La corrosion des aciers dans le béton est un phénomène fréquent dans le génie civil. En Amérique du Nord, le coût total annuel lié à ce mécanisme de vieillissement est estimé à 150 milliards de dollars. Au Québec, un ouvrage sur quatre présente des pathologies. L'optimisation de la maintenance doit prendre en compte la cinétique de dégradation dans le temps et son effet sur l'aptitude en service des ouvrages.

Dans un béton sain, l'acier est dans un état passif, la pénétration des agents agressifs externes est nécessaire pour amorcer la corrosion. Dans les situations courantes, il s'agit de la **carbonatation** ou de la **pénétration des ions chlore** provenant d'un environnement marin ou des sels fondants. Ceux-ci sont des phénomènes de transport dans la solution et dans l'espace des pores. **Des interactions sont possibles avec les composantes de la matrice cimentaire.** En général, ces interactions ont un effet bénéfique pouvant retarder la pénétration des ions chlore de l'ordre de 30 %, arrêter la carbonatation et colmater les fissures.

La dépassivation de l'acier se produit quand la composition de **la solution des pores au voisinage des armatures atteint un certain état chimique plus ou moins bien défini dans la documentation.** Il est accepté que la carbonatation réduit le pH de la solution des pores jusqu'à 8,5, valeur où l'acier se corrode d'une manière uniforme. La quantité d'ions chlore nécessaire pour amorcer la corrosion par piqûre varie entre 0,2 – 0,8 % si elle est exprimée par rapport à la masse de ciment ou entre 0,2 – 1,2 exprimée comme le rapport $[Cl^-]/[OH^-]$. Après la dépassivation, la vitesse de réaction anodique augmente par un facteur mille par rapport au courant de dissolution de l'acier passif. **La cinétique de corrosion est contrôlée par les phénomènes de transport** d'où leur importance pour la durabilité du béton. Dans ce contexte, **la température et le degré de saturation des pores** jouent un rôle essentiel et sont des paramètres fondamentaux pour l'estimation de la cinétique. Les modèles électrocinétiques de

la documentation s'appliquent seulement pour des cas particuliers, comme l'acier en solution ou l'acier dans un béton complètement immergé dans l'eau. On a identifié le besoin de présenter un modèle complet de transport & corrosion qui soit compatible avec un code de transport et validé par des essais.

De nombreux essais montrent que les conséquences de la corrosion sont la réduction de la section d'acier, la perte d'adhérence et la fissuration du béton. La capacité portante diminue et le mécanisme de ruine des éléments d'ouvrage peut changer, notamment à cause de la disparition des étriers. **La réévaluation des performances des ouvrages présentant des pathologies de corrosion est nécessaire.** Cette réévaluation nécessite des différentes méthodes dont des approches rapides et fiables, applicables dans des bureaux d'études. De telles méthodes n'existent pas jusqu'à présent. La variabilité des caractéristiques des matériaux et de l'environnement induisent des complications supplémentaires nécessitant **l'analyse de l'ouvrage dans un cadre probabiliste.**

Les fissures accélèrent l'amorçage local de la corrosion. On sait que si l'ouverture des fissures est inférieure à la valeur maximale prescrite dans les codes de construction (0,2 – 0,4 mm), elles ne constituent pas un facteur aggravant pour la corrosion. Par contre, on dispose de **peu de données quantitatives sur l'effet de la présence des fissures sur la dégradation globale de l'ouvrage.**

En conclusion de la revue de la documentation, la corrosion des aciers dans le béton est le résultat de plusieurs mécanismes qui, individuellement, sont bien décrits dans la documentation. C'est l'action combinée de ces mécanismes et les couplages qui apparaissent qui font que, aujourd'hui, dans la pratique, il n'existe aucune approche globale pour évaluer d'une manière quantitative l'évolution de la corrosion et de son influence sur l'aptitude en service des ouvrages. L'objet de la suite de ce document est de répondre à une partie de ces besoins.

4.2 Les besoins et la démarche retenue

Suite aux besoins mis en évidence dans la revue de la documentation, notre principal objectif est de proposer **une approche globale pour estimer l'évolution dans le temps de l'état et**

des aptitudes en service des ouvrages soumis à la corrosion des armatures. Ceci implique l'analyse couplée des phénomènes de transport, électrochimiques et mécaniques. Vue la complexité de l'étude, nous allons commencer par le traitement séparé de chaque type de mécanisme pour mettre en évidence les principaux paramètres. Des études de sensibilité permet de mettre en évidence l'importance relatives de chaque paramètre sur la réponse de l'ouvrage. Nous aboutissons ainsi à une modélisation globale simplifié utilisable dans un contexte industriel de génie civil (chapitre 8) et probabiliste (chapitre 9)

L'étude bibliographique a mis en évidence quelques lacunes dans la compréhension ou dans la quantification des sujets abordés. L'analyse détaillée de ces aspects est un passage obligé vers la réalisation de prédictions fiables. La réalité physique nous amène à l'étude plus approfondie :

- du rôle de la température dans les phénomènes de transport d'humidité et des ions (chapitres 5) ;
- de l'influence du matériau sur le transport ionique (chapitre 5);
- de la modélisation électrocinétique de la corrosion avec la prise en compte de la composition de la solution des pores, de la température et du degré de saturation des pores (chapitre 6);
- du couplage entre la corrosion et la fissuration (chapitres 6 et 7).

Pour la qualification de nos modèles et déterminer leurs marges d'erreur, nous nous sommes basés sur des études de laboratoire, in situ et sur le retour d'expérience de l'exploitation des ouvrages (chapitre 10).

**Vers une approche globale pour la modélisation du comportement
des ouvrages en béton armé soumis à la corrosion des aciers**

CHAPITRE V

5. Modélisation des phénomènes de transport dans le béton

5.1 Le transport ionique dans les matériaux poreux saturés

Le transport ionique est présent dans tous les phénomènes de vieillissement des matériaux cimentaires. Nous allons commencer par l'étude de ce mécanisme en l'absence du mouvement de l'eau. Ceci afin de mettre en évidence ce qui est important et ce qui l'est moins. L'objectif du paragraphe 5.2 est de proposer une description simplifiée du transport ionique, utilisable par la suite dans des configurations plus complexes comme les environnements non saturés (paragraphe 5.5) et la modélisation de la corrosion (chapitre 6).

Notre recherche est basée sur le modèle général de transport ionique développé à l'Université Laval, [Marchand et coll., 1999], présenté au paragraphe 2.4. Notre contribution originale est d'appliquer ce modèle à la pénétration des ions chlore dans le béton, d'étudier l'importance relative de chaque phénomène et de proposer une approche simplifiée.

La principale hypothèse du modèle de l'Université Laval est de supposer que les ions peuvent se trouver dans l'un des trois états suivants :

- libres dans la solution des pores, donc leur mouvement est régi par les équations de transport par diffusion et sous champ électrique ;
- fixes, adsorbés physiquement sur les parois des pores ;
- fixes, immobilisés chimiquement par la matrice.

Cette modélisation néglige le transport ionique dans la double couche et caractérise d'une manière macroscopique les interactions à l'échelle micro. Certains auteurs [Chatterji, 1997] contestent cette hypothèse en se basant sur le fait que dans le voisinage de la double couche, le solide perturbe la diffusion des espèces ioniques en solution. Cette assertion est probablement

vraie, mais nous pensons que, pour un béton « classique » ($e/c=0,45$), le transport ionique se produit principalement dans les pores de grand diamètre, ou l'effet de la double couche (sur une épaisseur de $0,01 \mu\text{m}$) est négligeable.

Dans le cadre de ce travail nous allons rajouter une hypothèse supplémentaire. On suppose que la porosité connectée, la striction des pores et la tortuosité ont la même définition et une valeur identique quel que soit l'ion considéré. L'influence globale de ces paramètres est représentée par un facteur B , affecté au coefficient de diffusion ionique dans une solution infiniment diluée. La validité de cette hypothèse a été démontrée, du point de vue théorique, par Samson et coll. [1999]. On notera que le facteur B est inférieur à 1, et qu'il dépend du matériau. Le coefficient de diffusion globale de chaque ion dans le béton est ainsi défini:

$$D_i = B \cdot D_{\text{solution}_i} \quad \text{Eq. 40}$$

D_i – le coefficient de diffusion des ions chlore dans la solution des pores du béton (m^2/s)

B – le facteur géométrique dépendant du matériau

D_{solution_i} – le coefficient de diffusion de l'espèce ionique dans **une solution diluée**

Le facteur B est identifié à partir des mesures du coefficient de diffusion dans le béton, effectuées pour une seule espèce ionique.

5.2 L'étude de la pénétration des ions chlore dans le béton saturé

Les études de sensibilité effectuées sur la base du modèle général de transport ionique de l'Université Laval ont démontré que pour des situations courantes, la concentration des ions chlore pour une profondeur donnée est influencée, principalement, par :

- les conditions limites : les concentrations ioniques dans la solution externe et s'il y a ou non une différence de potentiel imposée ;
- les coefficients de diffusion des ions ;
- la quantité d'ions liés par la matrice ;
- le couplage entre les flux ioniques induits par le potentiel électrostatique.

Dans notre approche, nous avons privilégié la recherche approfondie de ces facteurs et nous avons restructuré le modèle général en négligeant certains termes ayant de faibles influences

sur les résultats. Nous avons ainsi obtenu un modèle simplifié, orienté vers une utilisation de type « ingénieur », qui conduit à une approximation raisonnable de la solution exacte mais il est moins coûteux en terme de temps de calcul.

5.2.1 L'effet négligeable du gradient d'activité chimique

De nombreux essais de migration présentés dans la documentation technique ont montré une diminution de la « diffusivité apparente » des ions chlore avec l'augmentation de concentration des chlorures dans le bac amont. Par exemple, si la concentration des chlorures amont est de 0,1 mol NaCl, le chlore diffuse deux fois plus vite que si on avait utilisé 0,5 mol/l NaCl [Arsenault, 1997]. Certains auteurs attribuent cet effet à la variation de l'activité chimique de la solution des pores due à l'augmentation de la concentration en chlorures. Nous allons montrer que ce phénomène est explicable par le couplage entre les flux ioniques.

La solution des pores du béton est, en général, très concentrée. L'activité chimique dépend de la force ionique (qui se calcule sur la base de la concentration de toutes espèces ioniques présentes dans la solution). Pour l'illustrer nous allons présenter une simulation d'un béton réel immergé pendant 3 mois dans l'eau de mer. Les caractéristiques du béton considéré pour les simulations sont présentées dans le Tableau 9, le Tableau 10 et le Tableau 11.

Tableau 9 - Les caractéristiques du ciment et du béton considéré pour les simulations

La composition minéralogique du ciment		La composition du béton	
C ₃ S	53,52%	Eau	158,3 kg/m ³
C ₂ S	19,04%	Ciment	351,8 kg/m ³
C ₃ A	5,89%	Granulats (sable & gravier)	1971,0 kg/m ³
C ₄ AF	9,19%	Densité du béton	2481,1 kg/m ³
Total	87,64 %	Porosité du béton	0,102

Tableau 10 - La composition chimique de la solution des pores du béton (mélange soumis à un mûrissement scellé de 6 mois)

Ion	Concentration (mmol / l)
OH ⁻	690
Na ⁻	265
K ⁻	519
SO ₄ ²⁻	48
Ca ²⁺	1,3
Al(OH) ₄ ⁻	0,075
Cl ⁻	-

Tableau 11 - La composition chimique du ciment ASTM Type 1 utilisé (% massique)

Oxydes	
SiO ₂	20,72 %
CaO	62,15%
Al ₂ O ₃	4,15%
Fe ₂ O ₃	3,02%
SO ₃	3,43%
MgO	2,53%
K ₂ O	0,90%
Na ₂ O	0,19%

Après 3 mois d'immersion dans une solution de NaCl (0,25 M), les profils ioniques prédits sont présentés à la Figure 17.

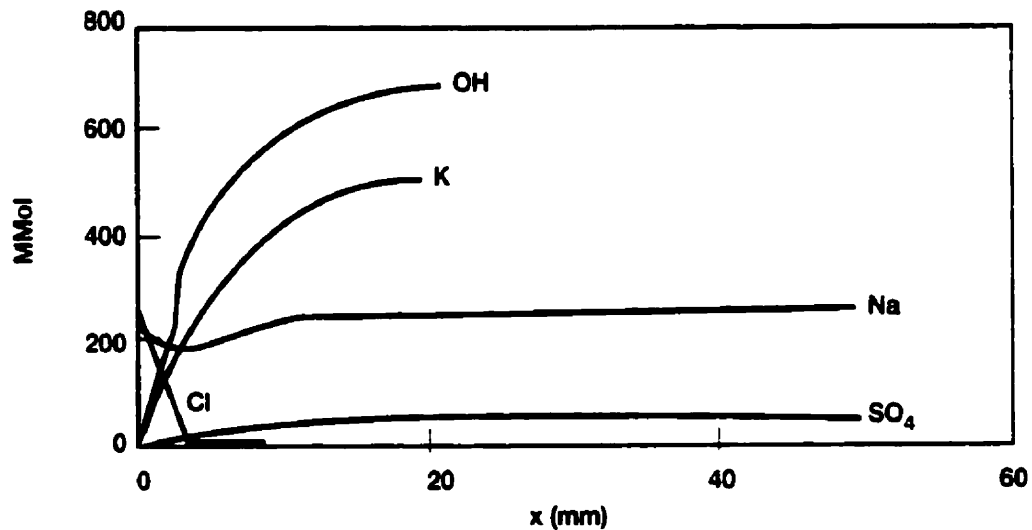


Figure 17 - Les profils ioniques après trois mois d'exposition à une solution de NaCl

La variation du coefficient d'activité chimique des ions chlore et sodium, après trois mois est calculée selon Eq. 32 et présentée à la Figure 18. On remarque que ce coefficient varie peu sur l'épaisseur de l'échantillon. Son gradient est presque nul.

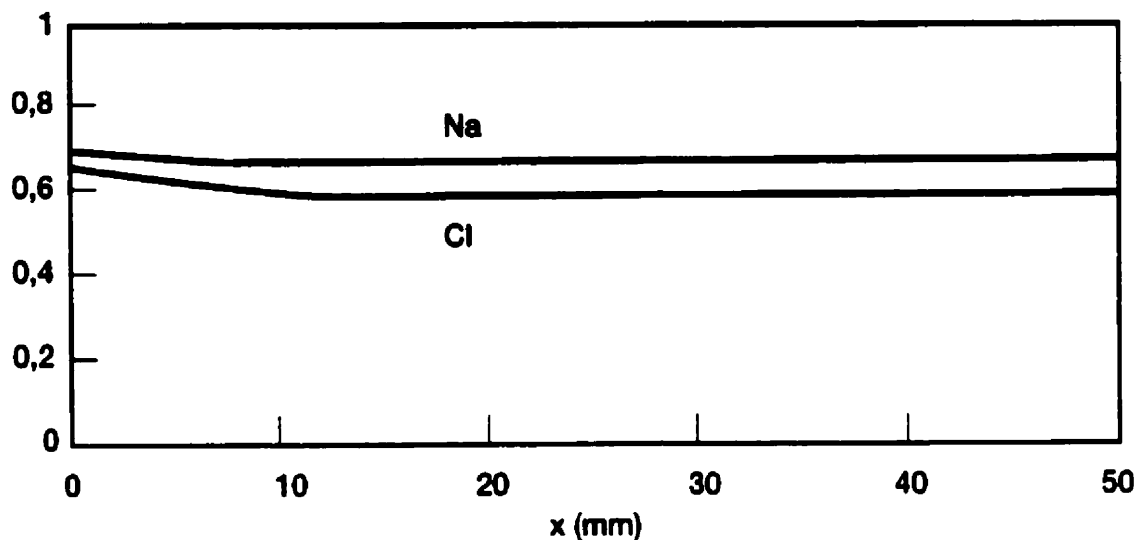


Figure 18 - La variation du coefficient d'activité chimique des ions sodium et chlore sur l'épaisseur de l'échantillon

En conséquence, dans la suite de ce document, **nous allons négliger l'influence du gradient d'activité chimique sur le flux ionique**. Cette hypothèse reste acceptable tant que le béton ne subit pas des attaques chimiques importantes (lessivage) susceptibles d'induire de forts gradients dans la composition de la solution des pores.

5.2.2 Le couplage entre les flux ioniques

L'influence du couplage des flux ioniques sur la pénétration des ions chlore sera mise en évidence à partir des équations du modèle général de transport. En milieu saturé, en négligeant les interactions ions – matrice et le gradient d'activité chimique, le système équations différentielles à résoudre se résume à:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = BD_{\text{solution}_i} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{z_i F}{RT} c_i \frac{\partial V}{\partial x} \right) \quad \text{pour chaque espèce ionique } i \quad \text{Eq. 41}$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = - \frac{F}{\epsilon_r \epsilon_0} \left(\sum z_i c_i(x) \right) \quad \text{l'équation de Poisson} \quad \text{Eq. 42}$$

- c_i - la quantité des ions libres dans la solution (kg/m^3) ;
- D_{solution_i} - le coefficient de diffusion de l'ion dans la solution (m^2/s) ;
- B - le facteur géométrique de la diffusion dépendant du béton ;
- z - la valence de l'ion ;
- F - la constante de Faraday ;
- V - le potentiel électrostatique (volts) ;
- ϵ_r - la constante diélectrique relative de la solution ;
- ϵ_0 - la constante diélectrique du vide.

Le système d'équations ainsi formulé a été résolu à l'aide du logiciel STADIUM, développé par l'Université Laval, basé sur la méthode des éléments finis, avec des éléments linéaires unidimensionnels [Marchand et coll., 1999].

Nous avons retenu seulement les trois principales espèces ioniques :

- les ions Cl^- , $D_{\text{solution}_{\text{Cl}}} = 1,5 \text{ E-9 m}^2/\text{s}$
- les ions OH^- , $D_{\text{solution}_{\text{OH}}} = 3,225 \text{ E-9 m}^2/\text{s}$;
- les ions alcalins. Nous avons utilisé le Na^+ pour représenter aussi le potassium. Cette approximation est valable parce les deux espèces ioniques ont des coefficients de transport similaires. $D_{\text{solution}_{\text{Na}}} = 0,975 \text{ E-9 m}^2/\text{s}$

La composition suivante de la solution des pores du béton a été considérée :

- 0 mmol Cl^-
- 630 mmol OH^- (pH=13,8)
- 630 mmol Na^+ (pour assurer l'électroneutralité de la solution des pores)

L'influence du béton sur le transport des ions est représentée par le facteur géométrique $B=0,004$.

L'étude du couplage des flux ioniques a été effectuée pour plusieurs types de conditions aux limites représentant la diffusion libre et la migration.

5.2.3 La diffusion pure

Nous avons étudié le cas de la pénétration des ions chlore provenant d'une source externe avec une concentration constante. Aucune différence de potentiel externe n'a pas été imposée.

Grâce à la dissolution de la portlandite, le pH de la solution des pores ne peut pas baisser au-dessous de 12,4 (tant qu'il reste de la portlandite). Nous avons représenté ce phénomène en imposant une condition limite pour les ions OH^- de 30 mmol sur la face d'où pénètrent les chlorures. Notre analyse se limite à un béton qui n'est pas altéré

La Figure 19 présente le résultat type des calculs obtenu pour le problème de diffusion.

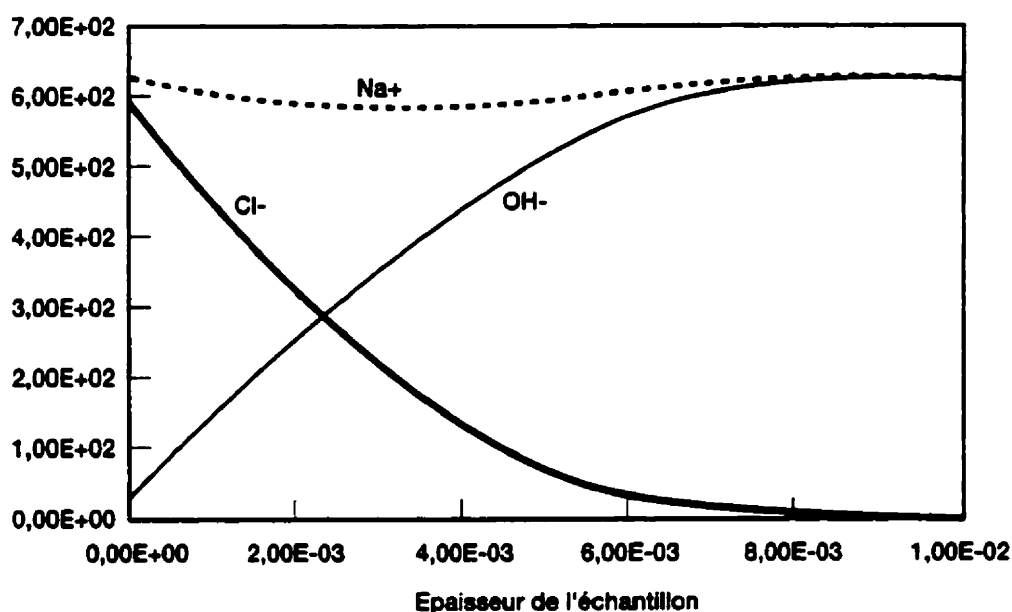


Figure 19 - Profils d'ions chlore, hydroxyle et sodium pour le cas de la diffusion pure

On remarque que la pénétration du chlore modifie de manière significative la concentration des ions OH^- . Les ions positifs ont peu d'influence sur la concentration en ions chlore et hydroxyle. Suite à ces résultats, quelques réflexions s'imposent.

On peut noter que si le béton est exposé à une solution de NaCl , après diffusion, on ne retrouve pas localement une concentration Na^+ égale à Cl^- . Ce résultat est aussi retrouvé expérimentalement par Brodersen (cité dans le Rapport GEO, 1997). Numériquement, on

montre que ceci est expliqué par la forte mobilité des ions OH⁻ qui se déplacent plus facilement que les ions Na⁺. Ce mécanisme permet ainsi de maintenir l'électroneutralité en chaque point, avec une dissipation minimale d'énergie pour le système ouvert.

Les remarques précédentes nous renforcent dans notre conviction que la diffusion d'OH⁻ et de Cl⁻ sont les principaux phénomènes physiques couplés, pour le cas considéré. En électrochimie, on accepte qu'entre deux phénomènes couplés le plus lent contrôle la cinétique. Dans notre cas, cela correspond à l'espèce ionique moins mobile, donc le chlore. En conclusion, si on s'intéresse à la pénétration des chlorures, la variable d'état du système est la concentration en ions chlore. Si l'approche usuelle consiste à décrire la pénétration des chlorures selon ce principe, on peut également s'interroger sur la validité de l'utilisation d'une fonction d'erreur pour décrire la diffusion dans un milieu semi infini :

$$c_{\text{libre}}(e, t) = c_{\text{initiale}} + (c_{\text{surface}} - c_{\text{initiale}}) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{e}{2\sqrt{D_a \cdot t}} \right) \right) \quad \text{Eq. 43}$$

e = l'enrobage (m)

t = le temps (s)

c_{libre} = la concentration des ions chlore libres au voisinage des armatures (mol/l)

c_{initiale} = la concentration initiale des chlorures dans le béton (mol/l)

c_{surface} = la concentration des chlorures en surface (mol/l)

D_a = le coefficient de diffusion « apparent » dans la solution des pores (m/s²).

Pour comparer, nous avons représenté la solution du système d'équations différentielles dans un espace tridimensionnel : la concentration des ions chlore (σZ) est représentée en fonction du temps et de l'épaisseur de l'échantillon (Figure 20).

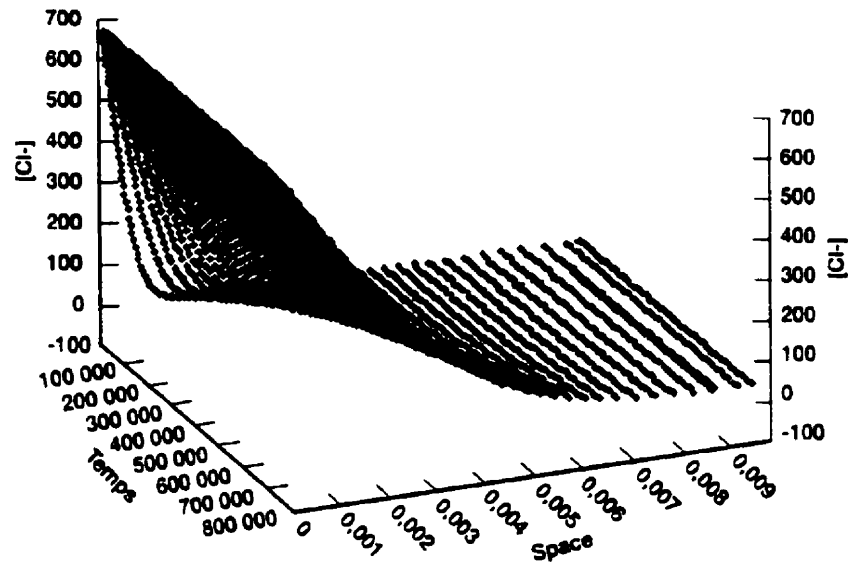


Figure 20 - La solution du système d'équations différentielles généralisées. La concentration des ions chlore est représentée en fonction du temps et de la profondeur

Notre première remarque est que la solution du système d'équations différentielles (« la solution exacte ») indique une pénétration plus rapide que la fonction d'erreur. Par contre, la solution exacte se superpose sur la surface définie par la fonction d'erreur si le coefficient de diffusion, utilisé dans la relation en erf est multiplié par un facteur de correction α . Du point de vue mathématique, le facteur α est le nombre réel qui minimise la différence entre la solution exacte et la solution corrigée incluant la fonction d'erreur:

$$\alpha \in \mathcal{R}, \forall n \in \mathcal{R}, \text{Residu}(\alpha) \leq \text{Residu}(n)$$

$$\text{Residu}(\alpha) = \int_0^{T_{\max}} \int_0^{X_{\max}} |c_{\text{exacte}}(x, t) - c_{\text{approx}}(x, t, \alpha)| dx \cdot dt$$

$c_{\text{exacte}}(x, t)$ - la solution du système d'équations; diff.

$$c_{\text{approx}}(x, t, \alpha) = c_{\text{surface}} \left(1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha \cdot D_{Cl} \cdot t}} \right) \right)$$

Eq. 44

Des études de sensibilité ont montré que le facteur α dépend peu du temps, de l'espace et du matériau (D_{Cl}). Par contre les valeurs de α dépendent des conditions initiales et des conditions aux limites du problème de diffusion. Le facteur α est toujours supérieur à 1. Du point de vue

physique, il exprime l'accélération de la pénétration des chlorures par la contre-diffusion des ions OH⁻.

Pour un béton sain, dont le pH est compris entre 13,8 et 12,4, le facteur de correction α dépend principalement de la concentration en chlorures de la solution externe. A partir des simulations numériques effectuées, nous pouvons calculer α de la manière suivante (Figure 21):

$$\alpha = 1 + \frac{1}{4 \cdot [Cl^-]} \quad \text{Eq. 45}$$

[Cl⁻] - la molarité du chlore dans la solution externe (mol/l).

Le paramètre α est adimensionnel, le facteur 4 ayant des unités (l/mol). La relation proposée est valide pour le domaine usuel de concentration compris entre 0,1 mol/l et 1 mol/l Cl⁻. En dehors de ces limites, la validité des hypothèses de la modélisation n'est pas vérifiée.

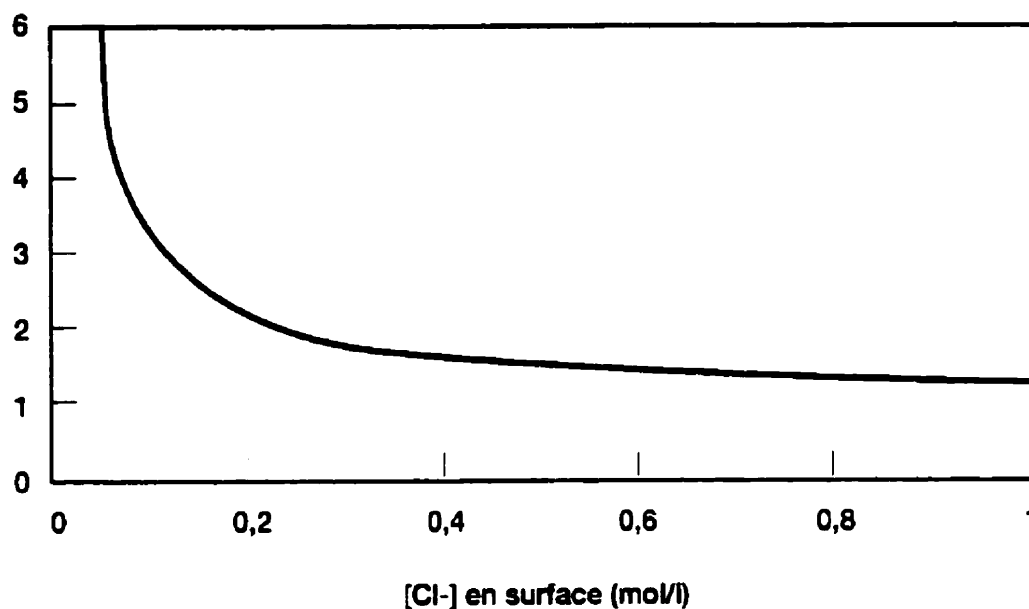


Figure 21 - La variation du facteur α en fonction de la concentration des ions chlore dans la solution externe, pour un béton dont le pH initial est 13,8

Pour comparaison, dans la Figure 22, on présente les profils de concentration résultant de la solution exacte et de la fonction d'erreur, pour plusieurs échéances. La comparaison entre les deux solutions reste satisfaisante.

Solution exacte / Solution en erf corrigée

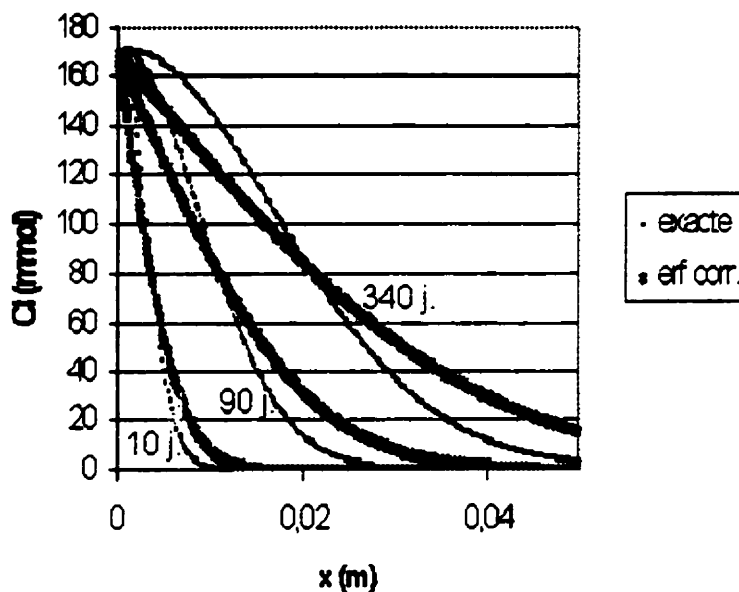


Figure 22 - La solution exacte comparée à la solution simplifiée du problème de diffusion à 10, 90 et 340 jours

On remarque que la propagation décrite par la solution exacte présente un gradient plus fort, ce qui concorde avec certaines observations expérimentales [Brodersen cité dans le Rapport GEO, 1997].

5.2.4 La migration des ions chlore sous champ électrique

On s'est intéressé à la migration (transport des ions sous une différence de potentiel électrostatique externe) car cette méthode est la base de la majorité des essais utilisés pour la détermination expérimentale des propriétés de transport des matériaux cimentaires. Nous allons démontrer que la compréhension des interactions entre les flux ioniques est essentielle pour l'interprétation correcte des résultats de ce type d'essai. Le montage expérimental est présenté à la Figure 23.

Le compartiment « amont » contient une solution à base de chlore, en général du NaCl. Pour éviter une décalcification trop sévère de l'échantillon, on ajoute dans les deux bacs du NaOH (0,3 moles / l). Pour accélérer la pénétration des chlorures, une différence de potentiel est

appliquée entre les deux électrodes. Les ions chlore migrent vers « le compartiment aval » sous l'effet du champ électrique.

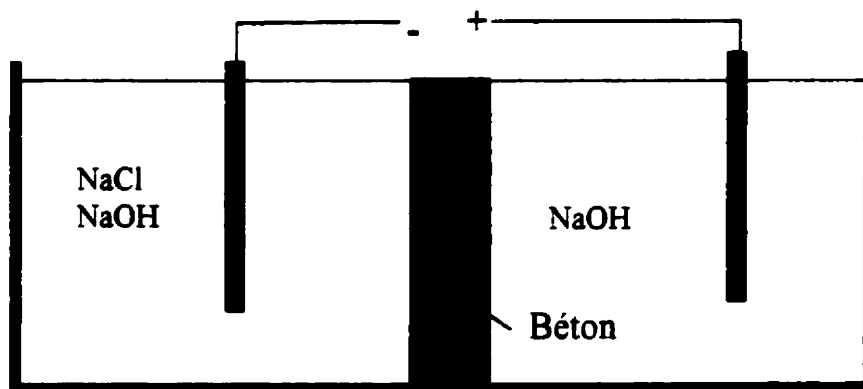


Figure 23 - Les cellules de migration, schéma de principe

La procédure d'essai la plus courante est basée sur la détermination des flux des ions chlore en observant la variation de la concentration des chlorures dans le compartiment aval. Quand ce flux devient constant, le coefficient de diffusion du chlore est déterminé en se basant sur l'équation suivante [Zhang, Gjorv, 1995]:

$$J = D_{Cl} \frac{F}{RT} c_0 \Psi \quad \text{Eq. 46}$$

- J - le flux stationnaire des ions chlore, déterminé par la variation de la concentration dans le compartiment aval ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$) ;
- D_{Cl} - le coeff. de diffusion des ions chlore dans la solution des pores du béton (m^2/s) ;
- c_0 - la concentration en ions chlore de la solution « amont » (mol) ;
- Ψ - le gradient de potentiel appliqué (V/m) ;
- R - la constante de gaz parfaites ($8,3143 \text{ J}/\text{mol}/\text{K}$) ;
- F - la constante de Faraday ($96484,6 \text{ C}/\text{mol}$) ;
- T - la température absolue (K).

L'utilisation de cette équation est basée sur l'hypothèse d'une variation linéaire du potentiel électrostatique et d'un couplage entre les flux ioniques négligeable. Le coefficient de diffusion ainsi calculé dépend fortement des conditions expérimentales. En particulier, comme le montre

la Figure 24 [Arsenault, 1997]. la concentration dans le compartiment amont semble avoir une forte influence sur le coefficient de diffusion.

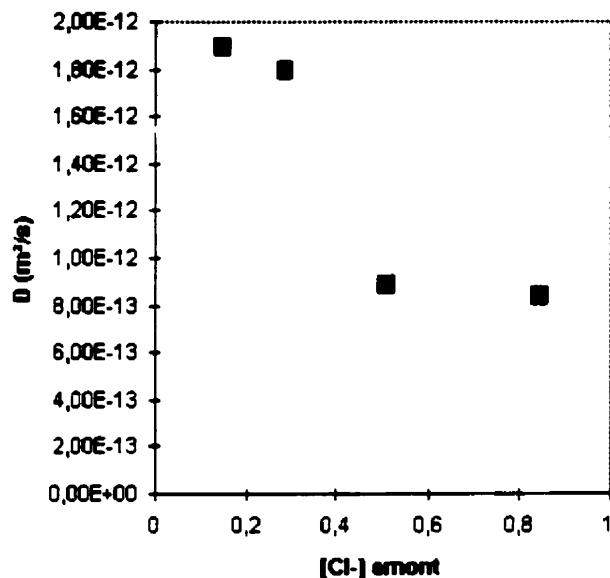


Figure 24 - Variation apparente du coefficient de diffusion avec la molarité de la solution amont, d'après les résultats expérimentaux d'Arseault [1997]

Nous avons simulé ce type d'essai à partir du système d'équations différentielles présenté au paragraphe précédent. On observe alors que le flux stationnaire des ions chlore ne varie pas linéairement avec la concentration en ions chlore maintenue constante dans le compartiment amont (voir la Figure 25).

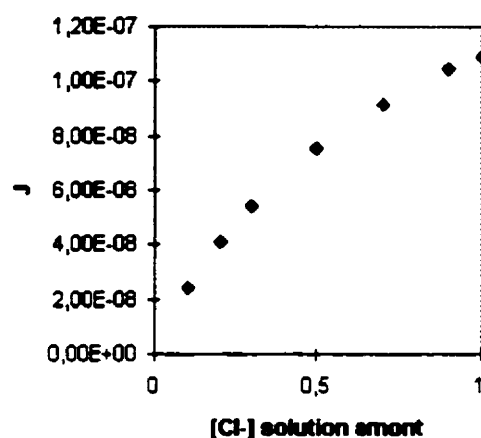


Figure 25 - Le flux stationnaire des ions chlore en fonction de la molarité de la solution amont (Résultats numériques)

Dans toutes les simulations numériques, nous avons utilisé une seule valeur du coefficient de diffusion, appelée D_{Cl} . A partir de la valeur calculée du flux des ions chlore stationnaire et de l'équation 45 on peut estimer une valeur que nous appelons $D_{migration}$. Le rapport entre $D_{migration}$ et D_{Cl} , en fonction de la molarité de la solution amont, est présenté dans la Figure 26.

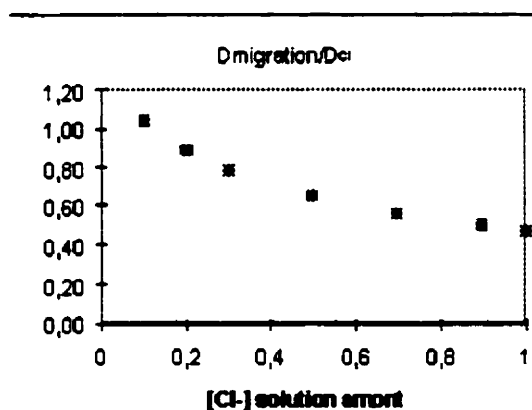


Figure 26 - Le rapport entre le coefficient de diffusion estimé sans tenir compte des couplages des flux ioniques ($D_{migration}$) et le coefficient de diffusion réel (D_{Cl})

$D_{migration}$ est la valeur du coefficient de diffusion que nous aurions obtenu par des essais de migration en régime permanent si, dans l'interprétation des résultats, nous avons négligé l'effet du couplage des flux ioniques sur le transport du chlore. On observe que cette valeur

varie en fonction de la concentration en ions chlore de la solution amont. Il faut souligner que dans nos calculs, tous les coefficients de diffusion utilisés étaient constants et que l'activité chimique était négligée. **La variation de $D_{migration}$ est expliquée par le rôle des interactions entre les flux ioniques.** On conclut que la variation en fonction de la concentration du coefficient de diffusion des ions chlore observée expérimentalement par des tests de migration en régime stationnaire [Arsenault, 1997] est un phénomène parasite résultant du fait que les auteurs négligent les couplages des flux ioniques.

$D_{migration}$ a un certain intérêt pratique, car il existe beaucoup de données expérimentales obtenues selon cette procédure. Les valeurs expérimentales ainsi calculées doivent être corrigées avant d'être utilisées dans des calculs prédictifs, à la place de D_{Cl} .

Le facteur de correction (β) est défini selon:

$$\beta = D_{migration} / D_{Cl} \quad \text{Eq. 47}$$

$D_{migration}$ - le coefficient de diffusion estimé à partir de la migration en régime stationnaire en ignorant le couplage entre les flux ioniques

D_{Cl} - le coefficient de diffusion réel des ions chlore dans le béton

Les valeurs de β sont obtenues en fonction de la concentration des ions chlore dans le bac amont, à partir des résultats des simulations numériques. On propose la formule suivante :

$$\beta = \exp(0,4 - 1,21\sqrt{[Cl^-]_{amont}}) \quad \text{Eq. 48}$$

$[Cl^-]_{amont}$ - la molarité du chlore dans la solution amont (mol/l).

La variation de β en fonction de la concentration en ions chlore dans la cellule amont est présentée dans la Figure 27.

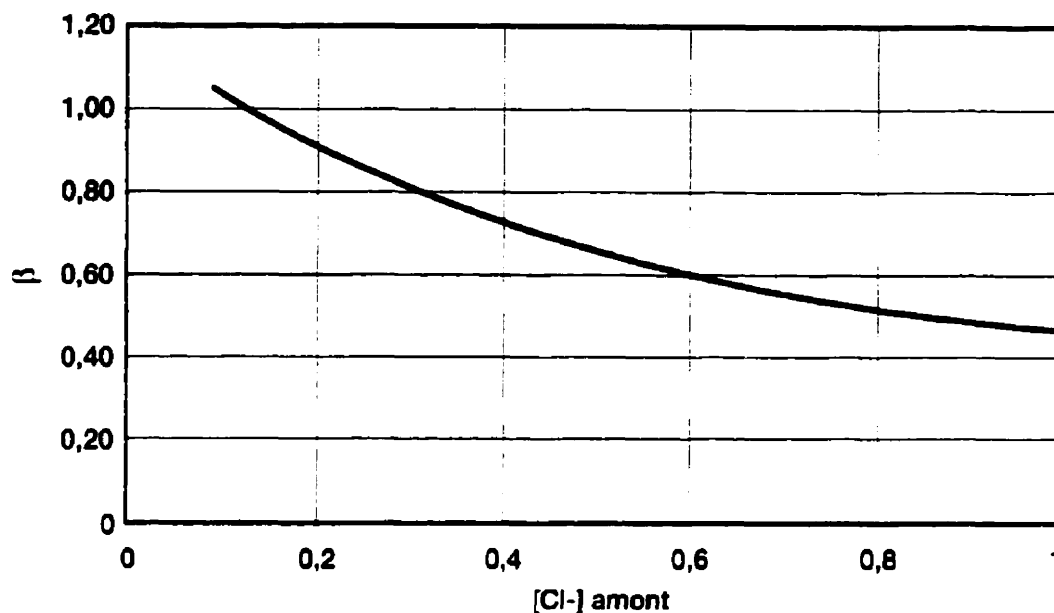


Figure 27 - Variation de β en fonction de la molarité des ions chlore amont

En conséquence, on propose la procédure suivante pour l'interprétation des essais de migration en régime stationnaire. Le dosage de la concentration des ions chlore dans le compartiment aval permet l'estimation de la quantité d'ions qui ont traversé l'échantillon.

$$Q_{Cl\text{aval}} = c_{\text{aval}} \cdot V_{\text{aval}} \quad \text{Eq. 49}$$

$Q_{Cl\text{aval}}$ – la quantité d'ions chlore aval (mol)

V_{aval} – le volume de la cellule aval (l)

c_{aval} – la concentration des ions chlore dosée dans le compartiment aval. (mol/l)

Si des changements de solution ont été effectués, alors la concentration c_{aval} est la somme de la concentration réelle c_{Cl} dans la solution à l'instant t et la concentration des ions dans les solutions aval qui ont déjà été remplacées $c_{Cl}(i)$:

$$c_{\text{aval}} = c_{Cl} + \sum_{i=1}^{\text{no replacements}} c_{Cl}(i) \quad \text{Eq. 50}$$

En régime stationnaire, le flux est constant dans le temps et peut être estimé sur la base de la variation de la quantité d'ions chlore ayant traversé l'échantillon.

$$J = \frac{1}{A \cdot \Phi} \frac{dQ_{Cl\text{aval}}}{dt} = \text{const.} \quad \text{Eq. 51}$$

A – la surface exposée de l'échantillon (m²)

Φ - la porosité du béton

En conclusion, l'interprétation de l'essai de migration en régime stationnaire conduit à l'équation suivante pour le calcul du coefficient de diffusion des ions chlore dans la solution des pores du béton :

$$D_{Cl} = \frac{RT e V_{aval}}{F A \Phi \Psi c_0 \beta} \frac{dc_{aval}}{dt} = const. \quad \text{Eq. 52}$$

Si ε (%) est l'erreur admissible pour le coefficient de diffusion, alors l'essai doit continuer jusqu'à ce que :

$$\left| \frac{\left(\frac{dc_{aval}}{dt} \right)_{t+1} - \left(\frac{dc_{aval}}{dt} \right)_t}{\left(\frac{dc_{aval}}{dt} \right)_{t+1}} \right| < \varepsilon \quad \text{Eq. 53}$$

5.2.5 L'effet des interactions chlore - matrice sur le processus de diffusion

La relation entre la quantité d'ions libres dans la solution et la quantité d'ions liés s'exprime selon une isotherme d'interaction. L'isotherme d'interaction exprime la quantité totale de chlore liée à la matrice sans faire de différence entre les liaisons physiques et chimiques

$$C_{lié} = C_b(c) \quad \text{Eq. 54}$$

$C_{lié}$ - la quantité de chlore lié (mol Cl⁻ / litre de solution interstitielle) ;

c - la concentration d'ions chlore libres dans la solution interstitielle (moles Cl⁻ / litre de solution interstitielle) ;

C_b - l'isotherme d'interaction.

Pour le cas particulier du chlore et pour des concentrations importantes (> 0,01 mole/l Cl⁻), cet isotherme peut être décrit par l'équation de Freundlich [Tang, Nilsson, 1993].

$$\log C_b = a \log C_f + b \quad \text{Eq. 55}$$

C_b - la quantité du chlore lié ;

C_f - la quantité du chlore libre en solution ;

a, b - paramètres expérimentaux.

Dans le cas particulier des ions chlore, on a observé des réactions avec le C_3A et C_4AF avec la formation des nouvelles phases et l'adsorption physique sur les parois. L'importance relative de chaque phénomène reste à établir.

La démarche que nous proposons reste valide quelle que soit l'origine des interactions, mais, dans le futur, des corrections seront peut-être nécessaires pour les termes d'interaction.

Nous posons la relation suivante

$$C_{total} = c + C_{lié} \quad \text{Eq. 56}$$

C_{total} - la concentration totale en ions chlore (moles Cl^- / litre de solution interstitielle) ;

$C_{lié}$ - la quantité de chlore lié (moles Cl^- / litre de solution interstitielle) ;

c - la concentration d'ions chlore libres dans la solution interstitielle (moles Cl^- / litre de solution interstitielle).

Si on dérive par rapport au temps l'équation devient :

$$\frac{\partial c_{total}}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial c_{lié}}{\partial t} \quad \text{Eq. 57}$$

Le terme interaction ion - matrice peut être exprimé en fonction de l'isotherme de liaison :

$$\frac{\partial c_{lié}}{\partial t} = \frac{\partial Cb}{\partial c} \frac{\partial c}{\partial t} \quad \text{Eq. 58}$$

Dans le chapitre 4 nous avons vu que l'équation suivante s'applique :

$$\frac{\partial c_{total}}{\partial t} = \alpha D_{Cl} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 59}$$

En assemblant les termes :

$$\alpha D_{Cl} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \left(1 + \frac{\partial Cb}{\partial c} \right) \quad \text{Eq. 60}$$

La résolution analytique de cette équation différentielle est possible si et seulement si le terme $\frac{\partial Cb}{\partial c}$ est constant, ce qui revient à supposer un isotherme d'interaction linéaire. Nous la déterminons par la méthode des moindres carrés pour l'intervalle de concentration d'ions chlore d'intérêt pratique. Pour l'isotherme présenté à la Figure 28, $\frac{\partial Cb}{\partial c}_{moyen} = 0,5$.

En acceptant cette simplification, on définit le facteur η , de correction de l'interaction ion - matrice:

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{\partial C_b}{\partial \alpha}} \quad \text{Eq. 61}$$

Le terme $\frac{\partial C_b}{\partial \alpha}$ est souvent noté par k et il est appelé le coefficient d'interaction. Pour des raisons d'applicabilité pratique du modèle, l'estimation de k doit être possible en fonction de la formulation du béton. Nous avons considéré que la quantité de chlore lié dépend exclusivement de la masse de gel de C-S-H présente dans un volume unitaire du matériau. Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Delagrave [1997] et elle est compatible, du point de vue conceptuel, avec les interactions physiques ions – matrice³.

Dans la Figure 28 nous avons représenté l'isotherme expérimental d'interaction chlore – pâte exprimé par rapport à la masse de gel.

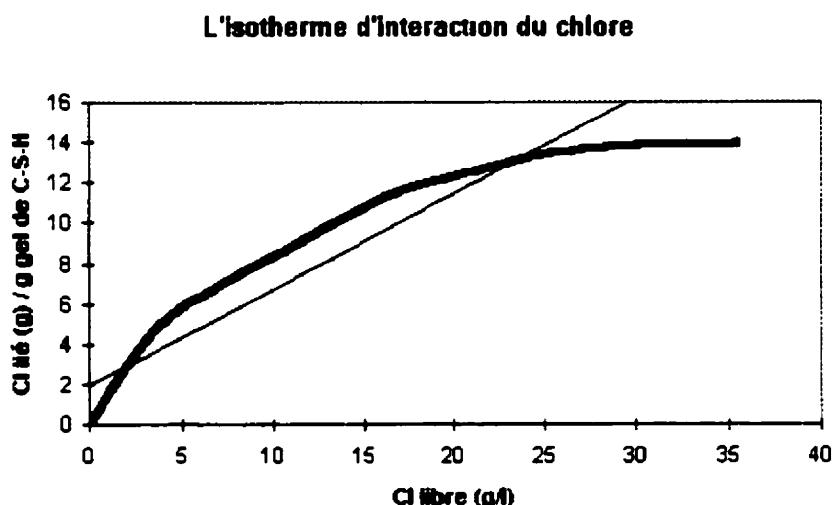


Figure 28 - L'isotherme expérimentale d'interaction chlore – pâte exprimé par rapport à la masse de gel, d'après [Delagrave, 1997] et l'interpolation linéaire utilisée

³ Des travaux récents [Catherineau, 2000] [Mindness, 1999] indiquent que la quantité de chlore lié dépend principalement de la quantité d'aluminates du ciment et que la grande majorité des interactions sont chimiques. Pour les bétons à base de ciment portland ordinaire, la teneur en aluminates ne varie pas beaucoup. Donc la masse de C-S-H, qui est proportionnelle à la masse de ciment, est proportionnelle à la masse des aluminates. En conséquence, les deux approches sont équivalentes du point de vue numérique. La recherche future tranchera sur

Posons la relation suivante pour estimer le coefficient k :

$$k = \left[\frac{\partial Cb}{\partial c} \right]_{\text{moyen}} \approx 0,5 \frac{W_{\text{gel}}}{w} \quad \text{Eq. 62}$$

k – le coefficient d'interaction chlore – béton

W_{gel} – la teneur en gel du béton (kg C-S-H / m³ béton)

w – la teneur en eau dans les pores du béton (kg eau / m³ béton)

D'après Delagrave [1997], Powers et Brownard. [1946] et en prenant en compte la proportion massique de la pâte dans le béton, la teneur en gel et en eau d'un béton saturé est estimée selon l'expression suivante:

$$W_{\text{gel}} = \frac{(1 + 0,25) \cdot h \cdot \text{ciment}}{\left(1 + \frac{0,25 \cdot \text{ciment}}{\text{pâte}} \cdot h \right)} \cdot \frac{\text{pâte}}{\rho_{\text{béton}}} \quad \text{Eq. 63}$$

$$w = \rho_{\text{eau}} \left(1 - \frac{1 + 1,31 \cdot h}{1 + 3,2 \cdot \frac{\text{eau}}{\text{ciment}}} \right) \cdot \frac{\text{pâte}}{\rho_{\text{béton}}} \quad \text{Eq. 64}$$

h – le coefficient de hydratation du béton

eau – la quantité d'eau de gâchage par m³ de béton (kg)

ciment – la quantité de ciment par m³ de béton (kg)

pâte – la quantité de pâte par m³ de béton (kg)

Dans le cadre des hypothèses considérées, les formules précédentes démontrent l'intérêt de l'augmentation du dosage en ciment des bétons pour ralentir la pénétration des ions chlore par des interactions de type ions – matrice.

5.2.6 Le transport ionique du chlore dans un matériau cimentaire saturé – conclusion

Le transport ionique dans les matériaux cimentaires saturés est un phénomène complexe régi par plusieurs types d'interactions. L'effet de chaque interaction peut être estimé d'une manière quantitative à partir de la modélisation générale développée à l'Université Laval. L'importance de chaque facteur influençant la pénétration des ions chlore dans le béton a été

analysée. On a mis en évidence les interactions importantes (entre les flux ioniques, ions - matrice) et celles qui le sont moins (le gradient d'activité chimique lié à la variation de la teneur en chlore de la solution des pores). Un modèle simplifié pour l'évaluation de la teneur en ions chlore au voisinage des armatures est proposé :

$$c(e, t) = c_{initiale} + (c_{surface} - c_{initiale}) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{e}{2\sqrt{\alpha \cdot \eta \cdot D_{Cl} \cdot t}} \right) \right) \quad \text{Eq. 65}$$

e = la profondeur (m) ;

t = le temps (s) ;

c_{libre} = la concentration des ions chlore libres à la distance e (mol Cl^- / l solution) ;

$c_{initiale}$ = la concentration initiale des chlorures dans le béton (mol Cl^- / l solution) ;

$c_{surface}$ = la concentration des chlorures en surface (mol Cl^- / l solution) ;

D_{Cl} = le coefficient de diffusion des ions chlore dans la solution des pores (m^2/s) ;

α = le coefficient de correction d'interaction des flux ioniques ;

$$\alpha = 1 + \frac{1}{4 \cdot [\text{Cl}^-]}$$

$[\text{Cl}^-]$ - la molarité du chlore dans la solution externe (mol/l).

η = le coefficient de correction d'interaction ions - matrice ;

$$\eta = \frac{1}{1 + 0,5 \frac{W_{gel}}{w}}$$

Les interactions ioniques sont également importantes dans les tests de migration en régime stationnaire et des corrections sont nécessaires. La relation suivante est proposée :

$$D_{Cl} = \frac{RT e V_{aval}}{F A \Phi \Psi c_0 \beta} \frac{d c_{aval}}{dt}$$

$$\beta = \exp(0,4 - 1,21 \sqrt{[\text{Cl}^-]_{amol}})$$

5.3 Estimation du coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton

Nous avons vu dans le chapitre 5.2 que la pénétration des ions chlore dépende en grande mesure du coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton. Les études de sensibilité, supposant une condition aux limites constante, ont démontré une relation linéaire entre $1/D_{Cl}$

et la période d'incubation de la corrosion. Par exemple une erreur $\frac{D_{approx} - D_{Cl}}{D_{Cl}}$

de 30% sur le coefficient D_{Cl} conduit à une erreur $\frac{T_{approx} - T}{T}$ de $1 - 1/1,3 = 23\%$ sur la période d'incubation.

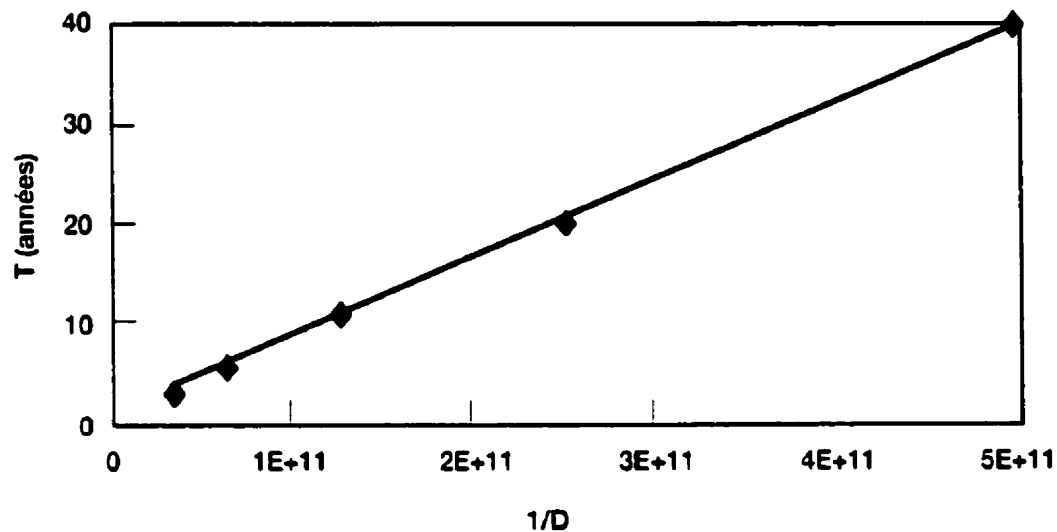


Figure 29 - Influence de l'inverse du coefficient de diffusion des ions chlore sur la période d'amorçage de la corrosion

En pratique, le principal problème est que la valeur de ce coefficient est souvent inconnue. Nous allons présenter une méthode pour estimer ce coefficient de diffusion à partir des données qui sont plus facilement accessibles pour le maître d'ouvrage (la formulation initiale du béton et de son degré d'hydratation). Cette méthode est basée sur un modèle d'homogénéisation triphasique du béton. L'originalité de notre approche réside dans sa facilité d'application aux études réelles (voir le chapitre 10). Pour améliorer la qualité des résultats, la méthode proposée peut être utilisée en corrélation avec une base de données expérimentales des coefficients de diffusion de bétons, mortiers, pâtes et granulats.

Nous considérons que le coefficient de diffusion exprime l'influence de la porosité et de la tortuosité de la matrice sur le transport ionique dans les matériaux saturés. Il est indépendant de toutes les interactions possibles et ne varie pas si la structure du matériau ne change pas.

5.4 Le modèle d'homogénéisation triphasique du béton

Ce modèle s'applique à des bétons ordinaires, composés d'eau, de ciment, de sable et de gravier. La comparaison avec les données expérimentales a démontré qu'il reste valide, même si on ajoute du superplastifiant dans l'eau de gâchage.

5.4.1 Description des trois phases

On considère le béton comme un mélange de trois phases, chacune avec son coefficient de diffusion spécifique (Figure 30):

- Pâte de ciment
- Granulat sphérique, représentant le grain de sable ou de gravier
- La zone d'interface pâte - granulat. La zone d'interface est considérée avec une épaisseur constante et enrobe toujours les granulats.

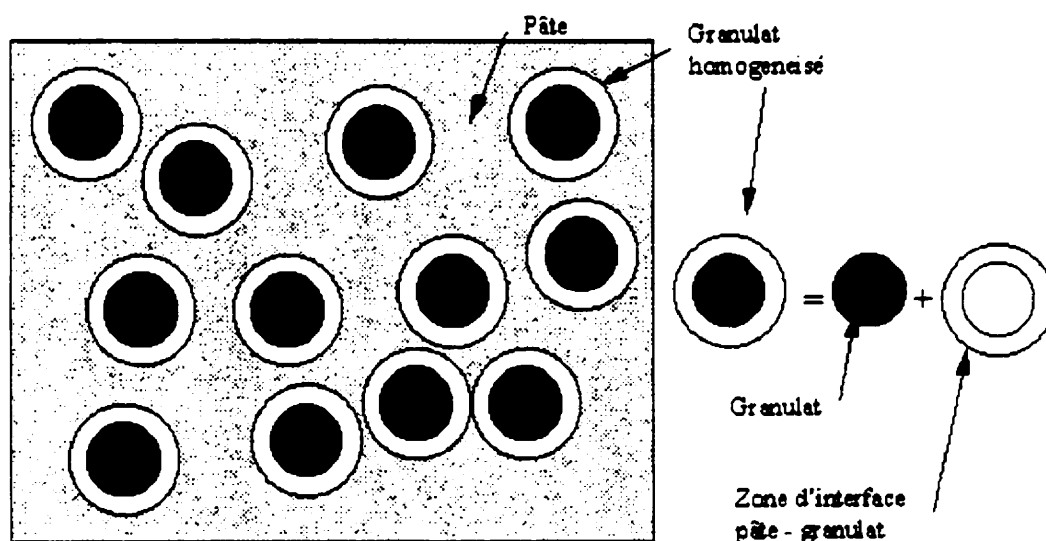


Figure 30 - Le modèle triphasique du béton

L'ensemble formé du granulat et de la zone d'interface est caractérisé par un coefficient de diffusion équivalent. Cet ensemble est appelé **granulat homogénéisé**.

Les granulats homogénéisés sont placés aléatoirement dans le volume de matériau, comme dans la Figure 30.

5.4.2 Le coefficient de diffusion des ions chlore dans la pâte de ciment

Ce coefficient a été estimé à partir d'une relation proposée par Garboczi et Bentz, [1998] qui lie la porosité de la pâte de ciment à son coefficient de diffusion. La porosité capillaire est calculée selon le modèle de Powers, modifié par Hanson et Young [Marchand, Gerard 1995].

$$\Phi_p = 1 - \frac{1 + 1.31h}{1 + 3.2\text{eau} / \text{ciment}} \quad \text{Eq. 66}$$

Φ_p – la porosité de la pâte

Quelques remarques s'imposent sur la validité de ces modèles. Le modèle de Powers permet de calculer la porosité à partir du rapport e/c et du degré d'hydratation. A notre connaissance, ce modèle a la réputation d'être assez fiable, mais il est difficile de traduire dans une formule simple la complexité des phénomènes liés à l'hydratation du ciment. Pour donner un aperçu de la précision à laquelle on peut s'attendre, nous avons représenté à la Figure 31 des valeurs expérimentales de la porosité à l'eau [Delagrave, 1996] pour des pâtes et mortiers en corrélation avec les valeurs calculées à partir⁴.

⁴ Pour les mortiers, la porosité globale est égale à la porosité de la pâte multiplié par la fraction volumique de la pâte.

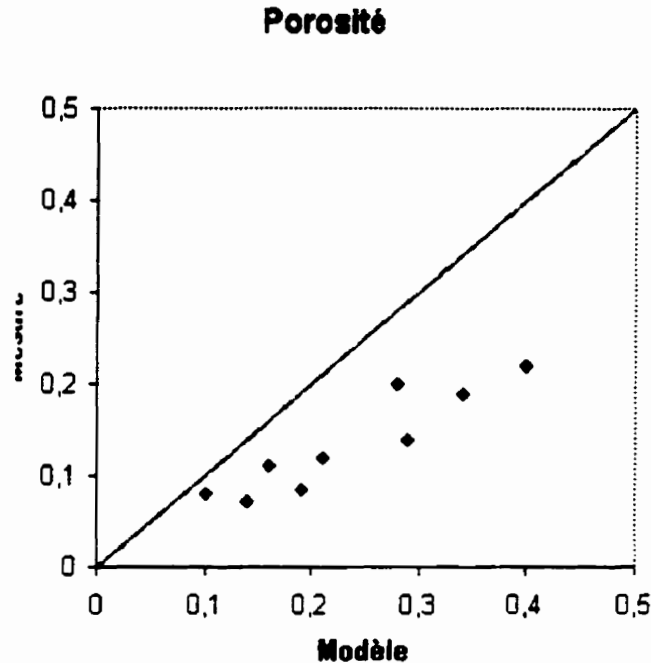


Figure 31 - La porosité mesurée des pâtes et mortiers [Delagrave, 1996] versus la porosité calculée par le modèle de Powers

La relation entre le coefficient de diffusion de la pâte et sa porosité [Garboczi, Bentz, 1998] est le résultat d'un calage de paramètres basé sur les résultats de simulations numériques. Les auteurs ont modélisé différentes pâtes et ont calculé le temps nécessaire pour que les ions chlore traversent ces matériaux. Puis, ils ont estimé une porosité équivalente avec le modèle de Powers et ajusté la relation suivante :

$$D_p(\Phi_p) = (0.001 - 0.07\Phi_p^2 - 1.8H(\Phi_p - 0.18)(\Phi_p - 0.18)^2) D_{Cl_solution} \quad \text{Eq. 67}$$

$H(\Phi_p - 0,18)$ est 0 si $\Phi_p < 0,18$ et 1 par ailleurs

D_p – le coefficient de diffusion des ions chlore dans la pâte (m^2/s)

$D_{Cl_solution}$ – le coefficient de diffusion des ions chlore dans la solution ($1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)

Notre première remarque concernant cette approche est qu'elle doit être utilisée toujours en corrélation avec la porosité déterminée par le modèle de Powers, même quand on dispose des valeurs expérimentales. Ainsi on assure la cohérence avec la démarche de Garboczi et Bentz.

La comparaison avec les valeurs expérimentales disponibles montre que le modèle de Garboczi et Bentz présente d'une manière acceptable l'influence des différents paramètres (e/c , maturité) sur le coefficient de diffusion de la pâte [Bentz et coll., 1995]. Bien sûr, ce modèle hérite des mêmes imprécisions que le modèle de Powers. La comparaison avec les valeurs expérimentales montre que pour de forts rapports e/c (de 0,6 à 0,7) les prévisions sont très pessimistes (on prédit des valeurs de D_{Cl} plus grandes que celles mesurées expérimentalement).

5.4.3 Le coefficient de diffusion des granulats (sable, gravier)

A notre connaissance il n'y a pas d'information disponible à ce sujet, dans le domaine du génie civil. C'est regrettable car les granulats peuvent représenter jusqu'à 70 % du volume dans un béton ordinaire. Les essais qui sont en cours à l'Université Laval indiquent un coefficient de diffusion pour les roches calcaires de l'ordre de 10^{-13} m²/s. Ce résultat peut surprendre car les roches sont considérées beaucoup plus imperméables. Il ne faut pas oublier que les roches utilisées pour la fabrication des granulats sont micro fissurées à l'état naturel. De plus, les procédés technologiques peuvent induire des fissures supplémentaires (comme dans le cas de l'extraction à la dynamite, par exemple).

5.4.4 La zone d'interface pâte - granulat

On s'intéresse aux zones d'interface parce qu'elles constituent des chemins préférentiels pour la pénétration des agents agressifs. Nous considérons donc que la zone d'interface a une épaisseur constante autour du granulat et elle est caractérisée par une porosité unique. Ceci est seulement une approximation d'une réalité beaucoup plus complexe.

Le coefficient de diffusion de la zone d'interface est estimé selon la même méthode que celle utilisée pour la pâte :

$$D_{ITZ} = D_p(\Phi_{ITZ}) \quad \text{Eq. 68}$$

D_{ITZ} - le coefficient de diffusion des ions dans la zone d'interface (m²/s) ;

Φ_{ITZ} - la porosité équivalente de la zone d'interface.

La relation précédente conduit à des valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues expérimentalement par Bigas [1994].

Si l'utilisateur du modèle connaît la porosité équivalente de la zone de transition, il peut l'utiliser. Sinon nous recommandons d'utiliser la valeur suivante [Garboczi, Bentz, 1997], [Shane et coll., 1998] :

$$\Phi_{ITZ} = 2,5 \cdot \Phi_p \quad \text{Eq. 69}$$

La valeur forfaitaire de 2,5 varie, probablement, en fonction du type de ciment et de mûrissement.

Selon plusieurs auteurs, l'épaisseur de la zone de transition dépend du diamètre du plus petit grain [Garboczi, Bentz, 1997]. Dans notre cas, c'est le grain de ciment. Si l'utilisateur ne connaît pas l'épaisseur de la zone d'interface, on recommande la valeur forfaitaire de 20 μm .

5.4.5 Le granulat homogénéisé

Le modèle de Hashin permet de calculer le coefficient de diffusion équivalent pour une sphère composite formée d'un noyau sphérique (le granulat) et une couche externe d'épaisseur constante (la zone d'interface).

$$D_{hi} = D_{ITZ} + (D_{agg} - D_{ITZ}) \frac{D_{ITZ} \cdot v_2}{D_{agg} - v_2(D_{ITZ} - D_{agg})} \quad \text{Eq. 70}$$

D_{hi} - le coefficient de diffusion du granulat homogénéisé (m^2/s) ;
 D_{agg} - le coefficient de diffusion du granulat (m^2/s) ;
 v_2 - un facteur qui est estimé selon :

$$v_2 = \left(\frac{\varphi_{agg}}{\varphi_{agg} + 2t_{ITZ}} \right)^3 \quad \text{Eq. 71}$$

φ_{agg} - le diamètre du granulat (m) ;
 t_{ITZ} - l'épaisseur de la zone d'interface (m).

La valeur obtenue a une signification importante. Plus le coefficient de diffusion du granulat homogénéisé est inférieur à celui de la pâte, plus on aura de sable et de granulats dans le mélange, plus le béton sera imperméable aux ions chlore. L'inverse est aussi vrai : si le coefficient de diffusion du granulat homogénéisé est supérieur à celui de la pâte, le coefficient de diffusion global du béton augmentera avec la quantité de granulats et de sable. Pour les cas pratiques étudiés, le coefficient de diffusion du granulat homogénéisé est plus faible que le

coefficient de diffusion de la pâte, ce qui explique pourquoi les bétons et les mortiers sont plus imperméables que les pâtes. Au contraire, pour les cas des bétons à hautes performances, où la pâte est très dense, il est possible, que le granulat soit le facteur limitant pour la réduction du coefficient de diffusion.

5.4.6 Le béton

Le béton est considéré comme un mélange biphase formé de la pâte et du granulat homogénéisé. Il faut trouver le coefficient de diffusion équivalent. En général, les modèles de mélange proposent une plage de valeurs définie par une limite supérieure et une limite inférieure [Guéguen, Palciauskas, 1992]. Les modèles qui utilisent le système en série pour la limite inférieure et en parallèle pour la limite supérieure donnent des résultats, toujours exacts, mais dans la plupart des cas inutilisables. Par exemple, des études numériques préliminaires, basées sur le modèle série - parallèle, ont conduit à des prédictions de risque d'amorçage de la corrosion dans une période pouvant varier de 1 à 100 ans. Cette information a un intérêt très limité en pratique.

Nous proposons l'utilisation du modèle de Hashin qui considère un milieu homogène (la pâte) avec des inclusions sphériques de diamètre constant (les granulats homogénéisés) et pour lequel les limites supérieure et inférieure sont plus rapprochées [Guéguen, Palciauskas, 1992]. On considère que tous les agrégats sont sphériques et sont entourés par une zone d'interface d'épaisseur constante. Le principal désavantage du modèle de Hashin est qu'il ne prend pas en compte explicitement les courbes granulométriques. Le fait de considérer un seul diamètre pour les inclusions permet le calcul analytique des limites pour le coefficient de diffusion, mais introduit une erreur dans la modélisation du béton. Nous allons voir par la suite comment réduire l'impact de cette approximation sur le résultat final.

Le volume total du béton est la somme des volumes de pâte, de la zone d'interface et des granulats :

$$1 \text{ m}^3 \text{ béton} = V_p + V_{\text{ITZ}} + V_g \quad \text{Eq. 72}$$

En se basant sur la courbe granulométrique⁵, on calcule le volume des granulats et de la zone d'interface dans un mètre cube de béton.

$$V_g = \frac{4\pi}{3} \left(\int_0^{\varphi_{\max}} \frac{\gamma(\varphi)}{\rho(\varphi)} \left[\left(\frac{\varphi}{2} \right)^3 \right] d\varphi \right) \quad \text{Eq. 73}$$

$$V_{ITZ} = \frac{4\pi}{3} \left(\int_0^{\varphi_{\max}} \frac{\gamma(\varphi)}{\rho(\varphi)} \left[\left(\frac{\varphi}{2} + t_{ITZ} \right)^3 - \left(\frac{\varphi}{2} \right)^3 \right] d\varphi \right) \quad \text{Eq. 74}$$

V_g – le volume des granulats dans un m³ de béton (m³)

V_{ITZ} – le volume de la zone de transition dans un m³ de béton (m³)

$\gamma(\varphi)$ – la fraction granulométrique des granulats de diamètre φ (kg gran. / m³ béton)

$\rho(\varphi)$ – la densité des granulats de diamètre φ (kg/m³)

φ_{\max} – le diamètre maximal des granulats

L'équation précédente néglige implicitement la superposition des zones de transition des deux granulats qui se touchent. Le volume total de la zone de transition est, ainsi, surestimé. Du point de vue géométrique, cette hypothèse est acceptable si la proportion de granulats est faible dans le béton. Du point de vue numérique cette simplification reste acceptable même pour des proportions importantes de granulats parce que l'influence numérique de V_{ITZ} sur le résultat final est faible.

Nous définissons un diamètre équivalent de granulats homogénéisés, φ_{hi} , afin de l'utiliser dans le modèle de Hashin pour l'estimation du coefficient de diffusion du mélange. Ce diamètre résulte de la condition de conservation du volume de chaque phase, respectivement V_g et V_{ITZ} :

$$V_g = N_{hi} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{\varphi_{hi}}{2} \right)^3 \quad \text{Eq. 75}$$

$$V_{ITZ} = N_{hi} \frac{4\pi}{3} \left[\left(\frac{\varphi_{hi}}{2} + t_{ITZ} \right)^3 - \left(\frac{\varphi_{hi}}{2} \right)^3 \right] \quad \text{Eq. 76}$$

φ_{hi} – le diamètre équivalent des granulats homogénéisés (m)

N_{hi} – nombre des granulats homogénéisés par m³ de béton

⁵ Si la courbe granulométrique n'est pas disponible, on peut faire une estimation sur la base des recommandations ASTM C33

La résolution de ce système d'équations conduit à la valeur des inconnues ϕ_{hi} et N_{hi} .

Selon le modèle de Hashin, les limites supérieure et inférieure du coefficient de diffusion du mélange d'une pâte avec des inclusions sphériques (granulats homogénéisés) sont estimées selon :

$$D_{sup} = D_p \left(1 + \frac{3V_{hi} (D_{hi} - D_p)}{3D_p + (1 - V_{hi})(D_{hi} - D_p)} \right) \quad \text{Eq. 77}$$

$$D_{inf} = D_{hi} \left(1 - \frac{3(1 - V_{hi})(D_{hi} - D_p)}{3D_{hi} - V_{hi}(D_{hi} - D_p)} \right) \quad \text{Eq. 78}$$

D_{sup} , D_{inf} – limite supérieure et inférieure du coefficient de diffusion ;

V_{hi} – le volume des granulats homogénéisés ($V_{hi} = V_g - V_{ITZ}$) ;

D_{hi} – le coefficient de diffusion du granulats homogénéisé (m^2/s) ;

D_p – le coefficient de diffusion de la pâte (m^2/s)

La comparaison avec les valeurs expérimentales a montré que le coefficient de diffusion est très bien décrit par la limite supérieure de Hashin :

$$D_{Cl} = D_p \left(1 + \frac{3V_{hi} (D_{hi} - D_p)}{3D_p + (1 - V_{hi})(D_{hi} - D_p)} \right) \quad \text{Eq. 79}$$

D_{Cl} – le coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton.

5.4.7 Exemple d'application du modèle triphasique proposée. L'importance relative de paramètres

Un exemple numérique est présenté dans le Tableau 12

Tableau 12 - Exemple numérique de l'application du modèle triphasique pour la prédiction du coefficient de diffusion des ions chlore à partir de la formulation initiale du béton

Type de donnée	Paramètre	Valeur	Remarques
Entrées	e/c	0,5	Béton « normal »
	Fraction volumique des granulats	0,73	Inclus le sable et le gravier
	Granulometrie (le test des tamis)	courbe granulométrique	Pour un béton dont $\varphi_{\max} = 25$ mm
	Densité des granulats (kg/m^3)	gravier 2700 sable 2650	
	Degré d'hydratation	0,8	Béton plus vieux d'un an
Données supposées	Epaisseur de la zone de transition pâte - granulat	20 μm	
	Porosité de la zone de transition	2,5 x porosité de la pâte	
	Coefficient de diffusion des ions chlore dans la solution des pores	$1,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$	
	Coefficient de diffusion des ions chlore dans les granulats	$1 \cdot 10^{-13}$	Valeur déterminée sur des calcaires
Valeurs calculées	La porosité de la pâte	0,21	Selon le modèle de Powers
	La porosité de la zone de transition	0,525	
	La fraction volumique de la zone de transition (V_{ITZ})	2 %	Cette valeur est assez faible
	Le diamètre equivalent des granulats homogénéisés (φ_{hi})	4,6 mm	
	Le coefficient de diffusion de la pâte (D_p)	$9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	
	Le coefficient de diffusion de la zone d'interface	$3,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	
	Le coefficient de diffusion du granulat homogénéisé	$1,01 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	La zone d'interface a une influence très faible
	La limite supérieure de Hashin	$1,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	
	La limite inférieure de Hashin	$2 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	
Résultat	Le coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton	$1,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	

Un résultat surprenant est la faible influence de la zone d'interface pâte-granulat sur le coefficient de diffusion global. Le coefficient de diffusion de la zone d'interface est très grand (encore surestimé par ce modèle), donc les flux ioniques sont localement très grands. Mais le volume total de la zone d'interface est faible, ce qui explique ce résultat.

Le coefficient de diffusion du granulat homogénéisé (granulat + la zone d'interface) est plus faible que celui de la pâte. Plus il y a des granulats dans le béton, plus le béton sera résistant à la pénétration des chlorures. D'où l'intérêt de travailler sur l'optimisation des courbes granulaires afin de minimiser la quantité de pâte du mélange.

Pour des bétons ordinaires, la différence entre le coefficient de diffusion de la pâte et des granulats est si forte, qu'on peut considérer le sable et le gravier pratiquement imperméables. La qualité intrinsèque des granulats devient importante dans le cas des bétons à hautes performances (faibles e/c, ajouts minéraux) où le coefficient de diffusion de la pâte peut atteindre des faibles valeurs de $3 \cdot 10^{-13}$ m²/s. Dans ce contexte, une diminution du coefficient de diffusion des granulats de $1 \cdot 10^{-13}$ m²/s à $3 \cdot 10^{-14}$ m²/s peut réduire la diffusivité du mélange de 70 %.

5.4.8 Le couplage avec une base des données

L'évaluation précédente du coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton à partir de la formulation initiale, introduit deux sources d'erreurs :

Erreur liée à la représentation simplifiée du matériau (zone d'interface pâte-granulat avec une porosité constante, un seul diamètre pour les granulats, modèle d'inclusions sphériques) ;

Erreur liée aux entrées du modèle qui sont difficilement accessibles à l'utilisateur et pour lesquelles des valeurs forfaitaires ont été proposées (porosité et épaisseur de l'interface, diffusivité du sable et des granulats).

Parmi les voies possibles pour améliorer la qualité des résultats, nous avons retenu l'utilisation de cette méthode couplée avec une base de données expérimentales des coefficients de diffusion des ions chlore dans le béton. **Ceci conduit à la possibilité d'utiliser le retour d'expérience et pour améliorer la fiabilité des prédictions.**

La mise en place de la base de données nécessite une compilation des résultats expérimentaux. Pour la base de données du logiciel LEO 2.0TM, nous avons utilisé des résultats d'essais de migration en régime stationnaire publié dans la documentation scientifique. Pour assurer la cohérence de la démarche, les valeurs publiées, obtenues selon la procédure de Zhang et Gjorv [1995] ont été corrigé selon la méthode présentée au chapitre 5.2. Chaque enregistrement de la base de données contient la valeur du coefficient de diffusion des ions chlore pour le matériau cimentaire (pâte, mortier ou béton).

Tableau 13 - La structure de la base de données

Eau de gâchage	Ciment	Sable	Gravier	D _{mesuré}
<valeur>	<valeur>	<valeur>	<valeur>	<valeur>
.....				

La corrélation entre la méthode proposée et la base de données repose sur un paramètre X qui est égal au rapport entre le coefficient de diffusion prédit par le modèle triphasique et la valeur qui se trouve dans la base de données :

$$X = \frac{D_{\text{prédit}}}{D_{\text{mesuré}}} \quad \text{Eq. 80}$$

D_{prédit} - le coefficient de diffusion prédit par le modèle triphasique ;
 D_{mesuré} - le coefficient de diffusion réel, selon la base de données.

Pour chaque enregistrement de la base de données, X prend une autre valeur. L'étude statistique de X (à partir de la base de données disponible dans le logiciel LEO 2.0) a indiqué une faible corrélation de X avec les paramètres du modèle (eau, ciment, sable, gravier). Ce type de résultat nous indique que les sources d'erreurs dans l'utilisation du modèle sont liées à des paramètres qui ne sont pas pris en compte dans le modèle (incertitudes de mesure, variabilité des paramètres matériaux,, etc.).

La Figure 32 présente la densité statistique du paramètre X de couplage avec la base de données de « bétons ordinaires » du logiciel LEO 2.0

Histogramme de distribution

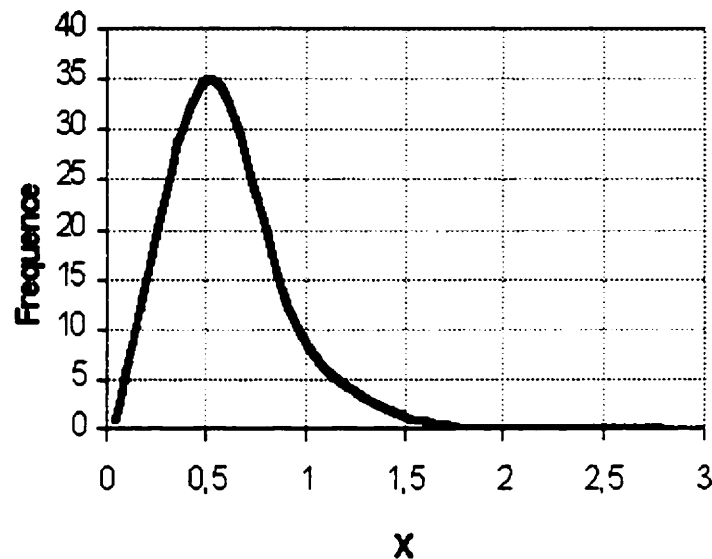


Figure 32 - La densité de la fonction $X = D_{\text{prédit}} / D_{\text{mesuré}}$

La moyenne de X indique l'erreur relative du modèle et l'écart type de X permet d'estimer un intervalle autour de la valeur prédite où l'on peut raisonnablement croire que se trouve la valeur réelle du coefficient de diffusion. La valeur moyenne de X peut être utilisée comme un paramètre de calage du modèle triphasique.

Par exemple, si on utilise les données disponibles (LEO 2.0), caractérisant les bétons sans additions minérales, et le modèle triphasique, tel qu'il est présenté dans ce document, on obtient une valeur moyenne pour X de 0,46 et un écart type de 0,48. On conclut que la prédiction du modèle doit être divisée par 0,46 pour obtenir la valeur la plus probable du coefficient de diffusion.

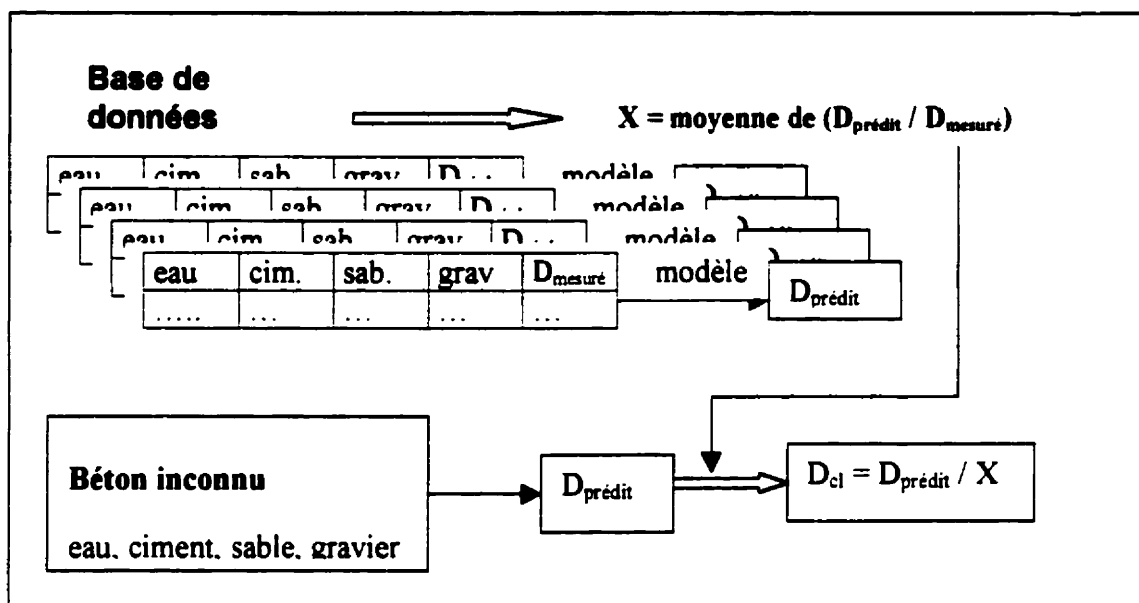


Figure 32 Méthode de corrélation modèle – base de données

La méthodologie de prédiction proposée est représentée dans la Figure 32. On observe une bonne corrélation entre les prédictions effectuées selon cette méthode et les résultats expérimentaux disponibles (Figure 33).

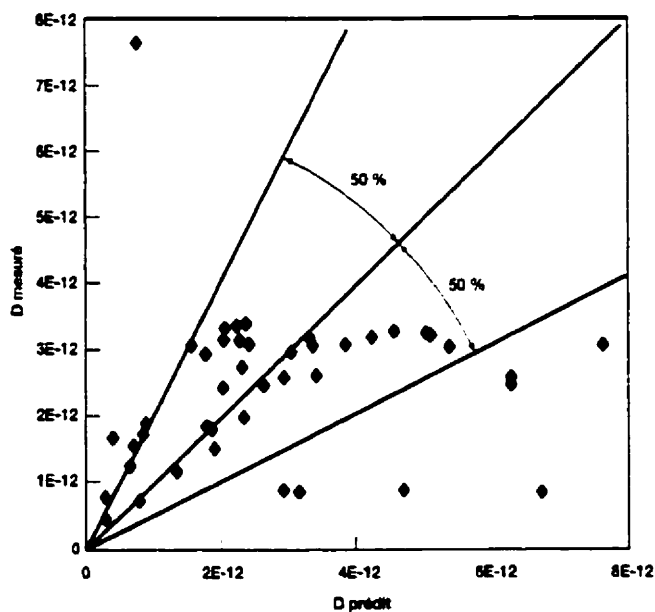


Figure 33 - Corrélation modèle – base de données

Les incertitudes liées au coefficient de diffusion intègrent toute l'histoire du matériau (type de ciment, procédés de mise en œuvre, conditions d'exploitation) et les imperfections de mesure. Afin d'augmenter la qualité des résultats, nous recommandons d'utiliser dans la phase de calcul du coefficient de couplage X , des valeurs caractérisant des bétons avec un historique similaire à celui du matériau pour lequel on fait la prédiction.

5.5 Modèle de transport couplé thermo-hydro-ionique

Ce chapitre présente un modèle dont l'objectif est de permettre l'analyse couplée du transport thermo-hydro-ionique. Ce modèle est adaptable au calcul de l'évolution dans le temps des profils de température, de teneur en eau et des ions chlore libres dans des éléments en béton pour l'estimation du vieillissement et des pertes de fonction de l'ouvrage. Le temps de calcul requis par la résolution des équations doit être minime et compatible avec une analyse rapide. Cette exigence nous impose une simplification de la description des phénomènes en nous limitant aux mécanismes essentiels. Les propriétés du matériau nécessaires doivent être accessibles pour l'exploitant de l'ouvrage.

L'application de ce modèle est limitée aux ouvrages en service. L'utilisation des présents développements est déconseillée pour l'évaluation de situations accidentelles ou d'ouvrages en état de dégradation avancée impliquant des changements majeurs dans la composition chimique de la phase solide.

Le modèle THI se limite aux conditions normales d'exploitation : pression atmosphérique, écarts de température de 0 à 40°C, concentrations des ions chlore en surface de 0 à 1M. La modélisation des conditions aux limites sera l'objet d'une analyse séparée.

Le modèle est développé dans le cadre de la mécanique des milieux poreux [Coussy, 1995]. Ce choix permet la validation des calculs de transfert thermo-hydrique avec des outils plus complexes comme les codes Aster ou César-LCPC. On suppose la réversibilité des phénomènes et l'équilibre thermodynamique local. Toutes les interactions solide – liquide,

solide–ions et ion–ion seront prises en compte, d'une manière implicite par les paramètres matériaux de transport.

5.5.1 Le transport de la vapeur

Le transport de la vapeur peut être décrit par les lois générales du transport des gaz dans les milieux poreux. Le transport des gaz sous pression dans le milieu poreux suit la loi de Darcy.

$$\frac{J_{gz}}{\rho_{gz}} = \lambda_{gz} (-\nabla p_{gz} - \rho_{gz} F_m) \quad \text{Eq. 81}$$

J_{gz} – le flux hydraulique du gaz ($\text{kg} / (\text{s m}^2)$)

ρ_{gz} – la densité du gaz (kg/m^3)

p_{gz} – la pression du gaz (Pa)

F_m – la force massique appliquée ($\text{Pa m}^2 / \text{kg}$). Ex : la gravité

λ_{gz} – la perméabilité au gaz ($\text{m}^2 / (\text{Pa s})$)

Dans un béton, le gaz des pores est un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. Ceci implique :

$$p_{gz} = p_v + p_a \quad \text{Eq. 82}$$

p_{gz} – la pression totale du gaz (Pa)

p_v – la pression partielle de la vapeur (Pa)

p_a – la pression partielle de l'air sec (Pa)

Le flux du mélange gazeux est égal à la somme des composantes (vapeur et air sec) pondérée par leurs concentrations respectives.

$$\frac{J_{gz}}{\rho_{gz}} = (1 - C_v) \frac{J_a}{\rho_a} + C_v \frac{J_v}{\rho_v} \quad \text{Eq. 83}$$

J_a – le flux hydraulique d'air ($\text{kg} / (\text{s m}^2)$)

J_v – le flux hydraulique de la vapeur ($\text{kg} / (\text{s m}^2)$)

C_v – la concentration relative de la vapeur = p_v / p_{gz}

ρ_v – la densité de la vapeur

On suppose que la vapeur respecte la loi des gaz parfaits. Sa densité s'écrit alors :

$$\rho_v = p_{gz} \frac{Mol_v}{R \cdot T} \quad \text{Eq. 84}$$

Mol_v – la masse molaire de la vapeur d'eau, 0,018 kg/mol

R – la constante de gaz parfaits, 8,3144 J/(mol K)

T – la température absolue, K

La diffusion de vapeur dans le mélange air - vapeur suit une loi de Fick :

$$\frac{J_v}{\rho_v} - \frac{J_a}{\rho_a} = -D_v \nabla \left(\frac{p_v}{p_{gz}} \right) \quad \text{Eq. 85}$$

D_v – le coefficient de Fick ou le coefficient de diffusion de la vapeur (m^2/s)
En conclusion, le transport de vapeur suit la loi :

$$\frac{J_v}{\rho_v} = \lambda_{gz} (-\text{grad } p_{gz} + \rho_{gz} F_m) - (1 - C_v) D_v \cdot \text{grad } C_v \quad \text{Eq. 86}$$

Si on pose les hypothèses suivantes:

$p_{gz} = 1 \text{ atm}$ sur tout le domaine

$F_m = 0$ (l'inexistence des forces externes appliquées sur le gaz)

L'équation de transport de la vapeur s'écrit alors :

$$\frac{J_v}{\rho_v} = -(1 - C_v) D_v \cdot \text{grad } C_v \quad \text{Eq. 87}$$

Ou encore :

$$\frac{J_v}{\rho_v} = - \left(1 - \frac{p_v}{p_{atm}} \right) D_v \cdot \frac{1}{p_{atm}} \text{grad}(p_v) \quad \text{Eq. 88}$$

Si on néglige le terme p_v/p_{atm} (qui varie de 0 à 0,023 pour $T=293 \text{ K}$), l'expression du flux met en évidence le gradient de pression partielle de vapeur :

$$\frac{J_v}{\rho_v} = - \frac{D_v}{p_{atm}} \text{grad}(p_v) \quad \text{Eq. 89}$$

Pour les domaines 1D, ils convient de définir :

$$J_v = - \frac{D_v \cdot \rho_v}{p_{atm}} \text{grad}(p_v) = -\delta_p \frac{\partial p_v}{\partial x} = - \frac{\delta}{\mu} \frac{\partial p_v}{\partial x} \quad \text{Eq. 90}$$

δ_p - la perméabilité à la vapeur du matériau poreux (s)

μ - le facteur intrinsèque de résistance à la vapeur (adimensionnel)

δ - la perméabilité à la vapeur de l'air, $2,051 \text{E}^{-10} \text{ s}$

La relation entre la perméabilité à la vapeur du matériau poreux δ_p et le coefficient de diffusion D_v est directe et permet de comparer les paramètres que l'on retrouve dans différentes bases de données :

$$\delta_p = D_v \frac{Mol_{vp}}{RT} \quad \text{Eq. 91}$$

Plusieurs techniques expérimentales sont disponibles pour la détermination de la perméabilité à la vapeur. Selon la norme allemande DIN 52615, une éprouvette en béton d'une surface supérieure à 100 cm² est scellée sur une coupe contenant du gel de silice (HR à 3%). L'autre face de l'éprouvette est exposée aux conditions de laboratoire (23 °C, 50 % HR). Le test est arrêté quand le taux d'augmentation de masse de la coupe est linéaire, i.e. que le transport de l'humidité a atteint un régime stationnaire. Selon la norme, le coefficient de diffusion de la vapeur peut être calculé par l'équation suivante :

$$D_v = \frac{G \cdot d_s}{A_s \cdot \Delta c} \quad \text{Eq. 92}$$

D_v – le coefficient de diffusion de la vapeur selon DIN (m²/s)

G – le taux constant de l'augmentation du poids de la coupe = le flux * surface (kg/s)

d_s – l'épaisseur de l'échantillon (m)

A_s – la surface de l'échantillon (m²)

Δc – la différence de concentration entre les deux faces de l'échantillon (kg/m³).

Dans la pratique courante de la physique de bâtiment et du génie civil, une valeur constante (moyenne) est utilisée pour le coefficient de diffusion de la vapeur. Les valeurs présentées dans le Tableau 14 sont toutes du même ordre de grandeur, ce qui s'explique par le fait qu'elles ont toutes été obtenues par la même technique d'essai.

Tableau 14 - Coefficients de diffusion de la vapeur

D_v (m ² /s)	Matériaux	Référence
1,22 ^E -7	mortier porosité 0,20	[Valen, 1999]
1,54 ^E -7	béton, e/c = 0,5 $\mu=180$	[Kunzel, 1997]
3,16 ^E -7	mortier porosité 0,28	[Valen, 1999]

Les travaux de Vries indiquent que le coefficient de diffusion de la vapeur diminue avec l'humidité relative.

Si l'on accepte l'hypothèse que le transport sous gradient de pression totale est comparable au transport sous gradient de pression partielle, alors la variation du coefficient de diffusion de la vapeur aurait tendance à varier de la même façon que le coefficient de perméabilité aux gaz.

$$\lambda_{gz} = \lambda_0 (\alpha - \beta\varphi) K_{Klink} \quad \text{Eq. 93}$$

λ_{gz} – la perméabilité au gaz ($\text{m}^2 / (\text{Pa s})$)

λ_0 – la perméabilité au gaz à une HR donnée ($\text{m}^2 / (\text{Pa s})$)

α, β - coefficients expérimentaux

φ - l'humidité relative

K_{Klink} – la correction de Klinkenfeld, $1\text{E}^{-16} * \ln(1,62 / \varphi^{0,108})$

5.5.2 L'humidité relative

Pour des conditions données de température et pression totale, il existe une limite supérieure pour la concentration des vapeurs C_v dans le mélange gazeux. Tout apport supplémentaire de vapeur condense en phase liquide. La pression partielle de vapeur correspondant à la concentration maximale est appelée la pression saturante.

Si on considère que le changement de phase s'effectue sans dissipation, que la température des deux phases est identique et que la pression totale du mélange gazeux est de 1 atm., il a été démontré que la pression saturante dépend seulement de la température et l'activité de l'eau dans le liquide [Coussy, 1995].

La teneur en sel de la solution des pores des bétons a une faible influence sur la pression de saturation et sur les changements de phases Nillson et coll. [1997]. On la négligera par la suite. Les travaux de Bonnet [1997] confirment ce choix.

La pression des vapeurs saturantes varie de façon exponentielle avec la température. Ce phénomène a des effets très importants. Il est à l'origine de la diffusion des vapeurs et, éventuellement, de leur condensation dans les éléments de construction soumis aux gradients thermiques.

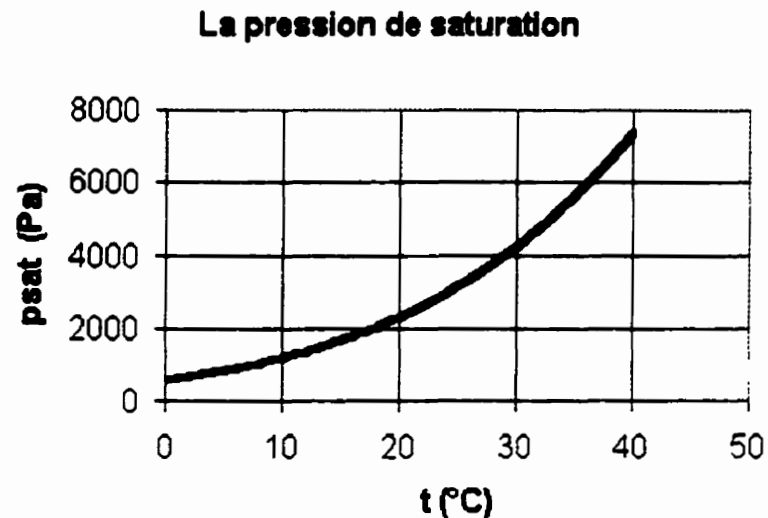


Figure 34 - La variation de la pression de vapeurs saturantes avec la température

L'humidité relative est définie comme le rapport entre la pression de la vapeur et la pression saturante :

$$\phi = \frac{P_v}{P_{sat}} \quad \text{Eq. 94}$$

ϕ - l'humidité relative

p_v - la pression de la vapeur (Pa)

p_{sat} - la pression de vapeurs saturantes (Pa)

L'humidité relative est une variable d'état thermodynamique adimensionnelle qui facilite l'écriture d'équations de transport. Dans le cadre d'hypothèses choisies, elle est directement reliée à la teneur en eau du béton et au degré de saturation des pores. Les formulations mathématiques du problème de transport, basés sur l'une ou l'autre de ces variables thermodynamiques, sont strictement équivalentes.

5.5.3 La pression capillaire

La capillarité est le résultat des interactions physiques entre l'eau liquide et les parois des pores. Si on accepte l'hypothèse de l'équilibre local, alors la pression du gaz est égale à la somme de la pression du liquide et capillaire :

$$p_c + p_l = p_{gz}$$

Eq. 95

P_c – la pression capillaire (Pa).

La loi de Kelvin relie la pression capillaire, la pression du gaz et le degré d'humidité relative :

$$p_c = -\frac{RT\rho_w}{Mol_v} \ln(\phi)$$

Eq. 96

ρ_w – la densité de l'eau liquide, 1000 kg/m³

ϕ - l'humidité relative

Dans le cadre des hypothèses considérées ($p_{gz} = 1 \text{ atm}$), il existe une relation directe entre la pression de liquide et l'humidité relative :

$$p_l = p_{atm} + \frac{RT\rho_w}{Mol_v} \ln(\phi)$$

Eq. 97

5.5.4 Le transport en phase liquide

Le flux d'eau liquide suit la loi de Darcy :

$$\frac{J_l}{\rho_l} = \lambda_l (-\nabla p_l + \rho_l F_m)$$

Eq. 98

J_l – le flux hydraulique de liquide (kg / (s m²)) ;

ρ_l – la densité du liquide (kg/m³) ;

p_l – la pression du liquide (Pa) ;

F_m – la force massique appliquée (Pa m² / kg). Ex : la gravité

λ_l – la perméation au liquide (m² / (Pa s)).

La perméation du liquide dans le béton (λ_l) dépend de la température d'une manière inversement proportionnelle avec la variation de la viscosité de l'eau avec la température. Pour des plages normales de variation, cet effet est négligeable.

Si le seul liquide considéré est l'eau, le flux de liquide peut être exprimé en fonction de l'humidité relative :

$$J_l = -\lambda_l \frac{R \cdot T \cdot \rho_w^2}{Mol_{vp}} \cdot \frac{1}{\phi} \nabla \phi$$

Eq. 99

Ce calcul n'est valable que si l'on néglige les forces massiques. De plus, la pression gazeuse doit être constante.

On remarque que l'équation du flux d'eau liquide est équivalente à la diffusion sous un gradient d'humidité relative. On définit la conductivité liquide D_ϕ pour pouvoir écrire la loi de Fick ($J_l = -D_\phi \text{grad}\phi$).

$$D_\phi = \lambda_l \frac{R \cdot T \cdot \rho_w^2}{\text{Mol}_{vp}} \cdot \frac{1}{\phi} \quad \text{Eq. 100}$$

D_ϕ - la conductivité liquide (kg m /s)

La conductivité liquide, D_ϕ , dépend de l'humidité relative. La détermination expérimentale de ce coefficient est possible, dans le domaine hygroscopique en utilisant l'essai de la « coupe humide ».

Souvent, les publications font référence à une « diffusivité liquide » qui relie le flux d'eau au gradient de teneur en eau [Hazrati,1998], [Marchand et coll., 1999], [Hall, 1999]. Ces paramètres matériaux sont interdépendants :

$$D_\phi = D_w \cdot \frac{\partial \text{Isot}(\phi)}{\partial \phi} \quad \text{Eq. 101}$$

D_w - la diffusivité liquide (m² /s)

D_ϕ - la conductivité liquide (kg m /s)

Isot (ϕ) – l'isotherme de teneur en eau (kg/m³)

Les équations précédentes permettent l'évaluation de D_w et D_ϕ sur la base des essais de perméation hydraulique « classiques ». En effet, λ_l (m² / (Pa s)) est égal au facteur de perméation hydraulique K (m/s) divisé par $\rho_w \cdot 10 \text{m/s}^2$. La forme finale de la fonction D_w dépend, bien entendu, de l'isotherme considéré.

Certains codes de calcul ont des valeurs prédéfinies pour les principales caractéristiques du béton comme la fonction de saturation et les lois d'évolution des paramètres de transport avec l'humidité relative. Dans la figure suivante, on présente la variation de D_w et D_ϕ , telle que considérée dans le Code_Aster EDF pour un béton avec une porosité de 0,18 [Chavant et coll., 1998].

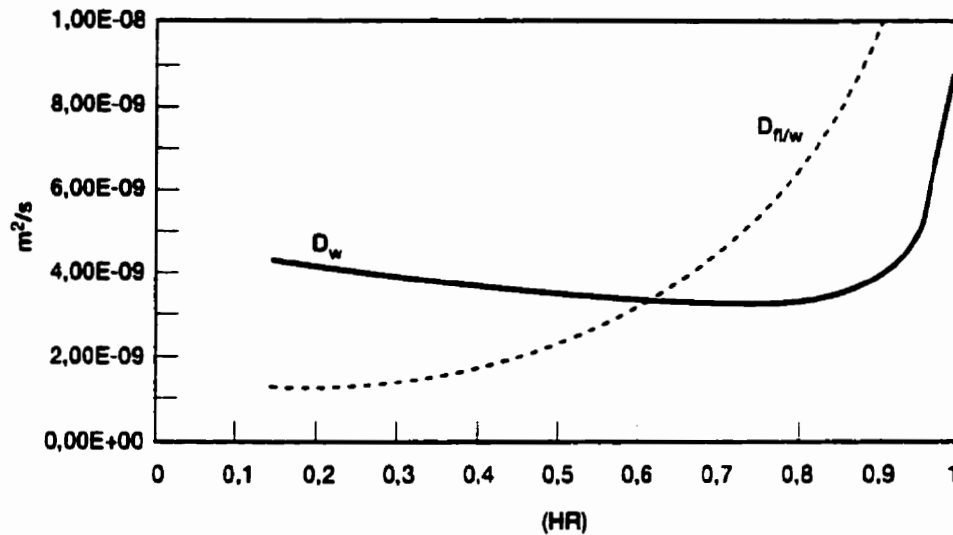


Figure 35 - La variation de la diffusivité liquide D_w (m^2/s) et de la conductivité liquide D_p (divisée par 180 kg d'eau) pour un béton, selon les relations du Code_Aster EDF

Dans la Figure 35, la diffusivité liquide D_w est estimée sur la base des essais de perméabilité hydraulique (sous gradient de pression totale). L'ordre de grandeur de D_w est compatible avec les résultats des essais sous gradient de pression capillaire obtenus par l'imagerie par résonance magnétique nucléaire [Hazrati, 1998].

Selon Kunzel, la diffusivité liquide est différente pour l'absorption en surface et pour la redistribution de l'humidité à l'intérieur du matériau. La pénétration de l'eau liquide de l'extérieur est contrôlée par les plus gros capillaires, tandis que le transport dans le matériau se fait sous l'effet des forces capillaires dans les petits pores (voir aussi [Martys, Ferraris, 1997]). Ce phénomène est pris en compte par un artifice numérique. Le logiciel Wufi utilise deux fonctions pour la description de D_w . La redistribution de l'eau à l'intérieur du béton est, en moyenne, dix fois plus lente que la succion de l'eau de pluie en surface. Cette méthode suppose que de forts gradients hydriques se développent dans la peau du béton (i.e. les premiers 5 mm).

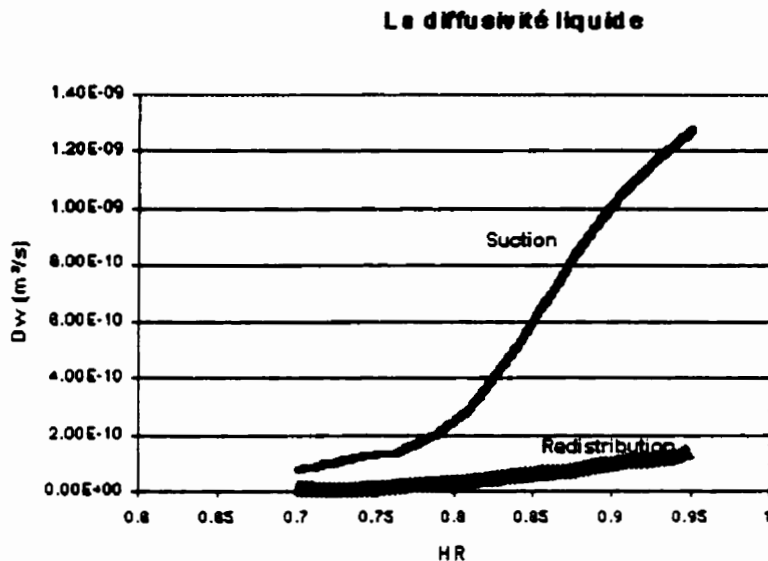


Figure 36 - La diffusivité liquide pour un béton e/c = 0,5 (d'après Kunzel, [1997])

La comparaison de la Figure 35 et de la Figure 36 indique une différence d'au moins un ordre de grandeur entre les valeurs proposées par les deux logiciels, pour des bétons avec la même porosité. Ceci montre l'importance de la phase de calibration des paramètres matériaux pour la validité de l'analyse.

5.5.5 Le transport couplé liquide – vapeur

Le principe de conservation de la masse s'écrit pour la quantité totale d'eau, en considérant les deux phases :

$$\frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial v}{\partial t} + \text{Div}(J_{lq} + J_v) = 0 \quad \text{Eq. 102}$$

J_{lq} – le flux hydraulique de liquide (kg / (s m²))

J_v – le flux hydraulique de vapeur (kg / (s m²))

w – la quantité d'eau liquide par m³ de béton (kg/ m³), $w = \text{Isot}(\phi)$

v – la quantité de vapeur par m³ de béton (kg/ m³)

On fait l'hypothèse que la masse de la vapeur est négligeable.

On choisit une formulation en fonction de l'humidité relative, $w = \text{Isot}(\phi)$, $p_v = \phi p_{\text{sat}}$. L'avantage de cette approche est de travailler avec une variable adimensionnelle normalisée avec un sens physique clair. L'équation de conservation de la masse conduit à :

$$\frac{\partial \text{Isot}}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \text{Div} \left(\lambda_1 \frac{R \cdot T \cdot \rho_w^2}{\text{Mol}_{vp}} \cdot \frac{1}{\phi} \text{grad} \phi + \frac{D_v \cdot \rho_v}{p_{\text{atm}}} \text{grad}(\phi p_{\text{sat}}) \right) \quad \text{Eq. 103}$$

ou encore :

$$\frac{\partial \text{Isot}}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial t} = \text{Div} (D_\phi \text{grad} \phi + \delta_p \text{grad}(\phi p_{\text{sat}})) \quad \text{Eq. 104}$$

Dans le terme de droite de l'équation précédente nous reconnaissons la contribution du transport de l'eau en phase liquide sous gradient de pression capillaire ($D_\phi \text{grad} \phi$) et celle du transport de l'eau en phase vapeur sous le gradient de pression de vapeur ($\delta_p \text{grad}(\phi p_{\text{sat}})$). Notons que cette équation est une équation de type diffusion, donc le profil de la teneur en eau qui en résulte est un profil de diffusion. Néanmoins les non linéarité fortes des termes D_ϕ , δ_p et $d\text{Isot}/d\phi$ font que le profil de l'eau soit très « raide », assimilable à un front.

5.5.6 Le transport de chaleur

Le transport de chaleur se fait par la conduction, sous le gradient de température et par le flux d'enthalpie en relation avec la diffusion des vapeurs et les changements de phase des vapeurs. On accepte l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local. La loi de la conservation de l'énergie conduit à [Kunzel, Kiessl, 1997] :

$$\left(\rho_s \cdot C_s + \frac{\partial H_w}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + h_v \frac{\partial}{\partial x} \left(\delta_p \frac{\partial(\phi p_{\text{sat}})}{\partial x} \right) \right) \quad \text{Eq. 105}$$

ρ_s – la densité du solide (béton) (kg/m^3)

C_s – la chaleur spécifique du béton, ($\text{J}/(\text{kg K})$)

λ – la conductivité thermique du béton ($\text{W}/(\text{m K})$)

H_w – l'enthalpie associée aux liquides et aux gaz dans le matériau (J/m^3)

h_v – la chaleur spécifique de l'évaporation (J/kg)

Nous proposons une simplification supplémentaire qui consiste à considérer seulement le transfert de chaleur par conduction dans la phase solide. Cette hypothèse est justifiée par la

grande conductivité thermique du béton. On néglige la variation de l'enthalpie du système et la chaleur consommée par la vaporisation et celle dégagée lors de la condensation.

La variation de la conductivité thermique avec la teneur en eau n'est pas considérée. C'est une approximation acceptable pour des bétons usuels, avec une densité supérieure à 2200 kg/m³.

Les simplifications proposées permettent la résolution découplée du problème thermique. Des solutions analytiques existent pour différents types de conditions aux limites.

$$\rho_s \cdot C_s \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 106}$$

Les valeurs des paramètres matériaux sont bien documentées. Par exemple, pour un béton de rapport e/c = 0,5, $\rho_s = 2300 \text{ kg/m}^3$, $c_s = 850 \text{ J/(kg K)}$, $\lambda = 2,5 \text{ W / (m K)}$.

5.5.7 Le transport ionique

L'étude de ce phénomène est réalisée dans le cadre du modèle général de transport ionique développé à l'Université Laval [Marchand et coll., 1999]. Le transport des ions chlore est le résultat de la diffusion et de la convection.

$$J_{i_cl} = J_{diff_cl} + J_{conv_cl} \quad \text{Eq. 107}$$

J_{i_cl} – le flux ionique total des ions chlore (moles/ (m²s))

J_{diff_cl} – le flux des ions chlore par diffusion (moles/ (m²s))

J_{conv_cl} – le flux des ions chlore par convection (moles/ (m²s))

Le flux de diffusion est estimé sur la base du modèle simplifié proposé dans le chapitre 5.2.

$$J_{diff_cl} = w \alpha \eta D_{cl} \frac{\partial c_{cl}}{\partial x} \quad \text{Eq. 108}$$

w – la teneur en eau du béton (kg eau / m³ béton)

α – le coefficient de correction d'interaction des flux ioniques (adimensionnel)

η – le coefficient de correction d'interaction ions – matrice (adimensionnel)

D_{cl} – le coeff. de diffusion des ions chlore dans la solution des pores du béton (m²/s)

c_{cl} – la concentration des ions chlore libre dans la solution des pores du béton (moles / kg solution)

Ce document propose des relations pour les facteurs α et η dans le cas où la concentration externe en ions chlore est constante. C'est notamment le cas des structures en contact avec

l'eau de mer. Dans d'autres situations, les phénomènes physiques sont les mêmes, mais des études supplémentaires sont nécessaires pour proposer des valeurs numériques pour les facteurs α et η .

Le flux des ions chlore provoqué par le mouvement d'eau liquide dans le béton est [Nillson et coll., 1996] :

$$J_{conv_Cl} = c_{Cl} J_l \quad \text{Eq. 109}$$

J_l – le flux d'eau liquide (kg/ (s m²))
ou encore :

$$J_{conv_Cl} = -c_{Cl} D_w \frac{\partial w}{\partial x} \quad \text{Eq. 110}$$

La loi de conservation de la masse écrite pour les ions chlore conduit à l'équation régissant le transport des ions chlore dans le béton.

$$\frac{\partial(w c_{Cl})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(w \alpha \eta D_{Cl} \frac{\partial c_{Cl}}{\partial x} + c_{Cl} \left(D_w \frac{\partial w}{\partial x} \right) \right) \quad \text{Eq. 111}$$

En ce qui concerne le coefficient de diffusion des ions chlore D_{Cl} , les essais de Page [1981] et Tang [1996] montrent une dépendance exponentielle du coefficient D_{Cl} avec la température. Ces résultats sont en concordance avec la loi d'Arrhénius.

Selon Francy [1998], le coefficient de diffusion ionique varie en fonction du degré de saturation du matériau. Sur la base des essais par spectroscopie par impédance électrique, l'auteur propose la relation suivante :

$$D_{Cl} = D_{Cl\ sat} \frac{1}{1 + \left(-3,0 \ln \left(\frac{Isot(\varphi) - Isot(\varphi_{cr})}{Isot(1) - Isot(\varphi_{cr})} \right) \right)^2} \quad \text{Eq. 112}$$

$D_{Cl\ sat}$ - le coefficient de diffusion des ions dans le matériau saturé (m²/s)
 φ_{cr} - l'humidité relative critique.

L'humidité relative critique correspond à la valeur en dessous de laquelle la phase liquide est discontinue (ce qui réduit de manière importante le transport des ions). Francy propose de fixer cette valeur à $\varphi_{cr} = 0,5$. Dans la figure suivante, on présente la variation de D_{Cl} avec l'humidité relative.

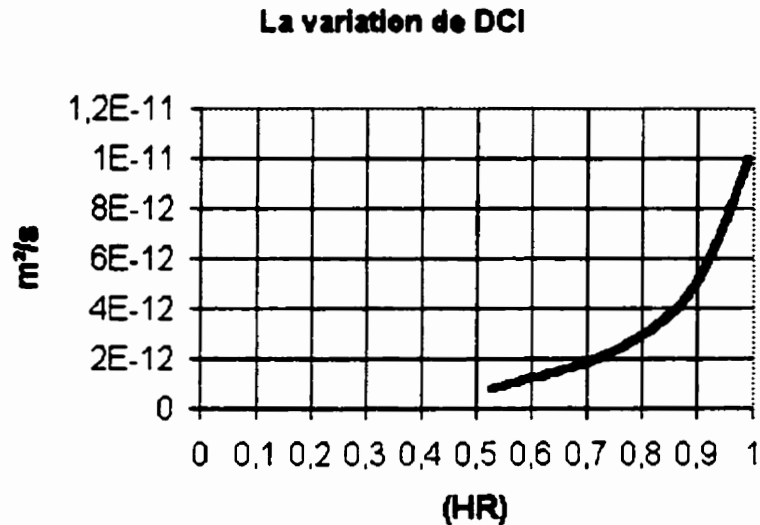


Figure 37 - Evolution du coefficient de diffusion des ions chlore en fonction de l'humidité relative selon Francy [1998]

Dans nos études, nous allons utiliser l'expression suivante pour D_{Cl} :

$$D_{Cl}(\varphi, T) = \begin{cases} D_{Cl_sat} \frac{1}{1 + \left(-3,0 \ln \left(\frac{Isot(\varphi) - Isot(\varphi_{cr})}{Isot(1) - Isot(\varphi_{cr})} \right) \right)^2} \cdot e^{\frac{Ea}{T_0} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} & \text{si } \varphi \geq \varphi_{cr} \\ 0 & \text{si } \varphi < \varphi_{cr} \end{cases} \quad \text{Eq. 113}$$

D_{Cl_sat} – le coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton saturé à 20°C (m²/s) ;
 φ_{cr} – l'humidité relative critique en dessous de laquelle le transport ionique n'est plus possible (0,5 selon Francy [1998]) ;
 Ea – le facteur correspondant à l'énergie d'activation (2500 K⁻¹) ;
 T_0 – la température de référence (293 K) .

5.5.8 Le modèle

L'assemblage des différentes composantes du modèle nous donne :

une équation pour le transport de la chaleur dont la résolution conduit au profil de température à travers l'élément en béton :

$$\rho_s \cdot C_s \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{Eq. 114}$$

une équation caractérisant le transport d'humidité en phase liquide et en phase gazeuse :

$$\frac{\partial Isot}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\varphi}(\varphi) \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \delta_p(\varphi) \frac{\partial (\varphi p_{sat}(T))}{\partial x} \right) \quad \text{Eq. 115}$$

une équation pour le transport des ions chlore par diffusion et par convection :

$$\frac{\partial (w c_{Cl})}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(w \alpha \eta D_{Cl}(\varphi, T) \frac{\partial c_{Cl}}{\partial x} + c_{Cl} \left(D_w(\varphi) \frac{\partial w}{\partial x} \right) \right) \quad \text{Eq. 116}$$

Le modèle utilise les paramètres suivants :

- la porosité
- l'isotherme de teneur en eau, $w = Isot(\varphi)$
- le coefficient de diffusion de la vapeur (en fonction de l'humidité relative)
- le coefficient de transport de l'eau liquide (en fonction de l'humidité relative)
- le coefficient de diffusion des ions chlore (en fonction de l'humidité relative et de la température)
- la densité du matériau
- la chaleur spécifique du matériau
- la conductivité thermique du matériau

La résolution de ces équations est réalisée avec un schéma de type différences finies / éléments finis. La formulation mathématique permet une résolution découplée avec une seule inconnue par équation. Seulement l'équation de transport hydrique et non-linéaire nécessitant une solution itérative.

5.5.9 Modèle THI - Synthèse

Le modèle proposé repose sur la modélisation des transferts dans les milieux poreux. Le transport d'humidité et de chaleur est caractérisé par deux paramètres thermodynamiques : la température et l'humidité relative. On considère une seule espèce ionique (Cl^-) caractérisée par la concentration dans la solution des pores. Les gradients de température, de pression capillaire, de pression partielle de vapeur et de concentration ionique génèrent le transport dans le système. Les ions peuvent également être entraînés par le mouvement d'eau en phase liquide (convection). Quatre coefficients caractérisent, respectivement, le transport de chaleur, d'eau en phase liquide, d'eau en phase vapeur et des ions dans la solution des pores. Ces coefficients sont variables en fonction de l'humidité relative.

Le modèle est basé sur trois équations : la conservation de l'énergie, de la masse d'eau et de la concentration en ions. Dans la formulation proposée, la résolution découplée de ces équations est possible, ce qui facilite le traitement numérique.

CHAPITRE VI

6. Essais et modélisation de la corrosion des aciers dans le béton

Dans la partie bibliographique, nous avons présenté la complexité de ce phénomène et aussi la quantité de données importantes qui existent à ce sujet. Notre objectif est d'estimer l'évolution dans le temps de la cinétique de corrosion. C'est pour ces raisons que nous avons ciblé notre activité sur des aspects bien spécifiques pour révéler des informations concernant :

- la différence entre le comportement électrochimique de l'acier dans le béton et dans une solution avec la même composition que la solution des pores du béton ;
- l'influence de la fissuration sur la corrosion ;
- les facteurs qui influencent la corrosion (l'oxygène, les ions chlore et les produits de corrosion).

La principale différence entre les essais que nous proposons et les autres présentés dans la documentation scientifique réside dans le suivi électrocinétique approfondi (courbes de polarisation, chute ohmique, spectroscopie par impédance) des phénomènes de corrosion sur des corps d'épreuves en béton armé⁶. Nous avons reproduit en laboratoire différentes configurations rencontrées in situ, et nous avons appliqué une démarche d'investigation électrochimique comparable par précision à celui utilisé pour l'étude des métaux en solution. Les données supplémentaires que nous avons acquises ont permis la quantification et la compréhension plus exacte des mécanismes de corrosion.

6.1 Travaux expérimentaux

Nous avons réalisé des éprouvettes en forme de C, qui dans la partie centrale, ont une zone de moment fléchissant constant, ce qui induit une fissuration régulière et contrôlable par la charge appliquée [Bazant et coll., 1987]. Trois éprouvettes ont été fabriquées. La première a été utilisée pour des essais mécaniques préliminaires, les deux autres ont été chargées de façon à atteindre, respectivement, l'état limite de service et l'état limite ultime. Pour les mesures de corrosion, la fissuration régulière présente l'avantage de faciliter l'observation en moyennant,

⁶ La majorité des études publiées se limitent au suivi du potentiel et du courant de corrosion.

sur une plus grande surface, les effets de pile qui apparaissent au droit des fissures. La deuxième configuration expérimentale proposée est appelée « corrosion - migration » et s'avère être une technique de corrosion accélérée. On a également utilisé des aciers immergés dans des solutions simulant la solution des pores du béton.

6.1.1 Fabrication des éprouvettes en C

Le premier essai consiste à réaliser des corps d'épreuve en forme de C. Par la compression des deux bras, cette forme permet d'avoir une zone de moment fléchissant constant dans la partie centrale (Figure 38). On obtient ainsi une fissuration uniforme qui reproduit bien la réalité in situ et évite la formation d'une seule macropile de corrosion. Les principales caractéristiques géométriques des éprouvettes sont présentées dans la Figure 38.

Pour les mesures de corrosion, il est important de connaître exactement l'aire d'acier active. Pour répondre à cette exigence, les armatures ont été protégées par trois couches d'époxy sur toute la longueur, sauf sur une portion de 20 cm dans la partie centrale (la zone active). Pour pouvoir tester chaque barre séparément, on a assuré l'indépendance électrochimique de chaque barre, donc tous les contacts entre les barres longitudinales et/ou les barres longitudinales et les étriers ont été isolés. La connexion électrique de chaque barre a été réalisée avec un fil en acier fixé à l'aide d'une vis.

Tableau 15 - La composition du béton

Constituant	Quantité (kg/m ³)
Eau	210
Ciment de Type 10 ⁷	350
Sable	990
Pierre	780
Air entraîné	5 %

⁷ Selon la norme canadienne

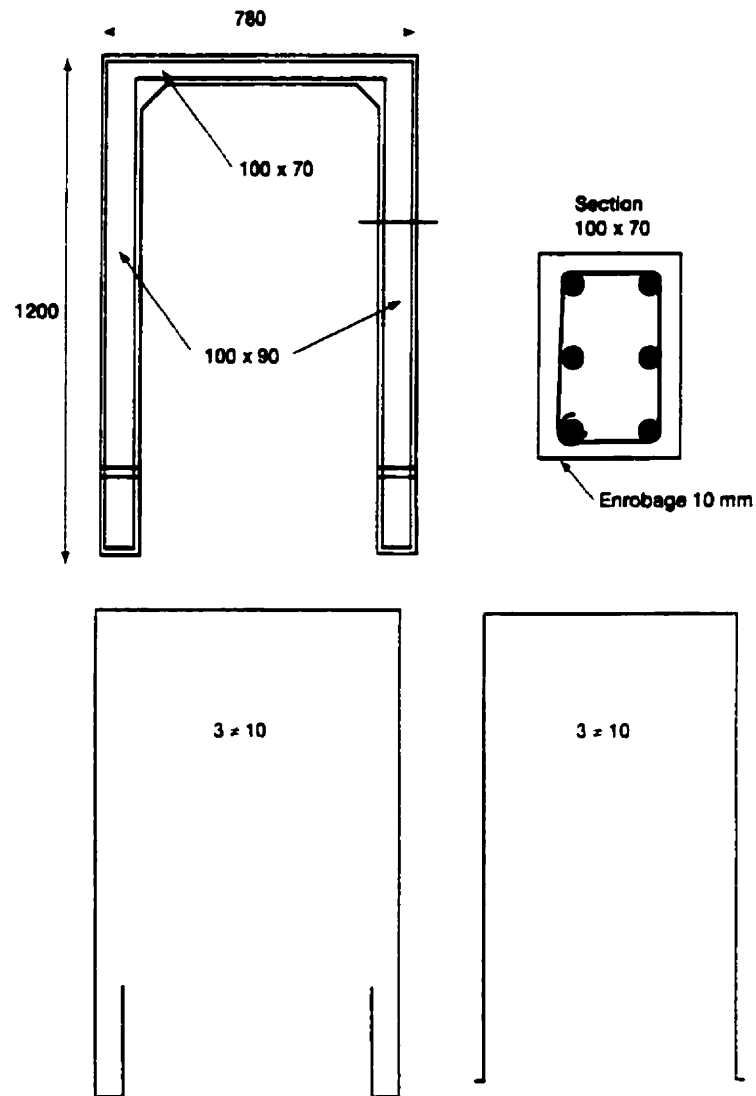


Figure 38 - Les caractéristiques géométriques de l'éprouvette en « C »

La composition du béton est présentée au Tableau 15. La composition chimique du ciment est présentée au Tableau 16 et la composition minéralogique, dans le Tableau 17.

Tableau 16 - La composition chimique du ciment (% massique)

SiO ₂ (%) 19,90	Al ₂ O ₃ (%) 4,60	Fe ₂ O ₃ (%) 3,00	CaO(%) 61,80	MgO(%) 2,85	SO ₃ (%) 3,27
K ₂ O(%) 0,84	Na ₂ O(%) 0,34	Na ₂ O eq. (%) 0,89	TiO ₂ (%) 0,22	SiO(%) 0,29	P ₂ O ₅ (%) 0,21
Mn ₂ O ₃ (%) 0,06	ZnO(%) 0,02	Cr ₂ O ₃ (%) 0,02	Perte au feu(%) 2,34		

Tableau 17 - La composition minéralogique du ciment (% massique)

C ₃ S (%) 56	C ₂ S (%) 15	C ₃ A (%) 7	C ₄ AF (%) 9
----------------------------	----------------------------	---------------------------	----------------------------

6.1.2 Le comportement des éprouvettes pendant le chargement

Les éprouvettes ont été mises en charge à l'aide d'une tige qui traverse les deux bras et d'un vérin Enerpack. Le diagramme charge – déplacement est présenté à la Figure 39 :

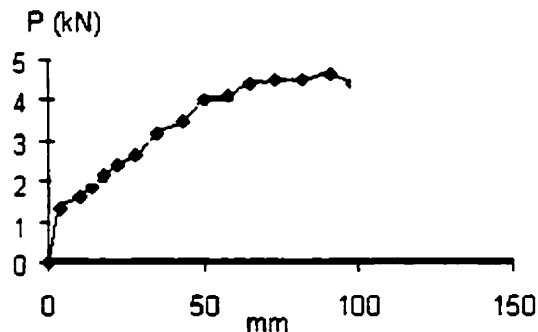


Figure 39 - Diagramme force – déplacement absolu du piston pour l'échantillon C 730-4 chargé jusqu'à l'état limite ultime (ELU)

Le chargement a été effectué progressivement sur une période de quelques heures. Ensuite, le système a été bloqué pour être maintenu à une déformation constante.

Les observations faites à l'heure du chargement d'une éprouvette jusqu'à la ruine (essai mécanique préliminaire) sont présentées dans le Tableau 18. Le même type de comportement a également été observé pour les deux autres éprouvettes.

Tableau 18 - Observations lors du chargement mécanique d'une éprouvette en « C »

<i>P (kN)</i>	<i>Observation</i>
0	Mise en charge
1	Première fissure sur la partie tendue
3	Fissuration de la zone tendue
3,8	ELS Fissuration en service Espacement des fissures 1 – 3 cm
4,8	ELU Palier de force (rigidité de flexion de la section constante sous rotation croissante). L'augmentation de la déformation est accompagnée par : la plastification des aciers l'ouverture des fissures la réduction de la zone comprimée. La structure a un comportement très ductile. Ce palier est maintenu longtemps (approx. 10...15 courses du piston = approx. 150 mm déplacement de l'extrémité du bras où l'on applique la force).
5 grands déplacements	Défaillance par l'expulsion du béton comprimé dans la zone centrale. Au moment de la rupture, la zone comprimée a été réduite jusqu'à une hauteur de 22,5 mm ($y/d = 0,375$).

6.1.3 Les essais couplés migration – corrosion

L'une des principales difficultés liées aux essais de corrosion des aciers dans le béton est le fait qu'il faut attendre une longue période de temps avant que les agents agressifs (les ions chlore, par exemple) aient pénétré jusqu'aux aciers. Une estimation rapide à l'aide des modèles simplifiés présentés dans le chapitre 5.2 montre que pour le béton utilisé, un enrobage de 10 mm et une concentration en ions chlore en surface de 0,6 M, 3 mois sont nécessaires

pour atteindre au voisinage des aciers une concentration en chlorures suffisante pour amorcer la corrosion.

Le principe des essais couplés de migration/corrosion est d'accélérer la pénétration des ions chlore vers l'acier par un champ électrique. Ce champ est le résultat d'une différence de potentiel appliquée entre les deux faces de l'échantillon. Aucun potentiel électrique n'est imposé à l'acier pour ne pas perturber le processus " naturel " de corrosion.

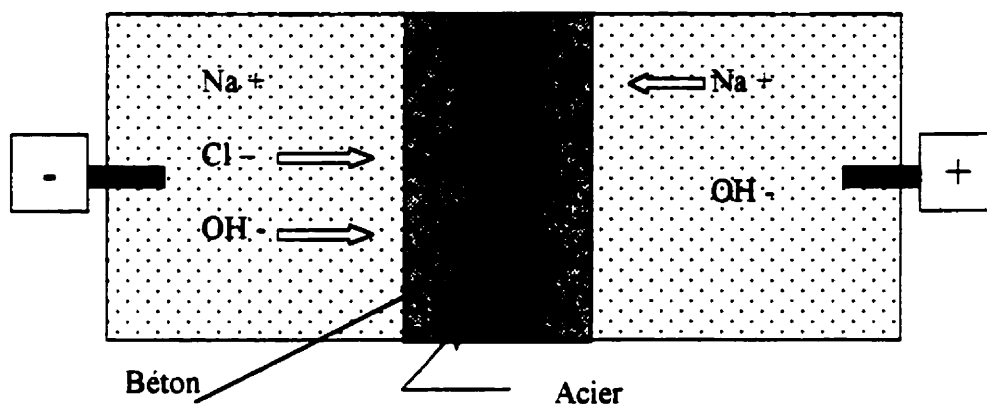


Figure 40 - Essais de corrosion – migration. Schéma de principe

Le montage expérimental utilisé est basé sur le principe des cellules de migration développées à l'Université Laval (Figure 40). Pour cet essai, nous avons fabriqué des éprouvettes consistant en disques de béton avec une barre d'armature à l'intérieur.

La conception de l'essai (choix des conditions aux limites) a été établi sur la base de simulations numériques [Samson, 1999] Cet essai permet :

- d'obtenir, après la migration, au coeur de l'échantillon et au droit de la barre d'acier, une zone de concentration constante des ions chlore ;
- de respecter la composition de la solution des pores du béton, qui ne doit pas changer d'une manière radicale (sauf en ce qui concerne la pénétration des ions chlore, bien sûr) ;
- de ne pas affecter la structure de la matrice cimentaire.

Les calculs ont été effectués sur la base des données d'entrée suivantes :

composition initiale de la solution des pores du béton (voir le Tableau 19).

Tableau 19 - Composition de la solution des pores des deux gâchées

Béton	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	SO ²⁻	pH
730-3	9,6 mmol/l	51,62 mmol/l	148,9 mmol/l	10 mmol/l (valeur forfaitaire)	13,16
730-4	13,27 mmol/l	59,0 mmol/l	141,6 mmol/l	10 mmol/l (valeur forfaitaire)	13,17

Les coefficients de diffusion des ions dans le béton, obtenus à partir d'un essai de migration [Samson, 1999]

OH⁻: 3,52^e-11 m²/s
 Na⁺: 8,91e-12 m²/s
 K⁺: 1,31e-11 m²/s
 SO₄²⁻: 7,11e-12 m²/s
 Ca²⁺: 5,29^e-12 m²/s
 Cl⁻: 1,36^e-11 m²/s.

Béton 730-3 : Résultats de l'essai de migration

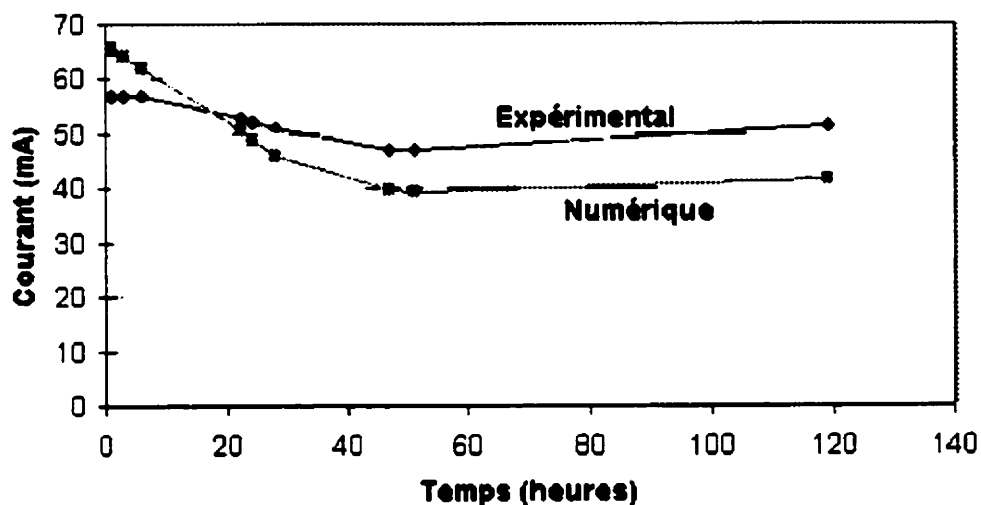


Figure 41 - Comparaison essai de migration / simulation numérique [Samson, 1999]

Dans le Tableau 20, on présente les trois types de conditions d'essais choisies :

Tableau 20 - Conditions aux limites pour l'essai de corrosion – migration

Essai	Solution amont	Solution aval	Différence de potentiel sur l'échantillon	Durée de l'essai
1	0,3 M NaOH + 0,3 M NaCl	0,3 M NaOH	10 V	1 semaine
2	0,3 M NaOH + 1,2 M NaCl	0,3 M NaOH	10 V	1 semaine
3	0,3 M NaOH + 1,8 M NaCl	0,3 M NaOH	10 V	1 semaine

Les simulations numériques ont prédit les profils de concentration des espèces ioniques (Figure 42).

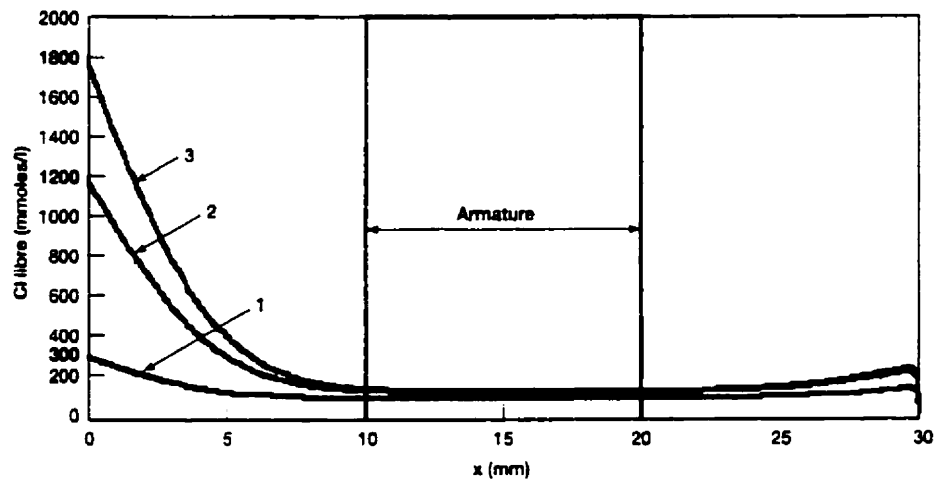


Figure 42 - Les profils de concentration en ions chlorure après migration (simulations des essais 1, 2, 3 selon le Tableau 20)

On remarque que, même si les conditions aux limites sont différentes, le profil de concentration des ions chlorure ne varie pas beaucoup d'un essai à l'autre. Les études de sensibilité réalisées [Samson, 1999] montrent que, pour ce type de manipulation, la concentration des espèces chimiques après l'essai dépend principalement des conditions initiales du problème (la composition initiale de la solution des pores).

Pendant les essais de migration, on a constaté une corrosion très rapide des aciers, ainsi que la migration des produits de corrosion vers la cathode. À première vue, l'accélération de la corrosion est inexplicable parce qu'aucun potentiel électrique n'a été imposé à l'acier. La seule différence entre la corrosion « naturelle » et ces essais est que les produits de corrosion ont été déplacés sous l'action du champ électrique extérieur loin des sites anodiques. Une explication possible de ce phénomène, basée sur la caractérisation électrochimique du système acier - béton, est présentée au paragraphe suivant.

6.1.4 La caractérisation électrochimique

6.1.5 Procédure d'essai

L'appareil utilisé est un analyseur d'impédance électrochimique EG&G modèle 6310. Toutes les éprouvettes ont été testées à environ 23 °C, immergées dans des solutions où de l'oxygène a été barboté en continu. Avant le début de l'essai, on a laissé le système atteindre un état stable du point de vue électrochimique. Un montage à trois électrodes a été réalisé (Figure 43):

- l'électrode de travail représentée par la barre d'armature testée ;
- une électrode de référence de calomel saturée immergée dans la solution ;
- une contre-électrode en acier inoxydable résistant aux chlorures placée au voisinage de l'acier.

L'essai commence par la mesure de la dérive de l'électrode de référence et de la chute ohmique du système (le « IR drop ») à partir des diagrammes d'impédance en courant alternatif (voir le Tableau 21 pour les paramètres).

Tableau 21 - Paramètres de l'essai de spectroscopie par impédance électrique pour la détermination du « IR drop ».

Sinusoïde unique EIS $Z(f)$	
Temps de conditionnement 60 s	Fréquence initiale 100,0 k Hz
Potentiel de conditionnement -50mV par rapport au circuit ouvert	Fréquence finale 1,0 k Hz
Temps initial N/A	Espacement des points logarithmiques
Temps pour l'équilibre initial N/A	Points / Décade 10
Potentiel de l'essai -50mV par rapport au circuit ouvert	Affichage par fréquence
	No de points 51
Temps de mesure N/A	Amplitude du c.a. 10 mV rms
Qualité des données 1	Echelle du courant automatique
Electrode de travail solide	Electrode de référence SCE 241.5 ^E -3V
Surface de l'électrode 62,80 cm ²	Temps de montée automatique

Des essais préliminaires ont montré que le « IR drop » ne dépend pas du potentiel. De plus, il reste stable lors de l'essai de polarisation – potentiel, et la valeur mesurée est plus fiable que la compensation automatique du potentiomètre.

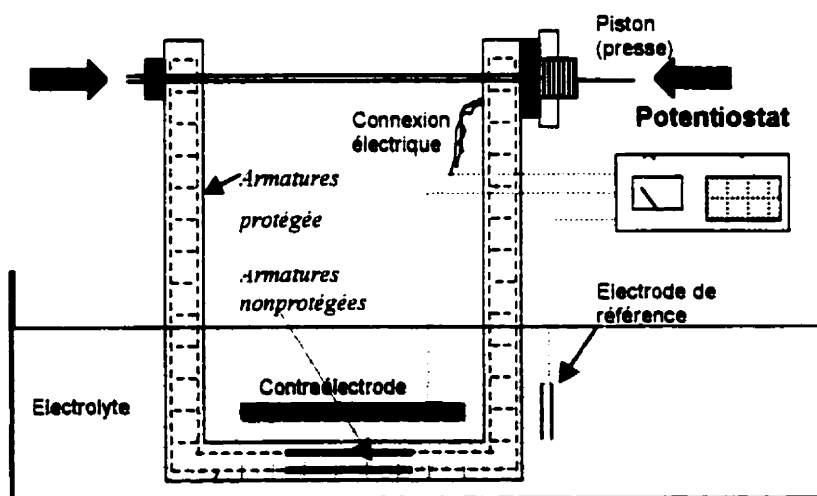


Figure 43 - Schéma du montage utilisé pour les corps d'épreuve en C

Les courbes de potentiel polarisation ont été tracées selon la configuration présentée dans le Tableau 22.

Tableau 22 - Configuration des courbes de potentiel polarisation.

Technique Tafel	
Paramètres expérimentaux	
Temps de conditionnement 60 s	Potentiel initial -0,85 V
Potentiel de conditionnement -0,85 V	Potentiel final 0,259 V
Temps initial N/A	
Vitesse de balayage 0,166 mV/s	Échelle de courant automatique
Increment de temps 6,024 s	Pas de correction pour la résistivité (La correction est faite manuellement sur la base du IR drop)
Increment du voltage. 1 mV	
Surface de l'électrode 62,8 cm ²	
Densité N/A	Poids équivalent N/A
Rise Time Stab	Électrode de référence : SCE 0,241 V

Les limites de variation du potentiel ont été choisies dans le domaine de stabilité de l'eau pour éviter d'induire des réactions supplémentaires (le dégagement de l'oxygène ou de hydrogène) qui sont improbables dans des conditions naturelles. Inévitablement, le traçage des courbes dans le domaine anodique affecte l'état de surface de l'acier. Pour atténuer les conséquences de cet effet parasite sur la précision de la mesure, on a commencé le balayage par les potentiels cathodiques et on a prévu un temps de repos, d'environ deux à trois mois, avant de tester de nouveau la même barre.

Les courbes brutes ont été corrigées pour la dérive de l'électrode de référence et pour le « IR drop » selon l'équation :

$$E_{\text{corrégé}} = E_{\text{mesuré}} - \Delta E_{\text{réfrence}} - I_{\text{drop}} * i_{\text{mesuré}} \quad \text{Eq. 117}$$

6.1.6 Résultats

6.1.7 Précision des résultats

Lors de chaque essai, on a constaté un changement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus électronégatives, la différence entre le potentiel avant l'essai et celui indiqué par les

courbes de polarisation étant de l'ordre de 100 mV. Deux explications sont possibles pour ce phénomène :

La différence de potentiel entre l'acier et l'électrode de référence que l'on mesure avant l'essai (appelée aussi le potentiel du circuit ouvert) ne correspond pas exactement au potentiel de corrosion E_{corr} , la relation exacte étant :

$$E_{circuit\ ouvert} = E_{corr} \pm \Delta E_{macropiles} \quad \text{Eq. 118}$$

Le terme $\Delta E_{macropiles}$ correspond à une partie de la différence de potentiel qui s'établit spontanément entre les zones anodiques et cathodiques de l'éprouvette. En fonction de la position de l'électrode de référence et de la distribution de ces zones, ce terme peut avoir des valeurs entre 0 et $E_{zone\ anodique} - E_{zone\ cathodique}$.

Lors du traçage des courbes de potentiel - polarisation, les champs électriques appliqués sont forts et homogènes donc les macropiles disparaissent pratiquement, ce qui annule le terme $\Delta E_{macropiles}$.

Le traçage des courbes commence par la région cathodique, donc la consommation d'oxygène est plus forte qu'à l'équilibre. Bien que l'essai soit relativement court et les solutions fortement oxygénées, il est possible que la polarisation cathodique observée soit liée à une faible diminution de la concentration de l'oxygène aux sites de réaction.

Cette analyse et ces réflexions nous mènent à penser que l'erreur attribuable à la valeur absolue du potentiel est de l'ordre de 100 mV. On fait cette erreur (relativement importante pour un domaine de variation de l'ordre de 1,6 V) parce qu'on néglige certains phénomènes parasites, ce qui affecte l'interprétation des mesures, qui sont, d'ailleurs, très précises (± 1 mV). Il existe un besoin évident de proposer une démarche globale de modélisation où ces phénomènes seraient pris en compte et quantifiés.

Pour la configuration donnée, l'appareil mesure des densités de courant de l'ordre de 10^{-9} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui est suffisant en sachant que les valeurs qui nous intéressent sont de l'ordre de 10^{-6} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ - 10^{-3} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Pour des éprouvettes similaires, placées en conditions identiques, la dispersion de courbes de polarisation est faible (0,2 - 0,3 unités sur une échelle logarithmique avec 1 unité = 10) et elle plus grande pour les portions anodiques. La

dispersion est due à la variabilité naturelle de l'état de surface de l'acier et des propriétés de transport du béton.

6.1.8 Observations concernant l'influence électrochimique de la fissuration

Les échantillons en C nous ont permis d'étudier le comportement électrochimique de l'acier passif dans le béton. La partie cathodique des courbes ne change pas en fonction de l'état de chargement et de la fissuration du béton (voir la Figure 44). L'indépendance du courant cathodique du chargement mécanique confirme l'opinion générale selon laquelle seules les espèces chimiques en solution ont une influence sur le processus de réduction.

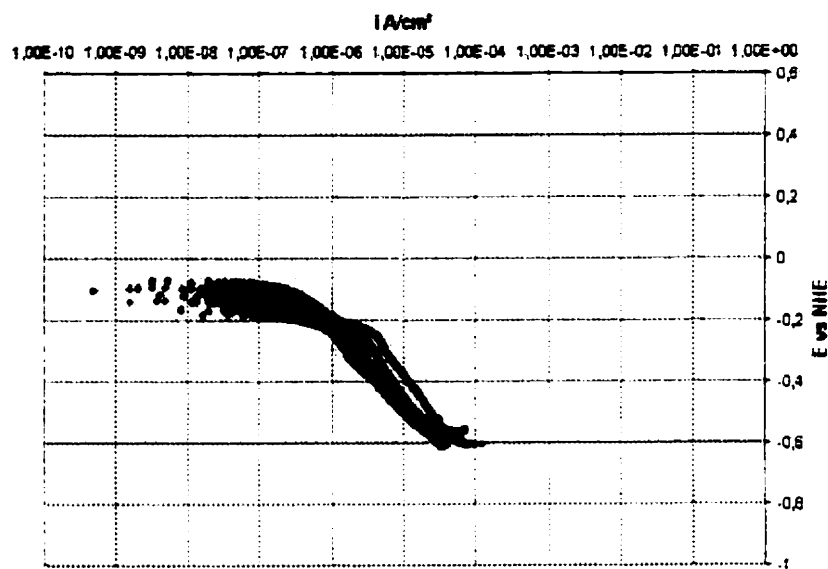


Figure 44 - Courbes E / i cathodiques de l'acier dans le béton en différents états de contrainte et de fissuration. Pas d'influence notable de la fissuration

La faible influence de la fissuration demande une analyse plus approfondie. Les mesures montrent que, dans le béton, le courant cathodique est environ 10 fois plus faible que dans la solution (voir la Figure 45) à cause de la mobilité réduite des espèces chimiques. De plus, plus l'éprouvette est fissurée, plus on s'approche de la corrosion en solution.

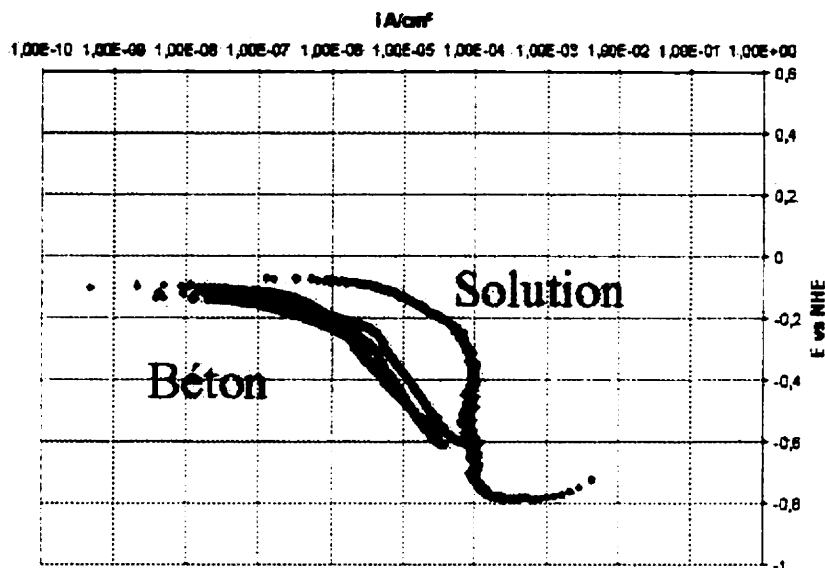


Figure 45 - Courbes E / i cathodique dans le béton et en solution équivalente. On observe la polarisation supplémentaire dans le béton et le courant limite en solution.

Les résultats de la Figure 44 démontrent que même si les fissures sont ouvertes à la surface du béton, globalement, les chemins préférentiels ainsi créés pour le transport de l'oxygène et de l'eau ne suffisent pas pour produire un effet notable. Ceci rejoint les conclusions d'autres auteurs, obtenus par d'autres types d'essais [Bazant et coll., 1987]. En plus, les essais de corrosion en environnement marin (impliquant un contrôle majoritairement cathodique) indiquent une très faible différence entre les corps d'épreuve fissurés ou non [Pepénar, 1999], ce qui confirme cette conclusion.

La partie anodique des courbes de potentiel - polarisation présente une dépendance visible de l'état de contrainte dans l'acier et de la fissuration du béton. On peut observer les caractéristiques de la corrosion sous contrainte : plus l'acier est tendu, plus grand est le courant anodique (voir la Figure 46). Cette dépendance reste faible parce que la nuance d'acier utilisée (acier noir de construction) est riche en carbone. Ce phénomène aurait été beaucoup plus marqué pour les aciers à haute résistance comme les câbles de précontrainte.

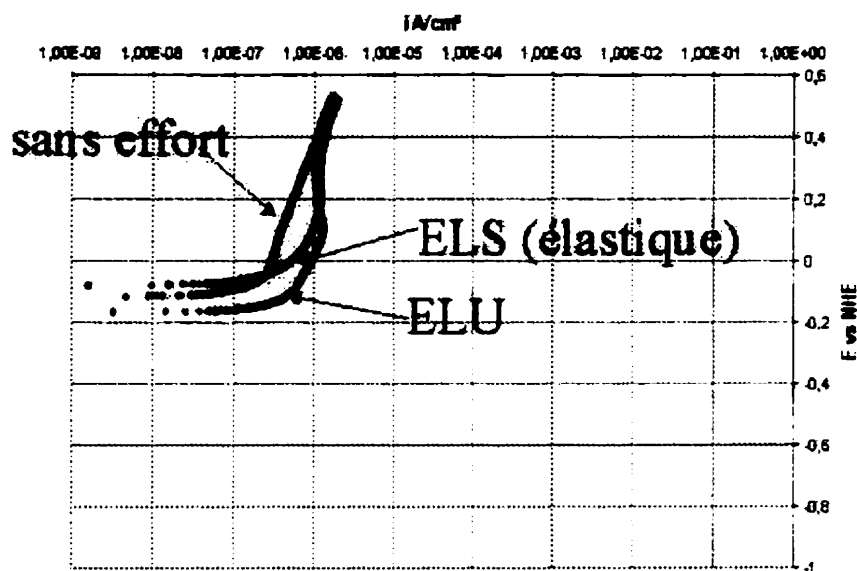


Figure 46 - L'influence de l'état de contrainte sur la courbe de polarisation anodique des aciers dans le béton.

6.1.9 Observations concernant l'influence électrochimique de la fissuration en présence des ions chlore

Les éprouvettes « en C » ont été immergés dans une solution contenant des ions chlore (35 g/l NaCl et un pH de 13,2 obtenu par l'ajout de NaOH). L'évolution dans le temps du système électrochimique a été observé en traçant, à des intervalles réguliers, les courbes potentiel – densité de courant. Pour minimiser les effets parasites de la polarisation d'électrode provoquée par l'essai, l'intervalle de temps entre deux tests successifs, sur chaque barre, a été plus grand que deux mois. Les principales observations lors du suivi sont synthétisées au Tableau 23.

Tableau 23 - Suivis des éprouvettes en C plongées dans une solution saline

Date	Zone comprimée (béton non fissuré)	Zone tendue (béton fissuré)
Avant l'immersion	$E_{\text{corr}} \approx -0,2 \text{ V}.. 0 \text{ V vs ENH}$ $i_{\text{corr}} \approx 0,08 \dots 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$E_{\text{corr}} \approx -0,2 \text{ V}.. 0 \text{ V vs ENH}$ $i_{\text{corr}} \approx 0,08 \dots 0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$
1 - 9 mois d'immersion	$E_{\text{corr}} \approx -0,2 \text{ V}.. 0 \text{ V vs ENH}$ $i_{\text{corr}} \approx 0,08 \dots 0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$E_{\text{corr}} \approx -0,4 \dots -0,2 \text{ V vs ENH}$ $i_{\text{corr}} \approx 0,1 \dots 0,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ dépôt de rouille dans le bac
après 10 mois d'immersion	$E_{\text{corr}} \approx -0,4 \dots -0,2 \text{ V vs ENH}$ $i_{\text{corr}} \approx 0,9 \dots 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$E_{\text{corr}} \approx -0,4 \dots -0,2 \text{ V vs ENH}$ $i_{\text{corr}} \approx 0,9 \dots 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

On remarque une dépassivation rapide des aciers au droit des fissures accompagnée par la chute du potentiel de corrosion. Ces observations concordent avec d'autres résultats de la documentation scientifique [François et coll., 1994]. La contribution de cette étude est d'apporter des éléments quantitatifs supplémentaires, basés sur l'analyse de l'évolution des courbes de potentiel polarisation (voir la Figure 47).

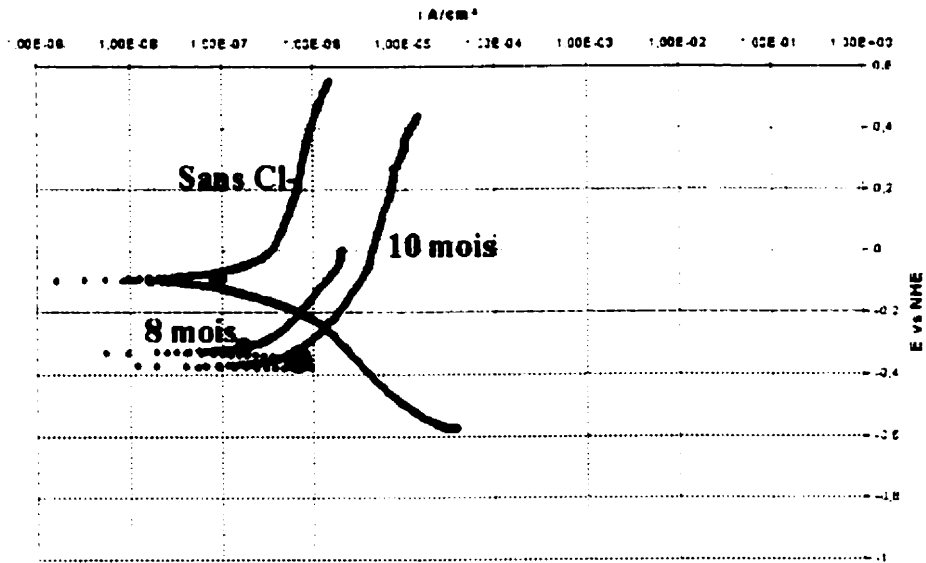


Figure 47 - L'évolution typique des courbes de potentiel polarisation d'un acier dans un béton fissuré en contact avec une solution saline

On remarque une augmentation de la cinétique de réaction anodique dans le temps. La densité de courant anodique est exprimée par rapport à l'aire **totale** de l'acier, donc l'effet de la dépassivation locale est implicitement moyenné sur toute la surface. Du point de vue numérique, l'augmentation du courant de corrosion reste faible, jusqu'à ce qu'il y ait pénétration des ions chlore par la masse de béton et dépassivation de toute la surface d'acier. Cette remarque s'appuie sur le constat qu'une augmentation importante de la cinétique de corrosion se produit simultanément dans les zones tendues (fissurées) et comprimées (non fissurées). Il est important de souligner que ce comportement a été observé sur **toutes** les barres.

L'étude de l'évolution des courbes E/i ne nous a pas permis d'observer une influence de l'état de contrainte dans l'échantillon (ELS ou ELS) sur l'électrochimie. Un tel effet, s'il existe, est moins important que l'influence d'autres phénomènes parasites (changement de l'ouverture des fissures à cause de l'autocolmatage et la relaxation et le fluage des échantillons). De même, on n'a observé aucune tendance générale d'évolution de la cinétique de réaction cathodique.

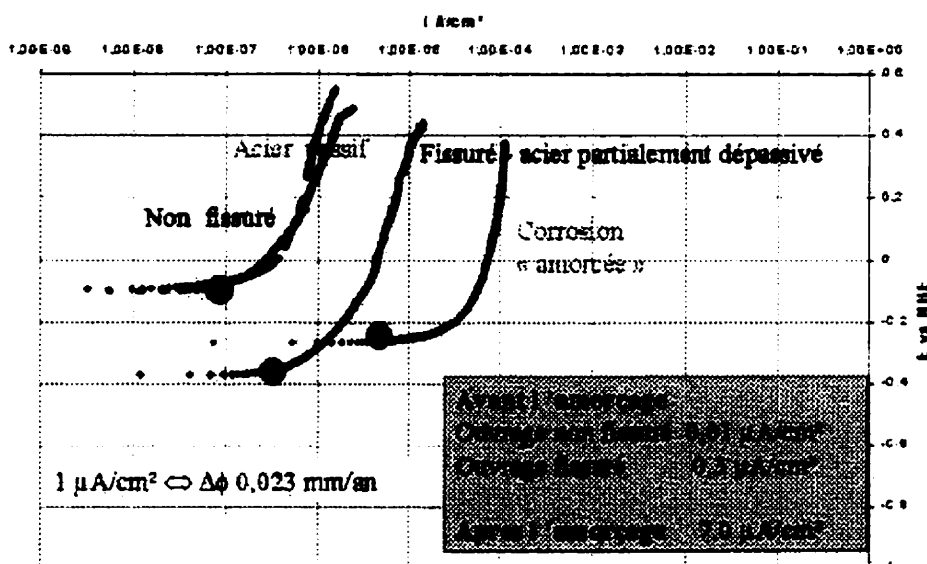


Figure 48 - Etude comparative concernant l'influence de la fissuration sur la cinétique anodique

L'étude comparative des portions anodiques des courbes E / i indique une trame générale, illustrée dans la Figure 48. Ceci nous permet de formuler quelques remarques :

- Le comportement électrochimique des aciers situés dans un béton non fissuré est identique à celui des aciers passifs jusqu'à ce qu'ils soient atteints par des agents agressifs ayant pénétré de l'extérieur à travers la masse du béton.
- La corrosion provoquée par la dépassivation locale, en pointe de fissure, est 10 à 100 fois moins rapide que la cinétique qui caractérise la corrosion en présence des ions chlore pénétrés de l'extérieur par la masse du béton (voir la Figure 48). Elle a des effets négligeables.
- La définition du moment d'amorçage de la corrosion doit se faire sur la base de la pénétration des ions chlore dans la masse du béton et non de la dépassivation en pointe de fissure⁸.
- La fissuration de service ne devrait pas poser de problèmes de durabilité.

⁸ Dans notre cas l'intervalle de temps entre ces deux moments est de l'ordre de quelques mois parce que l'enrobage est faible et le béton est poreux. Pour des ouvrages réels, la dépassivation en pointe de fissure se fait après quelques mois, mais le chlore pénètre par la masse du béton après des dizaines d'années...

- L'interprétation des mesures de potentiel est difficile voire impossible en présence des fissures. En effet, le potentiel à des valeurs électronégatives, quelle que soit la surface dépasivée, donc quelle que soit la cinétique globale de corrosion.

6.1.10 Observations concernant l'influence électrochimique de la composition de la solution des pores au voisinage de l'acier

Nous commençons par l'étude du comportement électrochimique du fer dans des solutions de NaOH et NaCl simulant la composition de la solution des pores du béton. Les essais montrent l'augmentation du courant anodique avec la concentration des ions chlore (voir la Figure 49).

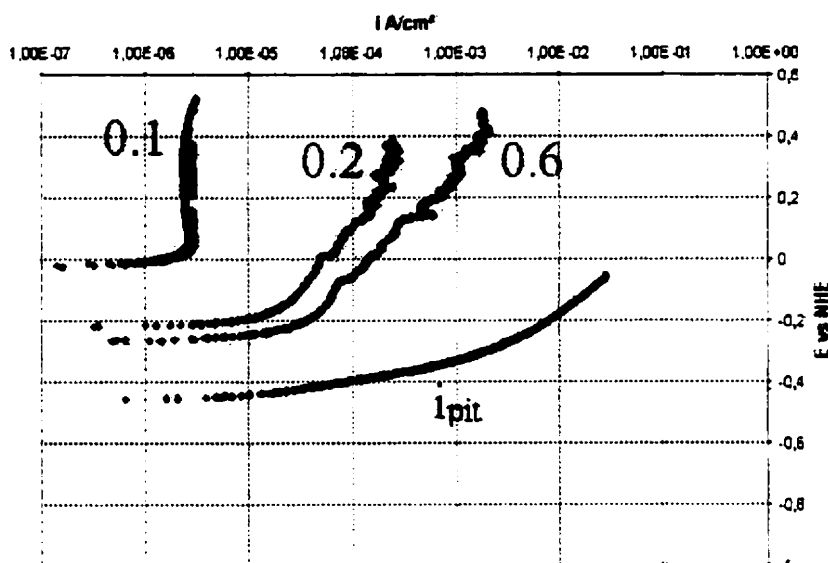


Figure 49 - Les courbes E / i de l'acier en solution avec différentes concentrations en ions Cl⁻.

Les sites anodiques sont vite recouverts par les produits de corrosion, ce qui les rend détectables. On remarque que la surface anodique est relativement faible, même pour des potentiels très élevés. Par contre, la surface anodique augmente avec l'augmentation de la concentration des ions chlore. On a également tracé la courbe de polarisation de l'acier dans une solution contenant 3 % de NaCl qui, selon la documentation [Marsh, Taylor 1988], est représentative de la vitesse de corrosion au fond d'une piqûre. Si cette supposition est correcte, les résultats montrent que le courant anodique global est de 10^2 à 10^4 plus faible que le courant

dans une piqûre, ce qui signifie que la surface anodique est de cent à dix mille fois plus petite que la surface de l'échantillon.

Dans la Figure 50, nous remarquons la présence d'un courant cathodique limite qui nous indique que les phénomènes cathodiques de l'acier en solution de NaOH et NaCl sont contrôlés par le transport dans la double couche. Le courant cathodique atteint une valeur maximale qui correspond à la vitesse de transfert maximale de l'oxygène par la double couche. L'indépendance du courant cathodique du potentiel se conserve jusqu'à des potentiels très négatifs où le dégagement de l'hydrogène devient possible (Figure 50).

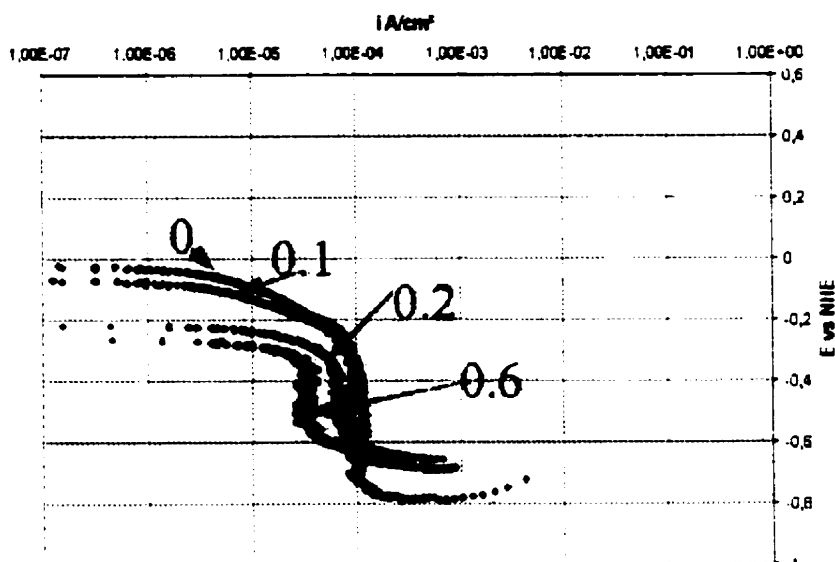


Figure 50 - Courbes E / i cathodiques des aciers en solution en fonction de différentes molarités des ions chlore.

On remarque une faible diminution du courant limite si la concentration des ions chlore augmente. Ceci est en apparence contradiction avec notre affirmation selon laquelle le chlore n'a pas d'influence directe sur les processus cathodiques. À notre avis, le phénomène observé peut être le résultat de deux types d'effets indirects :

- la solubilité de l'oxygène diminue avec l'augmentation de la concentration en chlorures, donc la quantité d'oxygène en solution diminue, ce qui implique une diminution du transport, dans la double couche et le ralentissement des processus cathodiques ;

- plus il y a de chlore dans la solution, plus il a tendance à s'adsorber sur la surface de l'acier, ce qui réduit la surface disponible pour les réactions cathodiques (pollution de l'électrode).

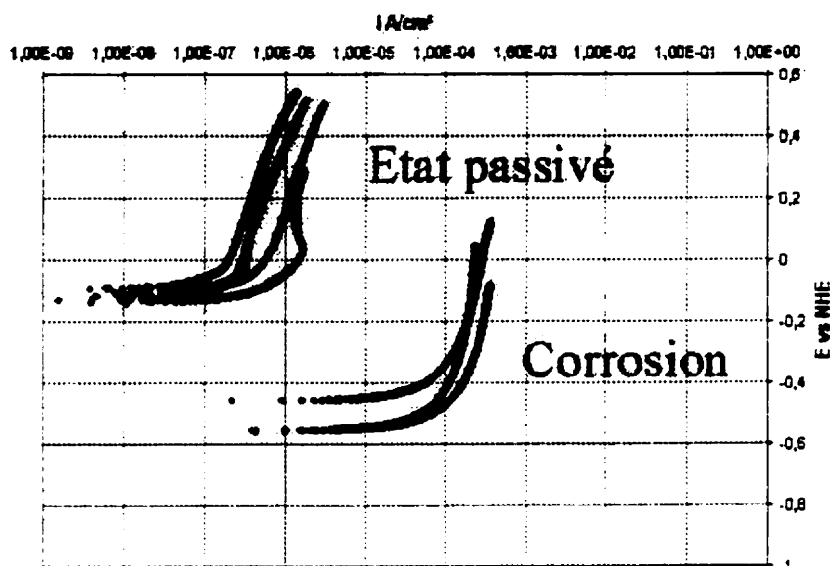


Figure 51 - Courbes E / i des aciers dans le béton en état passivé et en état corrodé (à la suite des essais de corrosion migration).

Les courbes de polarisation ont aussi été tracées pour les éprouvettes du béton armé soumises préalablement à la migration des chlorures (Figure 51). Les résultats sont très différents du comportement classique de l'acier dans un béton où la pénétration des chlorures se fait naturellement. Dans les essais de migration – corrosion, l'état de corrosion est avancé (seulement quelques semaines après le test de migration). Les diagrammes de spectroscopie par impédance indiquent la présence des nombreux produits de corrosion **dans la masse du béton** (Figure 52). Ceci confirme les observations visuelles de la migration des ions fer dans le béton sous l'effet du champ électrique appliqué lors d'un essai de migration.

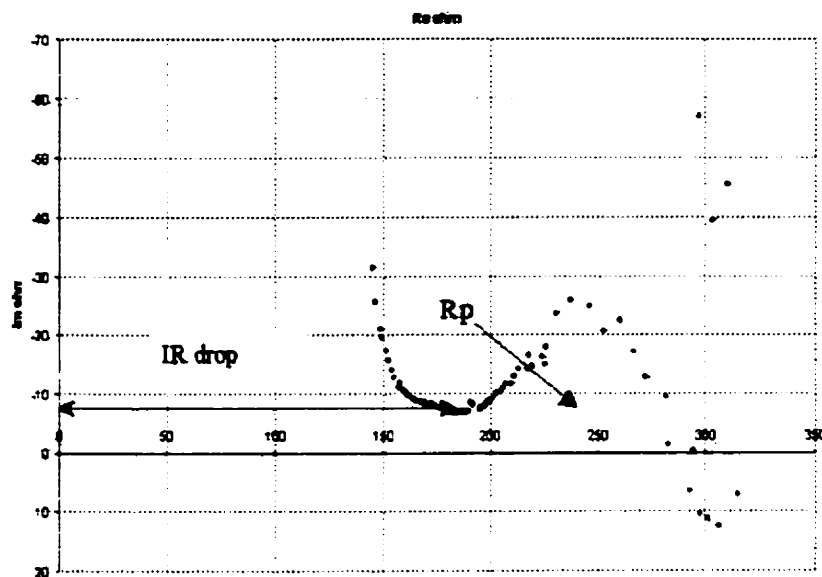


Figure 52 - Spectroscopie par impédance d'une éprouvette soumise à l'essai de « corrosion – migration ». La chute ohmique important indique la présence des produits de corrosion dans le béton. L'absence du « 3^{ème} cercle » indique l'absence des oxydes à l'interface acier solution

Le courant anodique est très grand (plus grand que dans une solution équivalente) et la stabilité des courbes de potentiel indique qu'il n'y a plus de formation de piqûres (donc la corrosion est déjà généralisée).

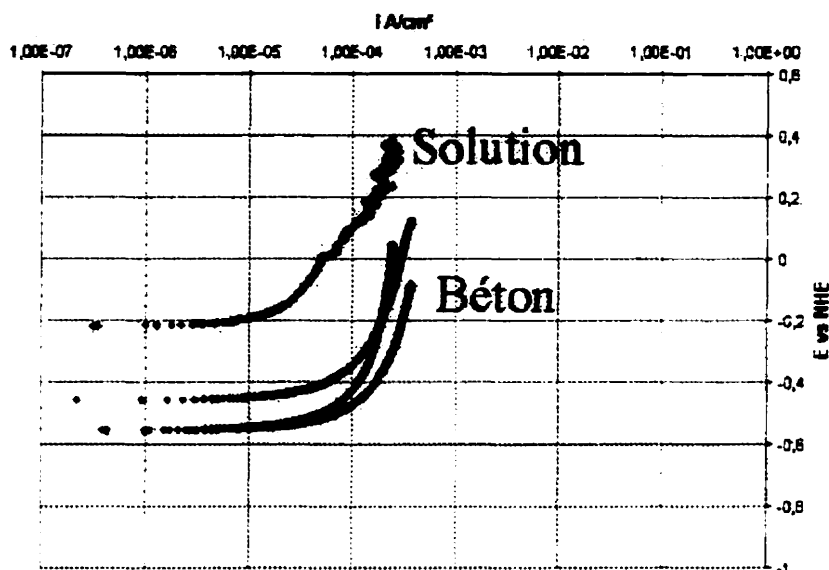


Figure 53 - Courbes de E / i des aciers en état dépassivé par les ions Cl^- (0,2 M) en solution et résultant des essais de corrosion migration. La disparition des produits de corrosion a accéléré la cinétique anodique

Les valeurs du courant anodique sont proches (mais inférieures) à la corrosion du fer en solution de 3 % NaCl (représentative pour la corrosion sans déposition des produits de corrosion). Ces observations nous indiquent que pendant l'essai de migration, le déplacement des ions fer sous le champ électrique a dépolarisé la surface de l'acier, ce qui a permis au processus de corrosion de se développer à une très grande vitesse.

Dans le cas de la corrosion naturelle, où une partie des produits de corrosion reste au voisinage de la surface anodique, les valeurs du courant anodique sont beaucoup plus faibles. En conclusion, **la polarisation due aux produits de corrosion** est très importante, même si l'acier est dans un état dépassivé.

L'augmentation du courant anodique dans les essais de « migration - corrosion » a déplacé le potentiel de corrosion vers des valeurs très électronégatives (- 0,7 mV vs EH), proches du potentiel de dégagement de l'hydrogène (Figure 54). Ceci a rendu difficile l'observation de la partie cathodique de la courbe de polarisation. Du point de vue numérique, les courants cathodiques enregistrés sont relativement proches du comportement de l'acier en état passif

dans le béton, ce qui est en accord avec l'hypothèse de l'indépendance de la cinétique de la réaction cathodique vis-à-vis de la teneur en ions chlore.

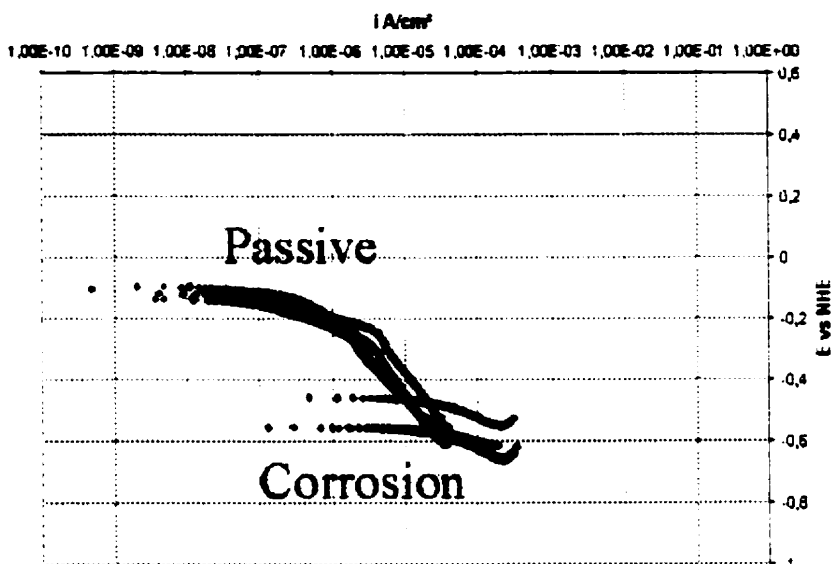


Figure 54 - Courbes E / i cathodiques de l'acier dans le béton en état passivé et dépassivé par les ions chlore

Globalement, on constate que les essais de « migration - corrosion » sont plus sévères que la corrosion naturelle par rapport aux processus anodiques, sans modifier de manière notable les processus cathodiques. Du point de vue expérimental, l'intérêt de la technique est de pouvoir mettre en évidence le rôle des produits de corrosion. À terme, ce procédé pourrait servir pour qualifier, d'une manière très conservatrice, les solutions de protection contre la corrosion (inhibiteurs passivants, revêtements,, etc.).

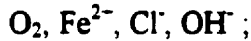
6.2 Modélisation de la cinétique de corrosion

Dans ce paragraphe, nous proposons un modèle basé sur la théorie des réactions continues appliquée à la corrosion des aciers dans le béton. Le modèle quantifie l'interdépendance entre les conditions de réaction (concentrations des espèces chimiques aux sites de réaction), les caractéristiques électrochimiques de l'interface acier - électrolyte et la cinétique de corrosion. Les applications envisagées sont l'implantation dans des codes de calcul pour exprimer le

terme source (ou puits) qui sont liés aux réactions électrochimiques et l'interprétation d'une manière plus précise des résultats expérimentaux en prenant en compte la polarisation liée à la présence du béton et des produits de corrosion.

Le modèle utilise les entrées suivantes :

- la concentration dans l'électrolyte à la surface de l'acier des espèces chimiques suivantes :



- les paramètres électrocinétiques de la réaction anodique et cathodique.

A partir de ces données, on reconstruit les courbes de polarisation et ensuite on évalue :

- la distribution des zones anodiques et cathodiques ;
- le potentiel de corrosion ;
- le courant de corrosion.

Il faut noter que les entrées sont variables dans le temps et que leur évolution est fortement couplée avec la corrosion. L'aspect dynamique du problème doit donc être considéré en utilisant ce modèle en combinaison avec un code de calcul capable d'estimer l'évolution dans le temps de la composition de la solution des pores au voisinage de l'acier. Le modèle de corrosion proposé s'applique à chaque pas de temps.

• La réaction cathodique

On considère la réaction cathodique suivante :



Cette réaction se déroule en plusieurs étapes (il existe des produits intermédiaires). Normalement, la démarche qui suit devrait être effectuée pour l'étape intermédiaire la plus lente (« rate determining step »). Nous allons poursuivre en considérant la réaction globale, car les étapes intermédiaires ne sont pas connues. Nous prendrons la précaution de vérifier la validité des calculs en faisant des comparaisons avec les données expérimentales.

Le potentiel d'équilibre de cette équation est estimé à l'aide de l'équation de Nernst :

$$E_{\text{eq_cathode}} = 0.4 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{c_{\text{OH}^-}^2}{c_{\text{O}_2}^{0.5}}\right) \quad \text{Eq. 120}$$

Selon la loi d'action de masses, la cinétique de la réaction, dans le sens indiqué, augmente proportionnellement avec l'augmentation de la quantité des réactants et la diminution de la quantité des produits de réaction. Cette dépendance a été confirmée expérimentalement uniquement pour le O₂. Ainsi, seul ce produit a été considéré. En ce qui concerne les ions OH, leur présence a été prise en compte d'une manière implicite en choisissant la formulation de l'équation cathodique pour les solutions basiques. L'influence directe de la molarité des OH sur la cinétique cathodique a été négligée parce qu'expérimentalement, nous avons constaté l'effet inverse (une très légère augmentation de la vitesse si le pH monte de 11 à 13). Il est donc évident que les OH ne participent pas à l'étape intermédiaire déterminante pour la réaction globale.

Selon l'équation de Butler-Volmer, en prenant en compte la molarité de l'oxygène dans la solution, la courbe de polarisation cathodique $I_c = f(E)$ est décrite par :

$$I_c = A_c \cdot c_{O_2} \cdot k_c \cdot \left[-\exp\left(\frac{-2\alpha_c F}{RT} (E - E_{eq_cathode})\right) + \exp\left(\frac{2\alpha_c F}{RT} (E - E_{eq_cathode})\right) \right] \quad \text{Eq. 121}$$

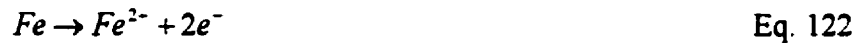
Les termes k_c et α_c sont des paramètres expérimentaux obtenus à partir des courbes expérimentales de polarisation. Leur identification suppose la connaissance de la molarité de l'oxygène au voisinage de l'acier, ce qui est possible pour un acier immergé dans une solution saturée en oxygène.

Notons qu'à chaque pas de temps, il faut suivre la quantité d'oxygène disponible en faisant le bilan entre la consommation due à la corrosion et le transport par la double couche et le béton. Si les phénomènes de transport sont lents, la corrosion va diminuer la quantité d'oxygène à la surface de l'acier, ce qui va réduire en conséquence le courant cathodique (polarisation de concentration). Evidemment, une limite supérieure pour la vitesse de corrosion est donnée par le flux maximal d'oxygène dans le béton et dans la double couche. Dans ce cas, le courant cathodique ne dépend plus du potentiel et le modèle peut être simplifié à des approches suggérées par d'autres auteurs [Schiessl, Raupach, 1997], [Bazant, 1979].

La surface cathodique A_c est une variable du modèle et sera estimée par la suite.

La réaction anodique

La réaction électrochimique considérée sera toujours :



Le potentiel d'équilibre est défini par l'équation de Nernst :

$$E_{eq_anode} = -0.44 + \frac{RT}{2F} \cdot \ln(c_{Fe^{2+}}) \quad \text{Eq. 123}$$

L'étude expérimentale a montré l'importance des produits de corrosion sur la cinétique de réaction anodique. Dans un premier temps, pour l'analyse cinétique, nous allons considérer comme produit de corrosion seulement les ions Fe^{2+} , en négligeant les oxydations supplémentaires, la précipitation et l'hydratation des produits. Ceci est une hypothèse forte, mais elle pourra être révisée lorsque plus de données seront disponibles sur le mécanisme de réaction.

Dans notre modèle, la cinétique anodique de l'acier est estimée sur la base des paramètres cinétiques expérimentaux identifiés pour chaque cas d'intérêt.

Corrosion en l'absence des chlorures

Sur une courbe de polarisation anodique d'un acier dans une solution équivalente à la solution des pores du béton, on remarque deux régions :

- Pour les valeurs plus négatives du potentiel, la densité de courant est proportionnelle (en échelle logarithmique) avec le potentiel. La cinétique de type Butler - Volmer est applicable.

- A partir d'une certaine valeur, le courant n'augmente plus avec l'augmentation du potentiel. On attend alors une valeur qui correspond à la densité du courant de passivation.

$$i_a = Aa \cdot \frac{1}{c_{Fe^{2+}}} \cdot k_a \cdot \left[-\exp\left(\frac{-2\alpha_a F}{RT} (E - E_{eq_anode})\right) + \exp\left(\frac{2\alpha_a F}{RT} (E - E_{eq_anode})\right) \right] \quad \text{si } E \leq E_{passivation}$$

$$I_a = Aa \cdot i_{a\,passivation} \quad \text{si } E > E_{passivation}$$

Eq. 124

Le même type de comportement est observable dans un béton, à la différence près que les courants sont de trois à six fois plus faibles. Nous expliquons ceci par le fait que la surface de la barre réellement en contact avec l'électrolyte est diminuée par la présence du béton, donc la densité du courant apparente (calculée par rapport à la surface totale de la barre) change. Les valeurs numériques des résultats expérimentaux sont en concordance avec l'équation suivante que nous proposons :

$$i_{\text{a béton}} = i_{\text{a solution}} \cdot \text{porosité} \quad \text{Eq. 125}$$

Lors de l'application du modèle, il faut suivre l'évolution de la concentration en ions Fe^{2+} (leur quantité augmente à cause de la corrosion et diminue par le transport). La présence du béton va ralentir leur diffusion, ce qui va induire une polarisation supplémentaire (le courant anodique va diminuer).

Le modèle reste applicable si le pH de la solution change (lixiviation, carbonatation), mais les paramètres électrocinétiques α_a , k_a , $i_{\text{passivation}}$ doivent être réévaluées à partir des données expérimentales.

En l'absence d'oxygène ou dans tout autre état dépassivé, l'identification de k_a et α_a se fait dans une solution dosée à 3 % en NaCl pour empêcher toute déposition de produit de corrosion sur la surface de l'éprouvette.

La corrosion par piqûres en présence des ions chlore

Les ions chlore agissent comme un catalyseur en détruisant localement la couche de passivation sans que leur concentration soit affectée par le processus de corrosion. Par contre, dans un béton, la concentration des ions chlore varie dans le temps à cause du transport dans la solution de pores. Idéalement, on devrait tracer les courbes de polarisation pour toutes les compositions possibles de la solution des pores.

On propose ici une méthode pour évaluer ces courbes. On considère que les ions chlore dépassivent l'acier par endroits et que, dans une région dépassivée, la corrosion se poursuit comme dans une solution à 3 % en NaCl (la vitesse de corrosion d'un acier totalement dépassivé). La condition nécessaire pour dépassiver l'acier est que la concentration locale des ions chlore dépasse une valeur critique. On s'intéresse ici à la concentration à la zone anodique, cette valeur étant plus grande que la concentration des ions chlore en solution suite à l'adsorption préférentielle des ions en surface de l'acier.

La concentration critique pour l'amorçage est définie selon les diagrammes d'équilibre de Fe - Cl - H₂O.

$$Cl_{\text{crit}} = 10^{-5.41+0.1775 \cdot \text{pH} - e^{(1-E)}} \quad (\text{molCl}^- / \text{l solution}) \quad \text{Eq. 126}$$

L'équation précédente est applicable dans le domaine où les piqûres sont thermodynamiquement probables i.e. pour le domaine de Fe_2O_3 . Cette condition s'écrit de la manière suivante :

$$E > 0,221 - 0,0591pH \text{ et } pH > 4 \quad \text{Eq. 127}$$

Dans le cas où l'acier ne se trouve pas dans ce domaine, sa surface est dépassivée et la corrosion est alors généralisée.

Du point de vue numérique (Tableau 24), on remarque que pour les valeurs courantes de potentiel et de pH dans un béton, la quantité des ions chlore nécessaire pour l'amorçage est relativement grande par rapport aux observations expérimentales.

Tableau 24 - Concentrations critiques des ions chlore selon les diagrammes d'équilibre thermodynamique (selon Eq. 126)

Situation considérée	E vs ENH	pH	Cl _{crit} (mol/l) au site de réaction anodique
Béton en environnement oxygène (cycles d'humidité - séchage)	-0,1 V	13,2	0,86
Béton en environnement pauvre en oxygène (complètement immergé)	-0,5 V	13,2	25,98
Béton légèrement décalcifié	-0,1 V	12,4	0,62
Béton carbonaté	-0,1 V	8,5	0,12

La densité apparente de courant anodique (le courant total divisé par l'aire de l'éprouvette) est alors proportionnelle à la probabilité que la concentration des ions chlore adsorbés sur la surface de l'acier soit plus grande que la valeur critique :

$$i_{a\ Cl} = P([Cl] > [Cl]_{critique}) \cdot i_{a\ 3\%NaCl} \quad \text{Eq. 128}$$

La relation entre la concentration des ions chlore en solution et la distribution statistique de la quantité des ions adsorbés sur l'acier n'est pas encore clairement établie mais devrait faire l'objet d'une étude future.

En ce qui concerne la polarisation due aux produits de corrosion, on considère localement, dans chaque piqûre, la concentration des ions Fe^{2+} . Le formalisme mathématique ne change pas par rapport à la corrosion généralisée.

$$i_{a_{Cl}} = P([Cl] > [Cl]_{\text{critique}}) \cdot A_a \cdot \frac{1}{C_{\text{Fe}^{2+}}} \cdot k_{\text{pitt}} \cdot \left[-\exp\left(\frac{-2\alpha_{\text{pitt}}F}{RT} (E - E_{\text{eq_anode}})\right) + \exp\left(\frac{2\alpha_{\text{pitt}}F}{RT} (E - E_{\text{eq_anode}})\right) \right]$$

La distribution des zones anodiques et cathodiques. Le potentiel et le courant de corrosion

Les courbes de polarisation, mesurées ou estimées, donnent de l'information sur les densités de courants. Le système électrochimique a trois degrés de liberté supplémentaires : le potentiel de corrosion, la surface anodique et cathodique. Nous considérons que les valeurs de ces trois variables doivent être telles pour que les conditions suivantes soient respectées :

- la conservation de la charge : au potentiel de corrosion, le courant total anodique ($I_a = i_a A_a$) est égal au courant total cathodique ($I_c = i_c A_c$) ;
- la somme de la surface anodique et cathodique est constante (la surface de l'échantillon) ;
- le rapport entre la zone anodique et cathodique est tel que le courant de corrosion est maximum.

Il est évident que dans la modélisation, la chute ohmique de potentiel n'a pas été prise en compte. Ceci est correct du point de vue mathématique, car les courbes de polarisation qui sont utilisées ont été corrigées pour le IR drop.

Dans le cas général, la corrosion est un problème d'optimisation avec contraintes. Pour certains cas particuliers, le modèle se simplifie et on retrouve les relations classiques de l'électrochimie (Tableau 25). Si les densités de courants anodiques et cathodiques sont du même ordre de grandeur et si la surface du métal est exposée uniformément, la condition pour que le courant de corrosion soit maximum est que la surface anodique soit égale à la surface cathodique et donc que le potentiel de corrosion soit à l'intersection des courbes de

polarisation (exprimé en densités de courants). C'est le cas de la corrosion généralisée et on retrouve le diagramme de Evans.

Si la cinétique anodique est très grande par rapport à la réaction cathodique, la majorité de la surface devient cathodique et la corrosion passe sous contrôle cathodique au potentiel très électronégatif. Dans les zones anodiques, la dissolution est rapide et des piqûres se forment. La polarisation des piqûres est possible (le ralentissement de la réaction anodique à cause de l'accumulation des produits de corrosion) et alors une nouvelle piqûre est formée avec une inversion locale de zones cathodiques et anodiques. À terme, toute la surface du métal est piquée et la corrosion se généralise. Ce type de mécanisme est aussi valable si la surface du métal présente des hétérogénéités susceptibles de favoriser la corrosion (présence des chlorures, corrosion sous contrainte ou intragranulaire).

Tableau 25 - La distribution des zones anodiques et cathodiques pour quelques cas particuliers de corrosion

Type de corrosion	Distribution des zones anodiques et cathodiques	Condition pour E_{corr}	I_{corr}
Uniforme	$A_a = A_c = 0,5 A_{eprouvette}$	$I_a = I_c$	$I_a = I_c = I_{corr}$
Pitting	$A_c \approx A_{eprouvette}$; $A_a \approx 0$	$I_a = I_c$	$I_c = I_{corr}$
Macrocellules	$A_a + A_c = A_{eprouvette}$	-	$I_a = I_c = I_{corr}$
Traçage de la courbe E / I	$A_a = A_c = A_{eprouvette}$	-	$I_{mesure} = I_a - I_c$

Au droit des fissures ou de toute autre hétérogénéité du béton, des piles sont formées. Le modèle reste applicable si une évaluation en 2D est faite en considérant les vraies valeurs des paramètres du modèle en chaque point de l'acier. Du point de vue numérique, le problème est plus complexe parce que les courbes de polarisation doivent être évaluées en chaque point considéré selon ses particularités d'exposition.

- **La modélisation des essais électrochimiques**

L'interprétation de l'essai de polarisation est évidente. Si le potentiel de mesure est plus électronégatif que le potentiel correspondant au courant appliqué 0, alors toute la surface de l'échantillon est cathodique et le courant mesuré est cathodique. Si le potentiel de mesure est plus électropositif que le potentiel correspondant au courant appliqué 0, la surface anodique est égale à la surface de l'échantillon et le courant mesuré est le courant anodique.

Le modèle proposé reproduit bien les courbes de potentiel – polarisation, comme on peut le voir dans la Figure 55.

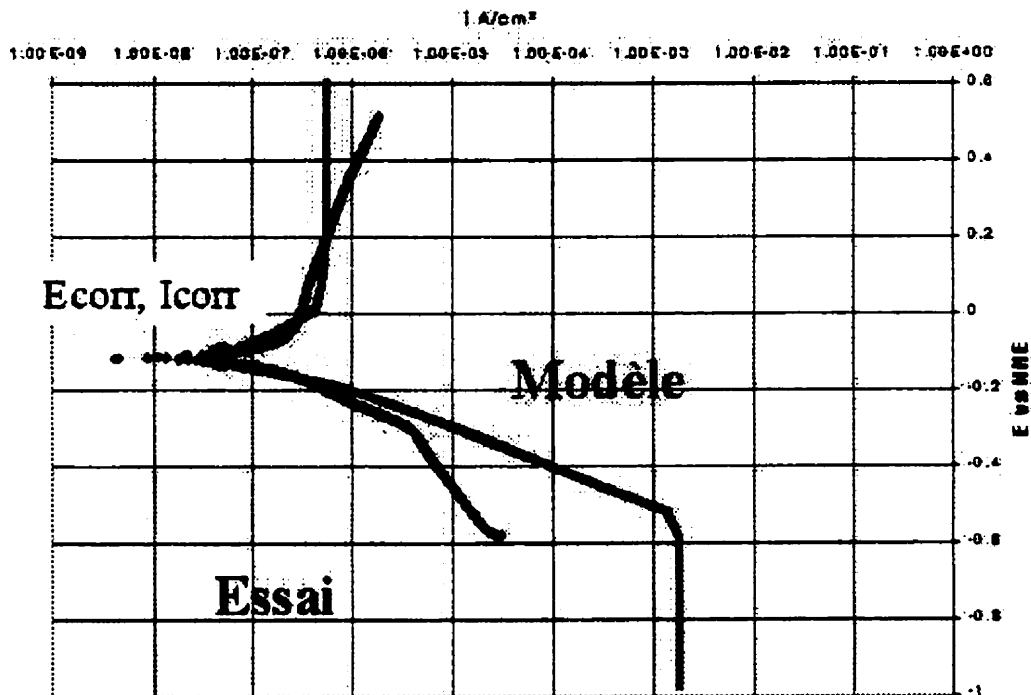


Figure 55 - La comparaison courbes E / I mesurée et prédite par le modèle de corrosion

Dans cet exemple, la courbe a été tracé pour un acier passif dans le béton. Dans la modélisation, nous avons utilisé les paramètres présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26 - Les paramètres considérés pour la modélisation de la courbe E/I d'un acier passif dans le béton

Paramètre	Valeur	Signification physique
pH	13,2	Le pH de la solution des pores du béton
k_a passive	10^{-23} A/cm ²	La densité de courant d'échange anodique
k_c	10^{-7} A/cm ²	La densité de courant d'échange cathodique
α_a passive	0,185	Le coefficient cinétique de la réaction anodique
α_c	0,205	Le coefficient cinétique de la réaction cathodique
i_a passivation	$6 \cdot 10^{-7}$ A/cm ²	La densité de courant de passivation anodique
i_c limite	$2 \cdot 10^{-3}$ A/cm ²	La densité de courant limite cathodique
CO ₂	$2,5 \cdot 10^{-7}$ mols/l	La concentration de l'oxygène dans la solution des pores
C _{Fe²⁺}	$10^{13,29 - 2 \cdot pH}$ mols/l	La concentration des ions Fe ²⁺ dans la solution des pores

L'intérêt de coupler ce modèle avec un code de transport serait de pouvoir estimer le couplage entre le courant mesuré (donc les courbes de polarisation) et la variation des concentrations des réactants et produits de corrosion lors de la mesure. Ces résultats seraient utiles pour améliorer la précision de la technique en choisissant des valeurs appropriées pour la vitesse de balayage, le temps de conditionnement, etc.

6.3 Essais et modélisation de la corrosion des aciers dans le béton – Synthèse

Le comportement électrochimique de l'acier dans le béton a été étudié en utilisant les courbes de polarisation et la spectroscopie par impédance. Les essais ont confirmé le rôle très important de la concentration des réactants et des phénomènes de transport sur la cinétique de corrosion. On a observé que la présence des produits de corrosion ralentit la corrosion, même si l'acier est en état dépassivé. Nous avons adapté la théorie électrocinétique pour le cas particulier des aciers dans le béton, en prenant en compte tous ces facteurs.

Des essais ont été conçus pour étudier l'influence de la fissuration d'origine mécanique sur la corrosion. Les résultats expérimentaux montrent que la réaction cathodique n'est pas affectée. Dans des environnements agressifs, la fissuration facilite la pénétration des agents agressifs et la dépassivation locale de l'acier. Ce phénomène est accompagné par une chute de potentiel. Par contre, du point de vue électrocinétique, l'augmentation du courant total de corrosion reste faible, voir négligeable. La surface dépassivée en fond de fissure est faible par rapport à la surface totale de l'acier. Le courant de corrosion devient important une fois que les agents agressifs (les ions chlore) ont pénétré par la masse de béton est toute la surface de la barre est dépassivée. Donc, il est raisonnable, dans le cadre d'une approche simplifiée, de négliger l'influence de la fissuration mécanique sur le courant de corrosion.

CHAPITRE VII

7. Essais et modélisation du rôle de la formation des produits de corrosion sur la fissuration du béton

La fissuration du béton par la formation des produits de corrosion est un phénomène fréquent dans l'exploitation des ouvrages. La revue de la documentation a mis en évidence quelques lacunes dans la compréhension de cette pathologie. Notre démarche consiste à étudier ce phénomène, en plusieurs étapes. Dans un premier temps, nous avons conçu une procédure d'essai accéléré représentatif pour pouvoir observer la formation des oxydes dans le béton. Les produits de corrosion ont été caractérisés par des méthodes spécifiques. Ensuite, un modèle numérique complexe nous a permis de simuler ce phénomène et d'élaborer une approche simplifiée pour la prédiction du moment d'apparition des épaufrures en fonction des conditions d'exposition de l'ouvrage.

7.1 Le principe de la méthode accéléré – La procédure ACADI (Accelerated Corrosion by Anodic Dissolution)

Cette méthode consiste à imposer une tension entre l'armature d'une éprouvette en béton armé et une contre-électrode en Ti-Ru, placée à l'extérieur du mortier. L'armature travaille dans la région de potentiel anodique pour accélérer la formation des produits de corrosion. L'ensemble est plongé dans une solution électrolytique dont la composition est proche de la solution des pores du béton et qui contient, également, des ions agressifs (50 g/l NaCl + NaOH, pH = 13).

L'originalité relative de la méthode consiste à piloter les essais en fonction de la différence de potentiel entre l'anode et une électrode de calomel saturé placée dans la solution⁹.

⁹ Les essais présentés dans la documentation scientifique impose le courant anodique, le potentiel de l'électrode de l'acier n'étant pas contrôlé.

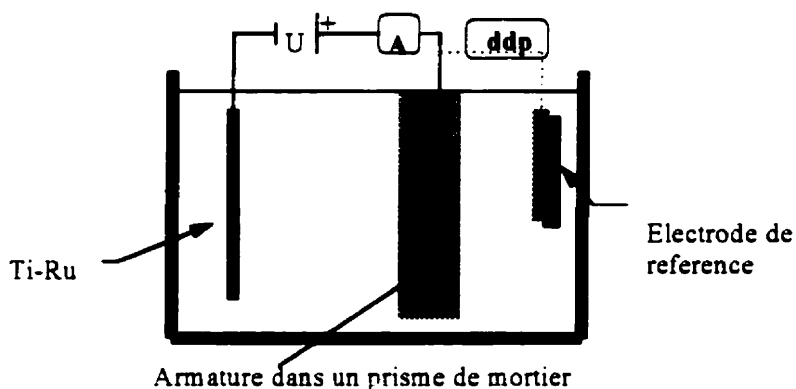


Figure 56 - La procédure ACADI – schéma de principe

Nous pouvons, ainsi, nous assurer la représentativité de l'essai en plaçant l'anode dans une région de potentiel où les réactions électrochimiques d'électrode sont identiques à celles rencontrées dans la corrosion naturelle.

L'analyse des diagrammes de Pourbaix (voir Figure 4) permet d'identifier les réactions qui sont possibles du point de vue thermodynamique dans la région de potentiel anodique. On observe que pour des valeurs de potentiels très électropositifs, l'eau n'est plus stable et l'oxygène se dégage. Cette situation n'est jamais rencontrée en pratique et est à éviter lors d'essais.

Le comportement du système électrochimique est directement observable sur la courbe de potentiel – polarisation (Figure 57). Dans la portion anodique, on remarque clairement un changement de la morphologie de la courbe qui est assez nérégulée sur un intervalle compris entre le potentiel de corrosion et 0,8 V vs ENH. Ces irrégularités sont caractéristiques pour la corrosion par piqûres. La courbe E/i devient lisse pour des valeurs de potentiel supérieures à 0,8 V vs ENH. Celles-ci nous indiquent que la formation de l'oxygène commence à ce potentiel.

Suite à cette étude, nous avons choisi le potentiel de l'essai ACADI à 0,4 V vs ENH. Cette valeur nous assure que les réactions électrochimiques sont représentatives de la corrosion naturelle (il n'y a pas de dégagement de l'oxygène à l'anode) et que la cinétique de dissolution anodique est accélérée par un facteur 10 environ. Lors du déroulement de l'essai nous avons

suivi, en continu, le courant anodique et nous avons estimé la quantité des oxydes formés, à partir de la loi de Faraday.

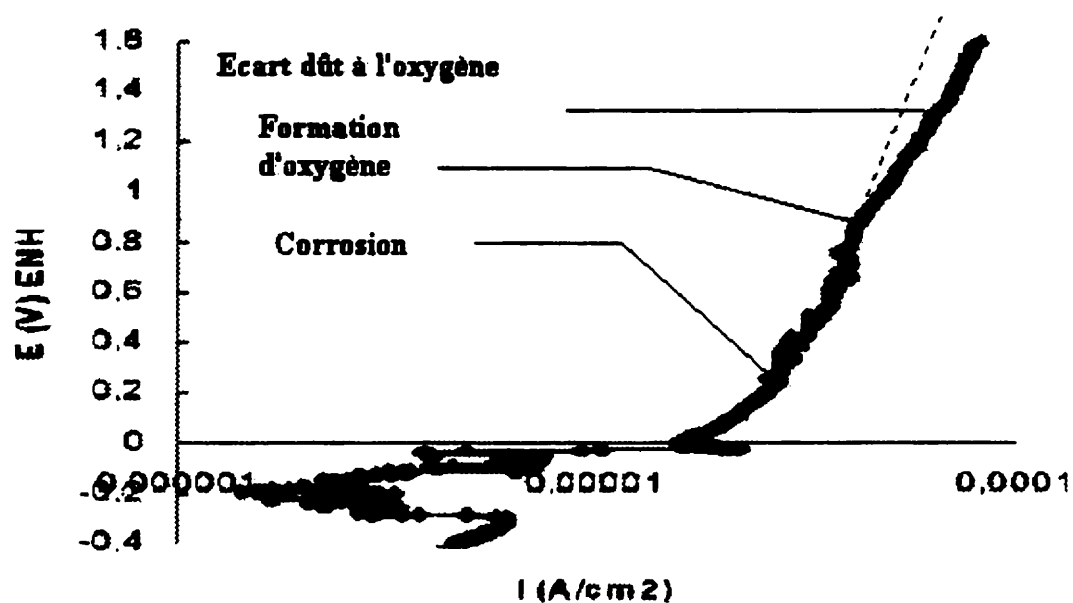


Figure 57 - La courbe potentiel – densité de courant du système électrochimique analysé (acier – béton + solution saline). On observe le potentiel de dégagement de l'oxygène à 0,8 V vs ENH, environ.

7.2 Description du montage expérimental

Comme le montre la Figure 58, les éprouvettes ont été des prismes en mortier (160×40×40mm) dans lesquels nous avons positionné des rondes lisses en acier noir (10 mm diamètre), comme dans la Figure 58

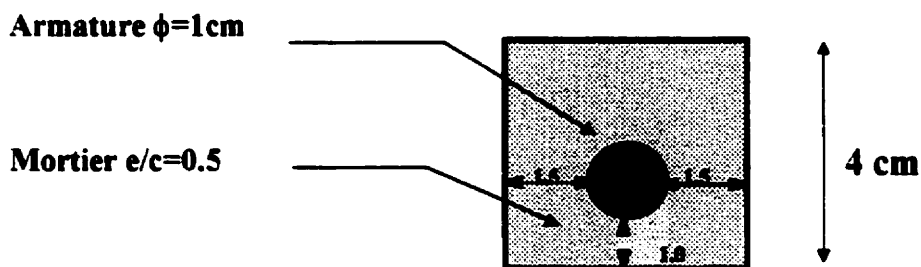


Figure 58 - Vue en coupe de l'éprouvette

Les caractéristiques du mortier sont présentées au Tableau 27. L'ajout de CaCl_2 a assuré la présence des ions chlore au voisinage des aciers depuis le début de l'essai.

Tableau 27 - La composition du mortier (e/c 0,5)

Eau	298,19kg/m ³
Ciment Portland CEM1	596,37kg/m ³
Sable	1350,00kg/m ³
%CaCl ₂	5% kg CaCl ₂ /kg ciment

La connexion avec l'armature placée dans le mortier est réalisée par un fil électrique en acier. La connexion a été protégée par une résine époxy et le conducteur a été isolé par des gaines en plastique thermorétractible pour éviter toute interférence électrochimique lors de l'essai.

Les quatre surfaces latérales des éprouvettes ont été instrumentées avec des jauges de déformation afin de suivre les effets mécaniques de la formation des oxydes (Figure 59).

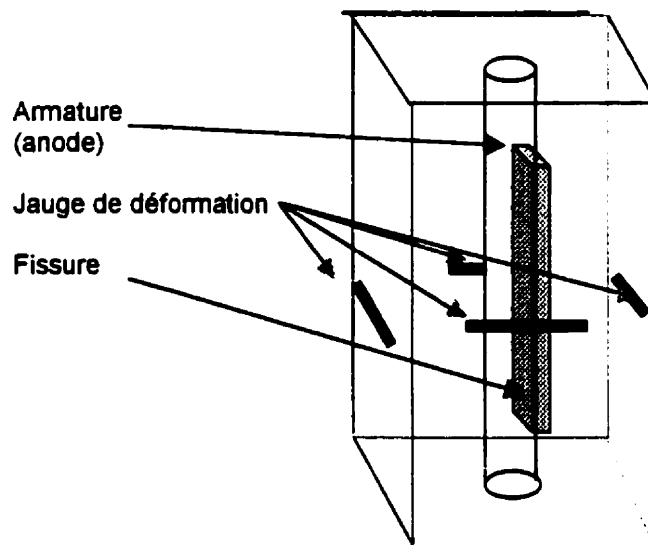


Figure 59 - Instrumentation avec des jauges de déformation des prismes

Le suivi de la dégradation a été complété par un montage d'acquisition acoustique permettant la détection du moment d'amorçage de la fissuration à l'intérieur du béton.

7.3 Observations lors de l'essai

Les essais se sont déroulés dans le laboratoire de Matériaux Cimentaires de la direction R&D de EDF pendant une semaine environ. Les principales caractéristiques de l'essai sont résumées au Tableau 28.

Tableau 28 - Les caractéristiques de l'essai ACADI

Durée :	3 jours environ
Corps d'épreuve :	Prisme en mortier 40 x 40 x 160 mm + armature en acier
Solution électrolytique :	H ₂ O + 50 g/l NaCl + NaOH (pH 13) + O ₂ (barbotage)
Potentiel imposé :	0,4 V vs ENH
Température de la pièce :	20 °C
Acquisition dans le temps :	<ul style="list-style-type: none"> - courant anodique - déplacement de jauges - émissions acoustiques

Au cours de l'expérience on note un dégagement gazeux à la cathode qui correspond à la formation de H₂ par électrolyse de l'eau. Cette réaction n'a aucune influence sur la réaction anodique.

Après 8 à 10 heures d'essais, on remarque l'apparition d'une fissure sur la face où l'enrobage est le plus réduit (10 mm). Vue de face, la fissure est le long l'armature. En coupe le plan de la fissure est perpendiculaire à la barre et à la face où l'enrobage est minimum. La longueur de la fissure correspond à la zone non protégée de la barre, ce qui indique que la corrosion est uniforme sur toute la zone anodique.

Ensuite l'ouverture de cette fissure augmente. Dans la fissure on observe la présence des produits verts qui virent immédiatement au brun à l'extérieur de l'éprouvette. Il peut s'agir de la rouille verte [Raharinaivo, 1998] ou des ions ferreux (Fe²⁺).

L'évolution de la densité du courant anodique de dissolution lors de l'essai est illustrée dans la Figure 60.

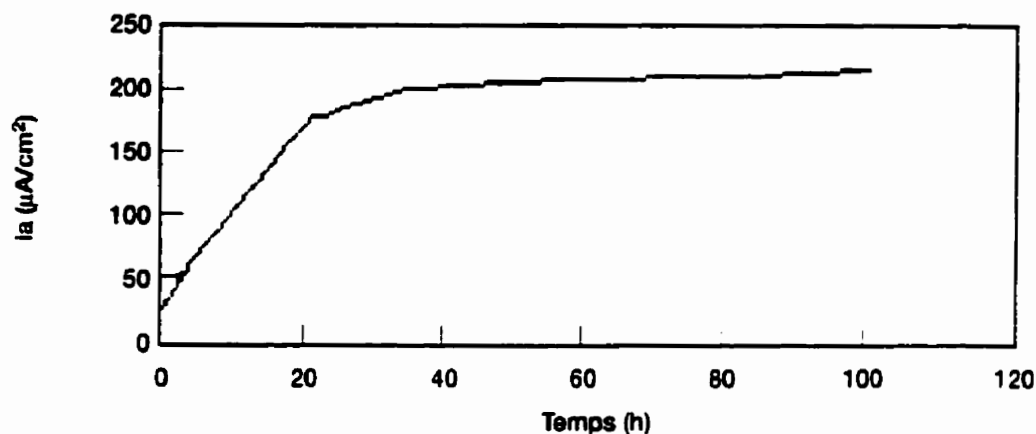


Figure 60 - L'évolution dans le temps de la densité du courant anodique de dissolution lors de l'essai ACADI

Dans la Figure 61, nous présentons un résultat typique de la déformation des jauges ($\mu\text{m}/\text{m}$) en fonction de temps (minutes). Nous distinguons deux phases :

- dans un premier temps, l'éprouvette se déforme peu ;
- dans une seconde phase, les jauges indiquent des déformations linéaires de toutes les faces.

Les déplacements sont plus grands sur la face fissurée (jauge 4).

La transition entre les deux phases, à environ 8 h = 480 minutes, est liée à la fissuration. Les résultats du suivi de l'émission acoustique confirment cette observation. Dans la Figure 18, nous avons présenté les résultats de l'émission acoustique produit par la fissuration du mortier. On remarque un léger amorçage de l'émission vers 5 h 30 (19800 s). Le signal est soutenu à partir de 11h (39600 s) et présente un léger ralentissement vers 16 h (57600 s).

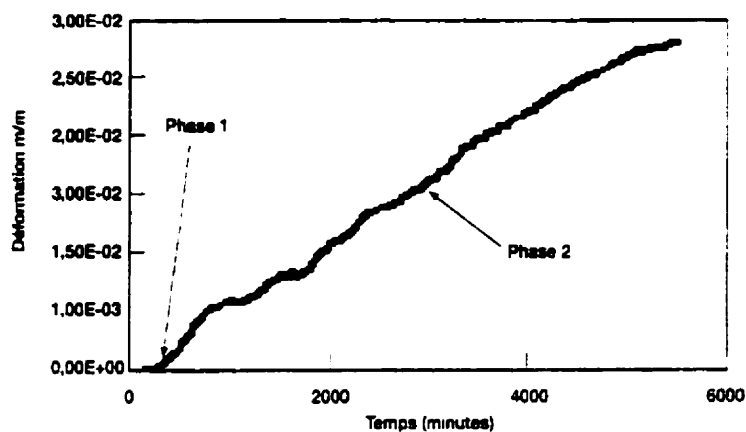


Figure 61 - La déformation des jauges dans le temps lors de l'essai ACADI.

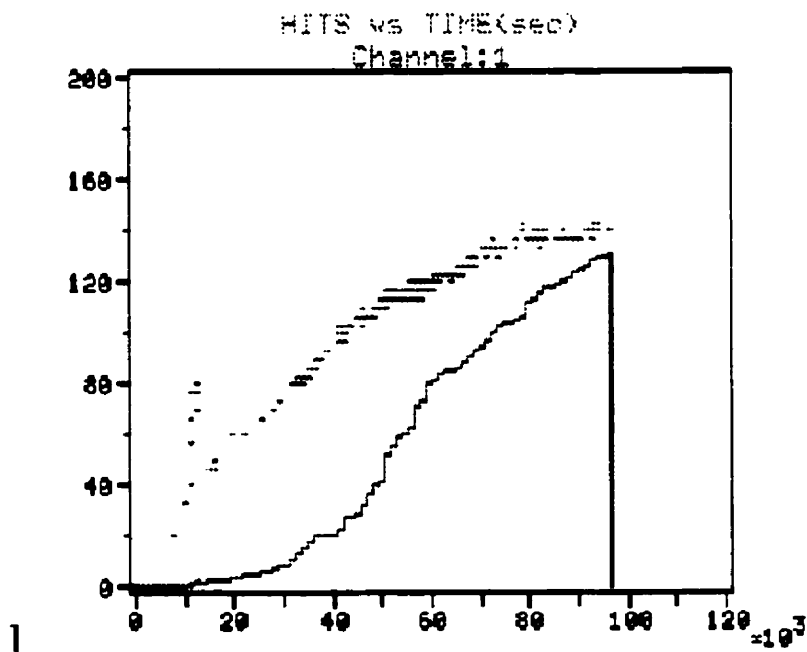


Figure 62 - Le résultat du suivi de l'émission acoustique dans l'essai ACADI. (En pointillé, le signal brut, avec trait continu – le signal filtré pour éliminer l'effet des facteurs parasites comme le bouillage, le dégagement d'hydrogène à cathode, etc.)

7.4 La caractérisation des oxydes

7.4.1 La caractérisation physique

Les oxydes formés lors de l'essai ACADI ont été caractérisés par la diffraction des rayons X avec une source Co K α 1,7889 Å. Les produits de corrosion ont été prélevés sur la barre immédiatement après l'essai et conservés sous vide jusqu'au moment de l'analyse. Le spectre expérimental (voir la Figure 63) a été interprété à l'aide des fiches informatisées JCPDS.

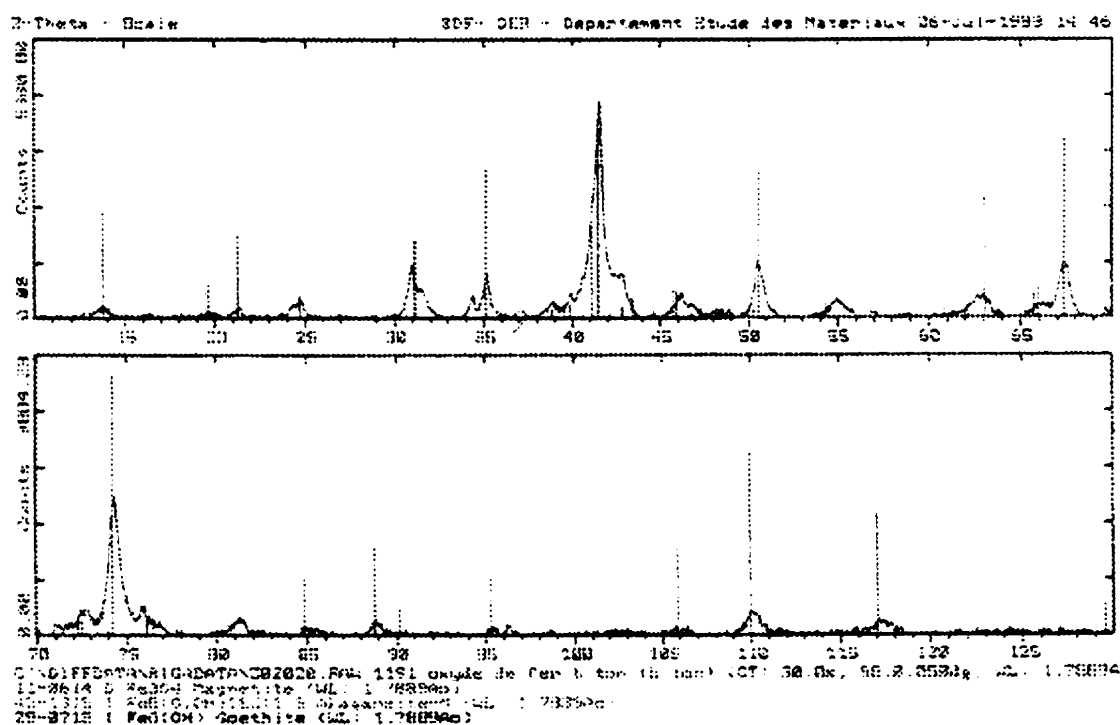


Figure 63 - La diffractométrie par rayons X des produits de corrosion de la procédure ACADI. Les principaux oxydes sont la goéthite, l'akaganéite et la magnétite.

Les principaux produits sont la goéthite $\alpha\text{Fe}(\text{OOH})$, l'akaganéite $\beta\text{Fe}(\text{OOH})$ et la magnétite Fe_3O_4 . Selon la revue de la documentation, on retrouve les mêmes type d'oxydes lors de la corrosion naturelle. Ce constat confirme, une fois de plus, la représentativité de la procédure ACADI.

7.4.2 La caractérisation mécanique

L'étude de la documentation scientifique a mis en évidence des lacunes importantes en ce qui concerne la connaissance des caractéristiques mécaniques des oxydes. Ces informations sont essentielles pour la modélisation des effets mécaniques reliés à la formation des oxydes.

Les produits de corrosion sont composés d'un empilement de cristaux qui sont individuellement très durs. Nous avons caractérisé le comportement des produits corrosion en utilisant le test de rayure (Figure 64).

Tableau 29 - Les résultats comparatifs des essais du test de rayure

Force verticale V	Coefficient de frottement $\mu=H/V$	
	Acier nu	Acier + oxydes
25 N	0,30 +/- 0,03	0,30 +/- 0,03
50 N	0,41 +/- 0,03	0,39 +/- 0,02

Dans le Tableau 29, on présente les coefficients de frottement mesurés sur une barre nue

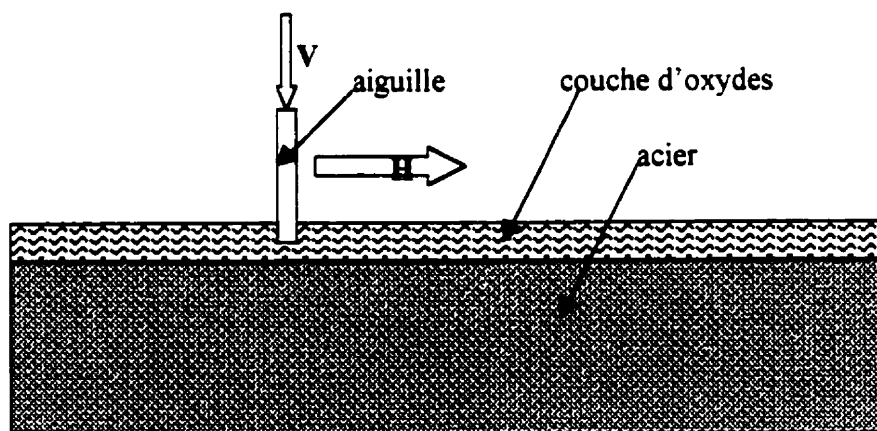


Figure 64 - Le test de rayure (schéma de principe)

(témoin) et sur une barre recouverte d'oxydes, pour deux taux de chargement vertical. Les valeurs identiques du coefficient de frottement, avec et sans oxydes, nous indiquent que la force horizontale mesurée correspond au frottement direct aiguille - acier. Les produits de corrosion se décolent facilement lors de l'essai (quelle que soit la charge verticale). Nous

avons confirmé ces remarques par des observations au microscope optique de la trace de la rayure (Figure 65).

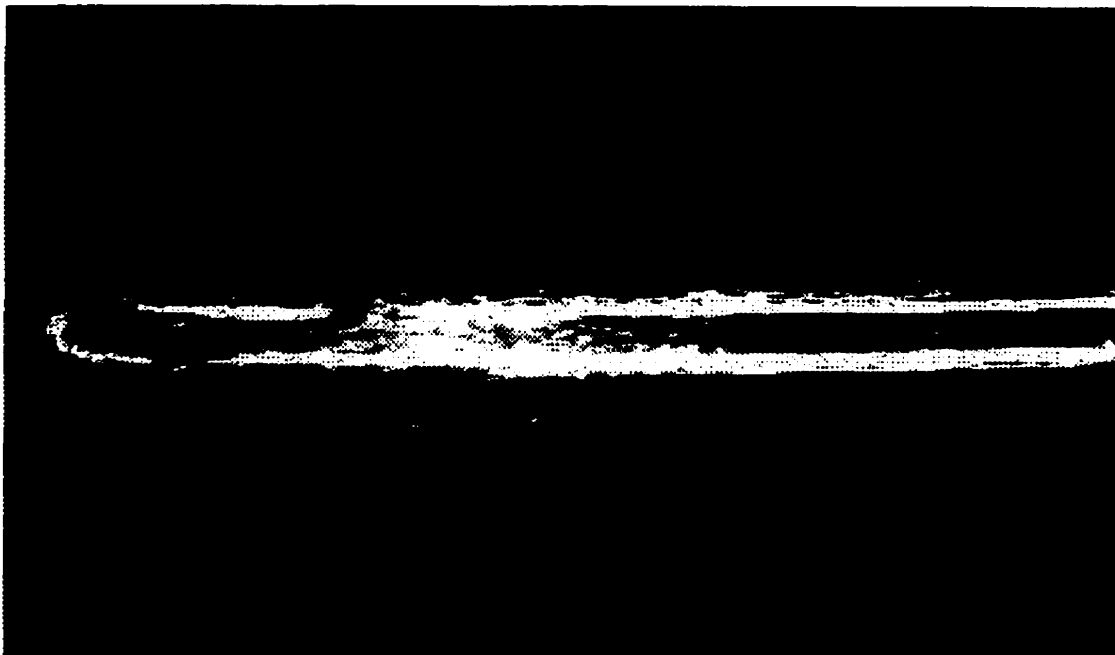


Figure 65 - Vue au microscope optique de la trace résultant d'un test de rayure. Les produits de corrosion ont été grattés par l'aiguille.

La conclusion de notre étude est que le comportement mécanique des produits de corrosion des aciers dans le béton est similaire aux matériaux granulaires non-cohésifs (les sables).

7.5 Caractérisation de la distribution des oxydes autour de l'acier.

La distribution des produits de corrosion a été caractérisée par des observations au microscope électronique à balayage et par la cartographie par microsonde. Dans la Figure 66, on voit l'aspect caractéristique de la zone d'interface pâte - armature. On remarque que l'épaisseur de cette zone varie de 20 à 60 μm . La zone d'interface est remplie des produits de corrosion.

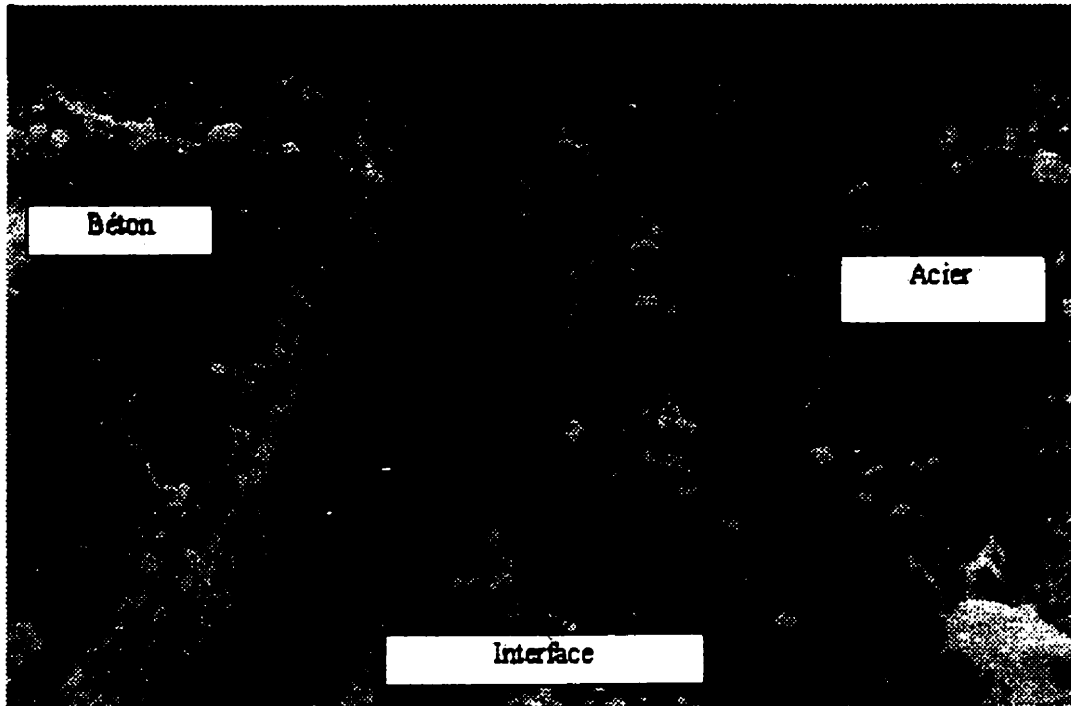


Figure 66 - Vue au MEB de la zone d'interface pâte – acier. L'épaisseur varie de 20 à 60 μm

La présence des oxydes a été identifiée par des analyses à la microsonde (cartographie élémentaire). Les produits de corrosion sont reconnaissables par leur contenu élevé en fer (Figure 67) et en oxygène (Figure 68).

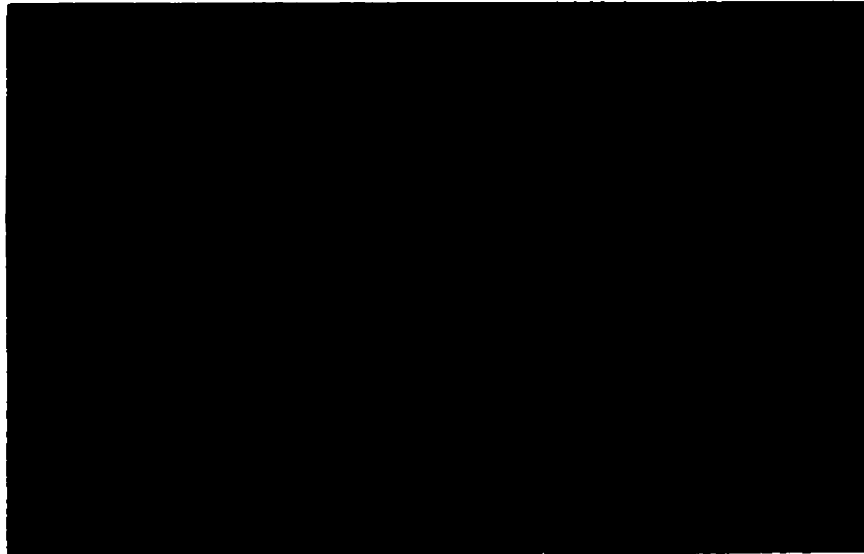


Figure 67 - La cartographie par microsonde de la teneur en **fer** (noir – teneur minimale)

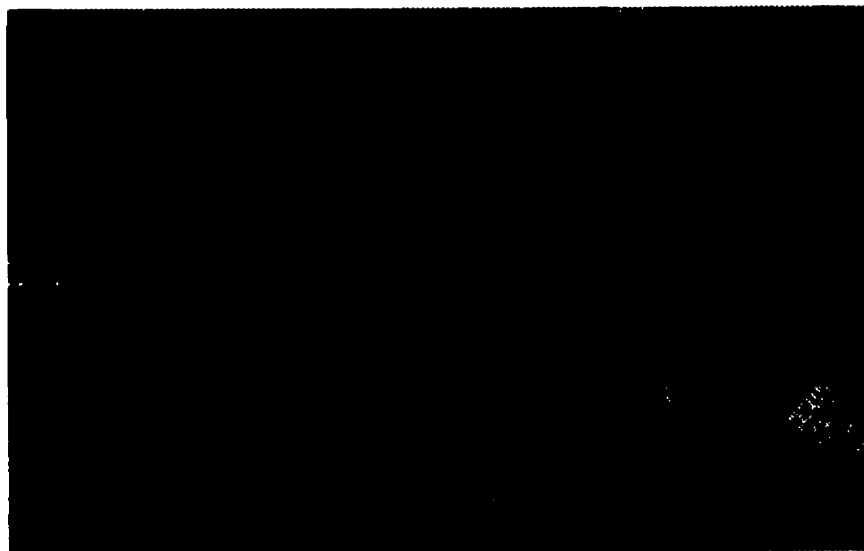


Figure 68 - La cartographie par microsonde de la teneur en **oxygène** (noir – teneur minimale)
 Sur les figures précédentes, on remarque que les oxydes remplissent les zones d'interface pâte – acier.

Nous avons également tracé la cartographie de la teneur en ions chlore dans l'échantillon (Figure 69). Cette mesure confirme bien que le chlore est présent à l'interface acier – béton. L'analyse par diffraction des rayons X n'a pas révélé la présence des produits cristallins contenant des ions chlore. Ce résultat confirme l'hypothèse retenue lors de la modélisation de la corrosion qui consiste à considérer que le chlore ne participe pas au bilan massique des équations électrochimiques.

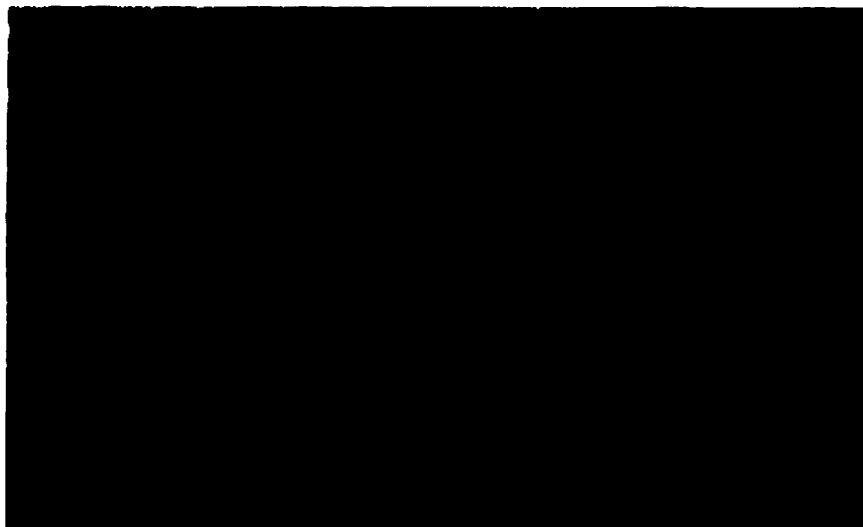


Figure 69 - La cartographie par microsonde de la teneur en ions **chlore** (noir – teneur minimale)

Une situation particulière est remarquée au droit des fissures (Figure 70, Figure 71).



Figure 70 - La cartographie par microsonde de la teneur en **oxygène** au droit d'une fissure le long de la barre, provoquée par la croissance des produits de corrosion (noir – teneur minimale)



Figure 71 - La cartographie par microsonde de la teneur en fer au droit d'une fissure le long de la barre, provoquée par la croissance des produits de corrosion (noir – teneur minimale)

On remarque que l'interface est très dégradée et que l'acier est dissout d'une manière plus forte qu'ailleurs. Notre conclusion est qu'une fois la fissure formée, il y a une redistribution de la zone anodique et que la corrosion se poursuit avec prépondérance en pointe de fissure. Ce phénomène s'explique parce que l'oxygène et les produits de corrosion doivent transiter facilement par la fissure. Nous avons vu dans au paragraphe 6.1.10 que la réaction anodique est accélérée si la concentration en oxydes à l'interface diminue. L'état de surface de l'acier au voisinage de la fissure (Figure 71) et en contact avec le béton (Figure 67) nous indique que, dans l'essai ACADI, la dissolution anodique se produit d'une manière uniforme sur toute la surface avant la formation de la fissure et d'une manière localisée sur une zone avoisinante à la pointe de la fissure, une fois que celle-là est formée.

7.6 La modélisation des effets mécaniques de la formation des produits de corrosion

L'objectif de ces travaux est de prédire l'état du béton d'enrobage en fonction de l'état de corrosion des armatures. Nous sommes intéressés d'obtenir une relation simple entre la réduction de la section d'acier et l'état de fissuration de la surface. Cette relation sera ensuite intégrée dans un modèle simplifié qui estime l'évolution dans le temps de l'état de l'ouvrage. Les présents développements seront validés sur la base des résultats expérimentaux.

7.6.1 La modélisation du remplissage de l'interface acier - béton

Dans un premier temps, les produits de corrosion s'accumulent à l'interface acier – béton, sans générer de contraintes. Cette étape dure le temps nécessaire pour que le volume de la zone d'interface soit rempli en totalité par des produits de corrosion. On fait l'hypothèse que les oxydes sont incompressibles et non-cohésifs. Cette hypothèse est en accord avec nos observations expérimentales sur le comportement mécanique des oxydes.

Le temps requis pour le remplissage de l'interface est estimé selon :

$$t_r = \frac{z_{Fe2-} \cdot \rho_{Fe} \cdot F}{M_{Fe} \cdot V_{ox}} \cdot \frac{\Phi \cdot t_{int}}{i_a} \quad \text{Eq. 129}$$

- t_r – le temps de remplissage de la porosité (s)
- z_{Fe2-} - la valence du fer lors de la réaction anodique de dissolution
- ρ_{Fe} – la densité du fer (7800 kg/m³)
- V_{ox} – le volume relatif de l'oxyde par rapport au fer
- M_{Fe} – la masse atomique du fer (56 g/mol)
- F – le nombre de Faraday
- Φ - la porosité du béton
- t_{int} – l'épaisseur de la zone d'interface acier –béton (m)
- i_a – la «moyenne » de la densité du courant anodique de dissolution (A/m²)

Le modèle estime la quantité de fer dissout à partir de la densité de courant anodique mesuré (Figure 60), par la loi de Faraday. Dans nos calculs, nous allons considérer la valence du fer égale à deux parce que la revue des mécanismes de corrosion indique que le fer est bivalent lors de sa dissolution.

L'augmentation de volume des produits de corrosion dépend de l'oxyde considéré, selon le Tableau 30. La rouille est constituée d'un mélange de plusieurs oxydes. Comme les proportions de chaque type d'oxyde sont difficiles à déterminer, nous avons considéré un seul type d'oxyde – le Fe(OH)₃·H₂O selon le diagramme de Pourbaix pour un potentiel de 0,4 V vs ENH.

Tableau 30 - Les volumes relatifs d'oxydes [Tuutti, 1982] et les types d'environnement où l'on peut les rencontrer

Oxyde	Volume relatif V_{ox}/V_{Fe}	Type d'environnement
Fe_3O_4	2,2	pauvre en oxygène (immersion en solution)
$Fe(OH)_3 \cdot H_2O$, Fe_2O_3	6,4	riche en oxygène (non immergé)

Nous avons considéré une épaisseur moyenne de la zone d'interface $t_{int} = 40 \mu m$, sur la base des observations expérimentales (Figure 66). Nous avons considéré que la zone d'interface acier – mortier a la même porosité que la masse du mortier. La porosité du mortier Φ est estimé en multipliant la porosité de la pâte, selon Powers, par la fraction volumique de la pâte dans le mortier.

Avec ces données, on peut estimer le temps de remplissage de la zone d'interface par des produits de corrosion dans un essai selon la procédure ACADI. Le temps calculé, 7 heures, est compatible avec le début de la déformation des jauges (Figure 61) et l'émission acoustique (Figure 62).

Tableau 31 - Le calcul du temps de remplissage de la zone d'interface acier - béton

Paramètre	Valeur	Remarque
$z_{Fe^{2+}}$	2	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
V_{ox}	6,4	$Fe(OH)_3 \cdot H_2O$
i_a	70,06 $\mu A/cm^2$	selon la Figure 60
Φ	0,106	la porosité de la pâte 0,216, 50 % de pâte / m^3 de mortier
t_{int}	40 μm	
t_r	25420 s \approx 7 h \approx 423 minutes	

Lors de l'estimation pour des ouvrages in situ, ce modèle s'applique, mais il faut utiliser des valeurs appropriées pour la densité de courant anodique (i_a), la porosité du béton (Φ) et le volume relatif des oxydes (V_{ox}) selon le Tableau 30.

7.6.2 La modélisation de la fissuration du béton par les produits de corrosion

A partir du moment où la zone d'interface acier – béton est remplie, la formation des nouveaux oxydes conduit à la fissuration. Les produits de corrosion ont un volume plus

important que l'acier dissous, ce qui induit des contraintes de traction dans le béton. Tel que discuté dans la revue de la documentation, ce phénomène a été modélisé par plusieurs auteurs dans le cadre de la mécanique de la rupture.

Nous avons préféré baser notre analyse sur les concepts de la mécanique de l'endommagement. De par sa robustesse, cette approche nous semble plus appropriée à l'analyse des problèmes complexes, impliquant des couplages chimie – mécanique. Dans ce cadre, le comportement du béton est caractérisé par une seule variable d'état, appelée « endommagement », qui réduit le module de Young du matériau [Mazars, 1984]. Nous utilisons la valeur de l'endommagement pour caractériser l'état de fissuration de l'élément en béton.

La loi constitutive du matériau s'écrit :

$$\sigma_{ij} = (1 - d)\Lambda_{ijkl}\varepsilon_{kl} \quad \text{Eq. 130}$$

σ_{ij} et ε_{ij} sont les tenseurs 3D de contrainte et de déformation. Λ_{ijkl} est la matrice de rigidité initiale et d est la variable d'endommagement, dont la valeur varie entre 1, pour le matériau sain, et 0 à la rupture. Expérimentalement, l'endommagement est déterminé à partir d'essais simples de traction et compression. Pour des simulation tridimensionnelles, il est calculé pour une déformation équivalente :

$$\tilde{\varepsilon} = \sqrt{\sum_{i=1}^3 \langle \varepsilon_i \rangle^2} \quad \text{Eq. 131}$$

où ε_i sont les déformations principales et $\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\varepsilon_i + |\varepsilon_i|}{2}$.

Pour éviter les problèmes de convergence, si l'écroutissement de la loi de comportement est négative, nous avons utilisé la méthode de calcul non local de Pijaudier-Cabot et Bazant [1987].

Le modèle mécanique est amélioré en introduisant une longueur interne proportionnelle à la taille des non-homogénéités dans le matériau. Dans chaque point de l'espace, la déformation équivalente est moyennée sur un volume représentatif V_r .

$$\bar{\varepsilon}(x) = \frac{1}{V_r(x)} \int_{\Omega} \psi(x-s) \tilde{\varepsilon}(s) ds \quad \text{Eq. 132}$$

$\tilde{\varepsilon}(x)$ - la déformation équivalente non locale ;

Ω - le volume de la structure ;

$\Psi(x-s)$ - la fonction de pondération ;

$$\psi(x-s) = \exp\left(-\frac{4\|x-s\|^2}{l_c^2}\right) \quad \text{Eq. 133}$$

l_c - la longueur interne (3 fois la taille du plus gros granulat)

$V_r(x)$ - le volume représentatif autour du point x

$$V_r(x) = \int_{\Omega} \psi(x-s) ds \quad \text{Eq. 134}$$

La déformation équivalente non locale $\tilde{\varepsilon}(x)$ contrôle l'accroissement de l'endommagement selon :

$$F(\bar{\varepsilon}) = \bar{\varepsilon} - \kappa$$

si $F(\bar{\varepsilon}) = 0$ et $\dot{F}(\bar{\varepsilon}) = 0$

$$\text{alors } \begin{cases} d = h(\kappa) \\ \kappa = \bar{\varepsilon} \end{cases} \text{ au cas ou } \dot{d} \geq 0 \quad \text{Eq. 135}$$

$$\text{sinon } \begin{cases} \dot{d} = 0 \\ \dot{\kappa} = 0 \end{cases}$$

La formation des oxydes à l'anode est simulée en imposant une expansion de l'interface acier béton. Cette interface est représentée à son périmètre avec des éléments linéaires élastiques articulés (bielles).

En supposant une réduction uniforme de la section d'acier (comme dans la Figure 72a) et sur l'hypothèse que les produits de corrosion sont incompressibles (cf. 7.3), la valeur de l'expansion est déterminée sur la base de l'équation suivante :

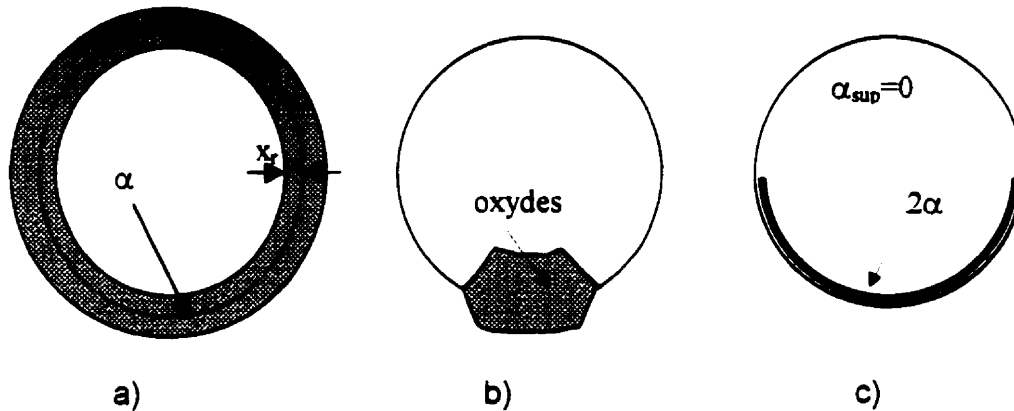
$$V^t = V^{t-\Delta t} + V_{\text{produit_corr}}^{\Delta t} - V_{\text{acier_dissout}}^{\Delta t} \quad \text{Eq. 136}$$

V^t - le volume total (acier + oxydes) au moment t ;

$V_{\text{produit_corr}}$ - le volume des produits de corrosion formés dans l'intervalle de temps Δt ;

$$V_{\text{produit_corr}}^{\Delta t} = \frac{M_{Fe} \cdot V_{\alpha} \cdot \Delta t \cdot i_a}{z_{Fe^{2+}} \cdot \rho_{Fe} \cdot F} \cdot A_a \quad \text{Eq. 137}$$

$V_{\text{acier_dissout}}$ - le volume de l'acier dissout dans l'intervalle de temps Δt ;
 A_a - la surface anodique considérée.



- a - formation uniforme des produits de corrosion sur toute la circonférence de la barre
 b - formation préférentielle en pointe de fissure, observée lors de l'essai ACADI
 c - modélisation numérique de la formation préférentielle

Figure 72 - Représentation schématique de la formation d'oxydes

Si la réduction de rayon x_r est faible par rapport au rayon de la barre, on obtient :

$$R^t = R^{t-1} + x_r (V_{\alpha} - 1) \quad \text{Eq. 138}$$

R^t - le rayon de la barre au moment t

x_r - la réduction moyenne du rayon de la barre déterminée sur la base de la densité de courant anodique

$$x_r = \frac{M_{Fe}}{z_{Fe^{2+}} \cdot \rho_{Fe} \cdot F} \int_{t-1}^t i_a dt \quad \text{Eq. 139}$$

L'augmentation du rayon apparent de l'armature provoquée par formation des produits de corrosion est représentée par un allongement correspondant de l'interface, $\Delta l = 2\pi x_r (V_{\alpha} - 1)$.

Grâce à la similitude mathématique des phénomènes, dans les logiciels d'élément finis, il convient, de représenter cet allongement en appliquant un gradient de température fictif T_{cq} sur les barres qui modélisent l'interface armature - béton :

$$T_{eq} = \frac{2\pi\alpha_r(V_{ox} - 1)}{\alpha} \quad \text{Eq. 140}$$

T_{eq} – le gradient thermique fictif imposé pour simuler la déformation de l'interface
 α – le coefficient de dilatation fictif du matériau des éléments barre représentant l'interface acier - béton

Cette modélisation a été réalisée en utilisant le code d'éléments finis CASTEM 2000, développé par le Commissariat de l'Energie Atomique – France.

Suite aux essais ACADI (chapitre 7.1), nous avons observé une localisation (croissance préférentielle) des produits de corrosion en pointe de fissure comme dans la Figure 72 b. Ce phénomène a été pris en compte en majorant le « coefficient de dilatation fictif » du demi-cercle qui est en contact avec la fissure (le demi-cercle inférieur dans la Figure 72c) et en le supprimant pour le reste de l'interface. Ceci correspond à la redistribution de la zone anodique au voisinage de la fissure.

Des simulations ont été effectuées pour des éprouvettes utilisées dans les essais ACADI. La géométrie du problème est présentée dans la Figure 73.

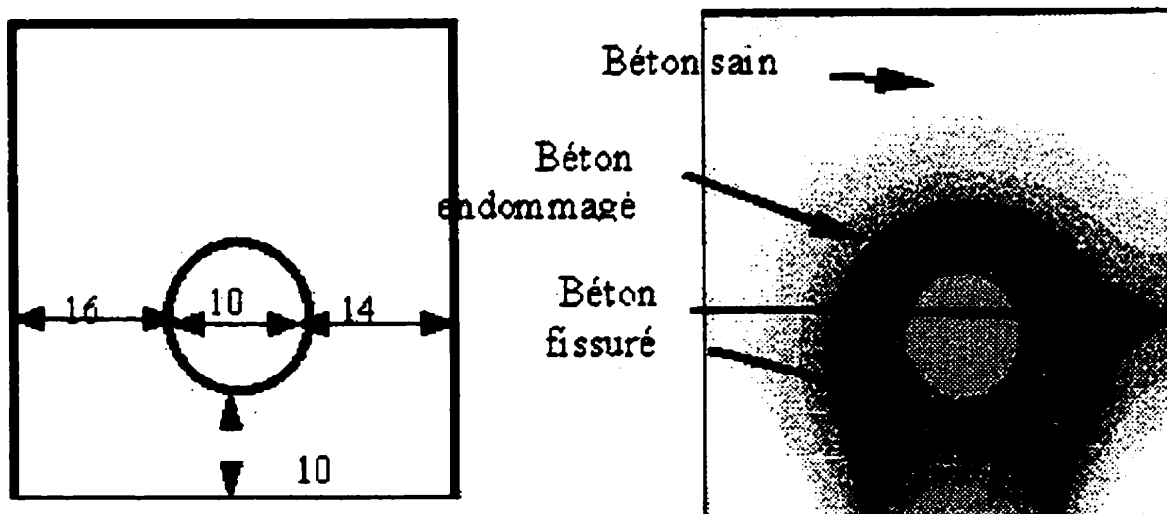


Figure 73 - La géométrie de la simulation EF et la carte d'endommagement du béton provoqué par la formation des produits de corrosion. La légère excentricité de la barre correspond à la position réelle de l'armature dans l'échantillon

Les résultats des simulations reproduisent bien la pathologie observée lors des essais (Figure 74, Figure 75).



Figure 74 - Les fissures formées le long de la barre lors de l'essai ACADI (vue générale en coupe)

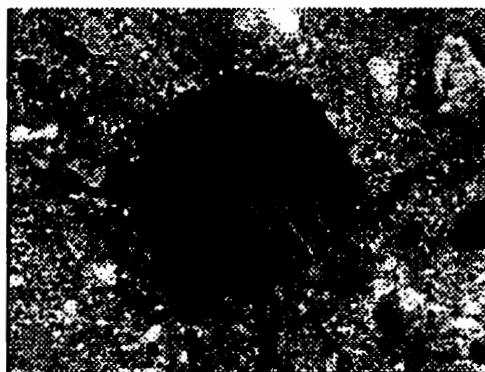


Figure 75 - Les fissures formées le long de la barre lors de l'essai ACADI (vue détaillée de la zone de contact acier - béton).

Les simulations éléments finis nous permettent de connaître l'état de contrainte et de déformation dans le béton. Pour validation, nous comparons les résultats des calculs avec les valeurs expérimentales de déformation de la jauge 4 (traversée par la fissure).

La déformation que la jauge devrait indiquer est obtenue en faisant la moyenne des déformations sur les nœuds correspondant à la position de la jauge.

$$\varepsilon_{\text{jauge}} = \frac{1}{l_{\text{jauge}}} \int_{\text{jauge}} \varepsilon_{xx} dx \quad \text{Eq. 141}$$

$\varepsilon_{\text{jauge}}$ – la déformation que la jauge devrait indiquer selon les calculs EF ($\mu\text{m}/\text{m}$)

l_{jauge} - la longueur de la jauge

ε_{xx} – la déformation dans les nœuds du maillage correspondant à la position de la jauge

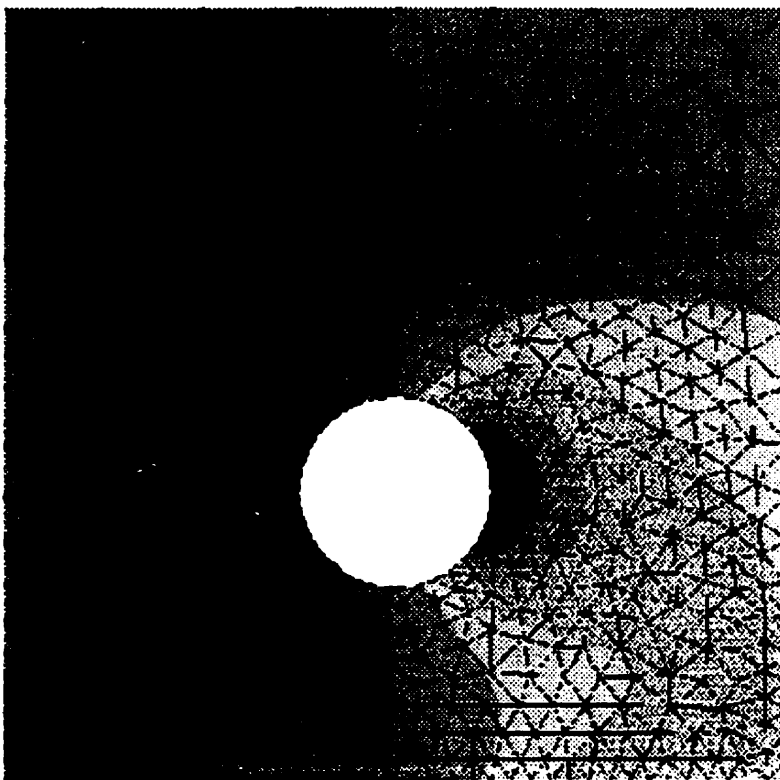


Figure 76 - Carte de déplacements selon la direction xx . Nous avons mis en évidence les nœuds correspondant à la position d'une jauge.

Les calculs ont été pilotés en réduction équivalente du rayon de l'acier (x_r), estimé, sur la base de la densité de courant anodique (Figure 60), selon Eq. 139.

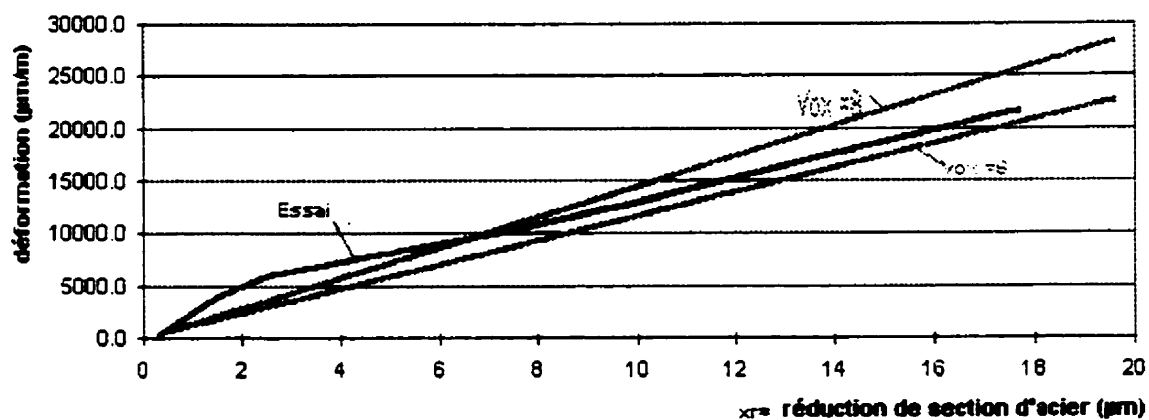


Figure 77 - La comparaison entre la déformation des jauges mesurée expérimentalement et prédite par la modélisation par éléments finis

On remarque une bonne corrélation entre les résultats de calcul et les essais. La déformation de la jauge lors de l'essai est encadrée convenablement par les deux droites résultées de la modélisation numérique avec deux volumes d'oxydes V_{ox} (6 et 8). Sur la base de la Figure 77 on conclut que la modélisation EF reproduit bien la réalité des essais ACADI.

7.6.3 Etude numérique de sensibilité sur fissuration du béton provoquée par les produits de corrosion

L'objectif de cette étude est d'identifier les principaux facteurs influençant la fissuration du béton, une fois la porosité de l'interface acier - béton étant remplie des produits de corrosion. L'analyse est basée sur le modèle numérique présenté au chapitre précédent. On a observé que la déformation de jauge est proportionnelle à la réduction équivalente x_r de la section d'acier. L'effet de certains paramètres électrochimiques comme la valence du fer et la cinétique anodique est explicitement identifiable à partir de l'équation 139. L'influence d'autres paramètres, comme la position de la barre et le type de comportement mécanique du béton, a été déterminée implicitement à partir des résultats de simulations éléments finis. La configuration de départ de l'étude est celle de l'essai ACADI. Les principaux paramètres matériaux sont résumés dans le Tableau 32 ainsi que leurs domaines de variation envisageables.

Tableau 32 - La configuration de base de l'étude de sensibilité

Paramètre	Valeur de base pour l'étude de sensibilité	Domaine de variation envisageable	Observations
Paramètres électrochimiques			
z_{Fe}	2	2 - 3	[Tuutti, 1982]
V_{ox}	6,4	2 - 8	
Paramètres géométriques			
excentricité de la barre	1 mm	0 - 2 mm	voir la Figure 73
enrobage	10 mm	9 - 11 mm	
distribution de la zone anodique	½ périmètre	0 - tout le périmètre	
Modélisation du comportement mécanique du béton			
l_c (longueur caractéristique)	5 mm	5 - 12 mm	3 fois le diamètre du plus gros granulat
comportement du béton	endommagement Mazars		

Ensuite, les calculs EF ont été refaits en remplaçant chaque fois la valeur d'un seul paramètre avec une autre donnée, située sur la limite du domaine de variation envisageable. La référence de comparaison est la déformation de la jauge située sur la face endommagée une réduction équivalente de la section d'acier de $x_r = 9,6 \mu\text{m}$. Les résultats sont présentés dans le Tableau 33.

Tableau 33 - Influence des principaux paramètres sur la déformation moyenne de la face endommagée

Paramètre dont on étudie la sensibilité	Valeur utilisée lors du calcul	Déformation de la jauge pour $x_r = 9,6 \mu\text{m}$
Paramètres électrochimiques		
z_{Fe}	3	17 $\mu\text{m/m}$
V_{ox}	2	4 $\mu\text{m/m}$
Paramètres géométriques		
excentricité de la barre	0 mm	12 $\mu\text{m/m}$
enrobage	9 mm	13 $\mu\text{m/m}$
distribution de la zone anodique	tout le périmètre	6 $\mu\text{m/m}$
Modélisation du comportement mécanique du béton		
l_c (longueur caractéristique)	12 mm	13 $\mu\text{m/m}$
comportement du béton	élastique parfait	10 $\mu\text{m/m}$
Déformation de la jauge dans la configuration de base		12 $\mu\text{m/m}$

On estime l'importance relative de chaque paramètre de la manière suivante, sur la base des résultats du Tableau 33 :

$$FI = \left| 1 - \frac{\varepsilon_p - \varepsilon}{\varepsilon} \right| \quad \text{Eq. 142}$$

ε - la déformation de la jauge dans la configuration de base (12 $\mu\text{m/m}$)

ε_p - la déformation de la jauge selon le calcul EF correspondant à la valeur modifiée du paramètre étudié

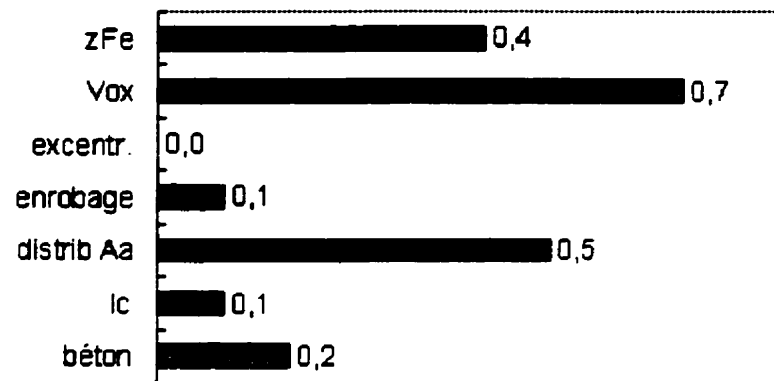


Figure 78 - L'influence relative de paramètres de modélisation sur la déformation de la face endommagée de l'éprouvette, selon les données du Tableau 33.

On remarque que les paramètres les plus importants sont de nature électrochimique (la valence de réaction du fer, le volume relatif des oxydes). D'où la nécessité de la caractérisation de l'environnement de réaction. Les simulations montrent l'importante localisation de la zone anodique au voisinage de la fissure. Peu de données sont disponibles à ce sujet et des études complémentaires sont nécessaires pour la compréhension de ce phénomène.

7.6.4 Modèle simplifié de la fissuration du béton par les produits de corrosion

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que l'environnement électrochimique à l'interface acier – solution des pores est le principal facteur qui contrôle la fissuration du béton. L'originalité du présent modèle est de pouvoir prendre en compte les caractéristiques des oxydes afin d'améliorer la qualité des prédictions. Nous allons considérer deux types d'exposition :

- **immersion permanente** - caractérisée par une faible teneur en oxygène en conséquence des potentiels électrochimiques négatifs et des produits de corrosion peu expansifs
- **immersion cyclique ou exposition atmosphérique** - où la teneur en oxygène est élevée, les potentiels plus positifs et les oxydes ont un volume caractéristique important, selon le Tableau 34.

Tableau 34 - Le volume apparent des oxydes en fonction du type d'environnement

	<i>Immersion permanente</i>	Exposition atmosphérique
Oxydes probables	Fe(OH) ₂ , Fe ₃ O ₄	Fe(OH) ₃ , Fe ₂ O ₃
V _{ox}	2 - 4	6 - 8

Le paramètre principal de notre modèle est x_r , la réduction moyenne du rayon de la barre, selon Eq. 139 et la Figure 72.¹⁰

Une fois la corrosion amorcée, le modèle considère deux étapes, comme observé lors de nos essais et décrit dans la documentation scientifique [Newhouse, Weyers, 1996] :

- Dans un premier temps l'interface acier – béton est rempli par des produits de corrosion, sans que le béton soit endommagé, selon le paragraphe 7.6.1. Ce phénomène se produit pour une réduction de section moyenne de x_r :

$$x_r = \frac{\Phi \cdot t_{\text{int}}}{V_{\text{ox}}} \quad \text{Eq. 143}$$

V_{ox} – le volume relatif de l'oxyde par rapport au fer

Φ - la porosité du béton

t_{int} – l'épaisseur de la zone d'interface acier –béton (valeur recommandée 40 μm)

- Ensuite le béton est fissuré, l'ouverture de la fissure augmentant dans le temps.

L'ouverture de la fissure (w) est estimée à partir de la déformation de la jauge (ϵ_{jauge}) en négligeant les déformations du béton tendu.

$$w = \int_{\text{jauge}} \epsilon_{\text{jauge}} dx \quad \text{Eq. 144}$$

Pour chaque configuration donnée, les calculs éléments finis nous permettent d'estimer l'ouverture de fissure en fonction de x_r , comme dans la Figure 79. Dans la pratique, l'ouverture de la fissure doit être inférieure à une valeur maximale admissible (voir, par exemple, le Tableau 35).

¹⁰ Notre choix se justifie par le fait que ce paramètre est consacré par la pratique de terrain. Il est calculé directement de la densité de courant de corrosion. On a bien démontré que la réduction de section se fait de

Tableau 35 - L'ouverture de fissure admissible selon l'Eurocode

Type de critère	w_{max}
Esthétique	0,1 mm
Durabilité	0,3 mm

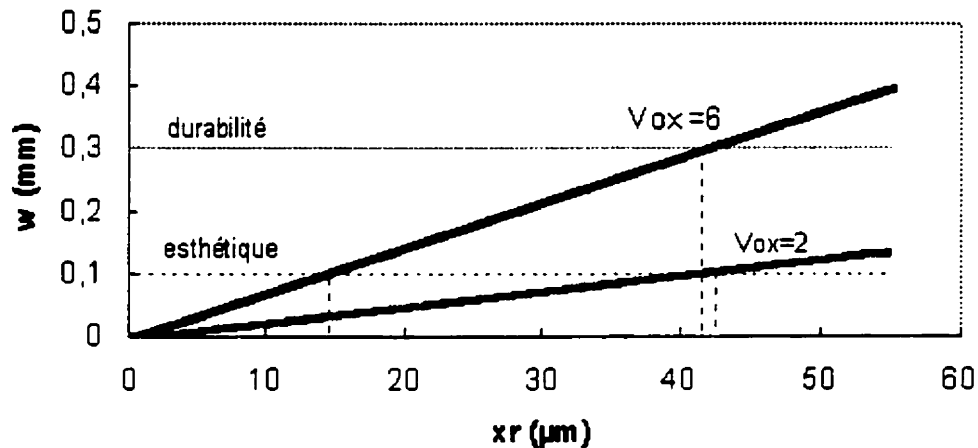


Figure 79 - La relation réduction de section d'acier – ouverture de fissure pour un béton de porosité 0,1 et un enrobage de 10 mm. Deux volumes d'oxyde sont considérés

Une application numérique du modèle proposé est présentée dans le Tableau 36.

Tableau 36 - Exemple d'application numérique

Structure	Immergée	Non immergé
Environnement	12 °C, immersion totale Mer Méditerranée	15 °C, 80 %, Mer Méditerranée
Amorçage
Icorr	0,8 ... 1,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	2...2,5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
Oxydes	$\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3
V oxydes	2 .. 4	6..8
x_r remplissage	1 μm .. 2 μm	0,5 μm .. 0,6 μm
x_r fissure 0,1 mm (critère esthétique selon Eurocode)	27 μm ..32 μm	10 μm .. 14 μm
x_r fissure 0,3 mm (critère de durabilité selon Eurocode)	84 μm – 95 μm	32 μm .. 42 μm

manière nonuniforme (Figure 72b). Formellement, le paramètre le plus pertinente serait le volume d'oxyde formé. En tout cas, les formulations mathématique sont équivalentes et les résultats identiques.

x_r fissure 0,6 mm (fissure dommageable pour l'ouvrage)	166 μm .. 190 μm	64 μm ..84 μm
Temps remplissage	3 ... 7 jours	1 jour
Fissuration (>0,6 mm)	1..2 ans (du moment d'amorçage)	3..4 mois (du moment d'amorçage)

Nous remarquons que dans le cas d'une immersion permanente, la fissuration du béton est beaucoup plus lente que pour les structures avec une exposition atmosphérique. Ce phénomène, confirmé par le retour d'expérience du terrain, remet en question la maintenance basée exclusivement sur des critères visuels.

L'une des limites du présent modèle est qu'il est basé sur l'hypothèse que tous les produits de corrosion restent à l'interface acier – béton. Or, il a été observé qu'une partie de ceux-ci se déplace par la structure poreuse ou par la fissure. Notre choix est donc conservatif en sous-estimant l'intervalle de temps du moment d'amorçage jusqu'à la fissuration.

7.7 L'effet mécanique de la formation des produits de corrosion – synthèse

L'étude met en évidence les principaux phénomènes liés à la fissuration du béton par le développement des oxydes à l'interface acier béton. Le comportement mécanique des oxydes ressemble à celui des sables (un empilement non cohésif de particules dures). Dans un premier temps la porosité de l'interface est remplie par des produits de corrosion. Dans cette phase la corrosion est uniforme sur toute la surface de la barre. Ensuite, la formation des nouveaux oxydes induit des contraintes de traction dans le béton et en conséquence, la fissuration. Il a été observé que très vite la zone anodique se localise au voisinage des fissures. Les principaux facteurs contrôlant la dégradation mécanique sont de nature électrochimique (la cinétique de la réaction anodique et le type de produits de corrosion). D'où l'importance à considérer l'environnement lors des analyses in situ et travailler au potentiel électrochimique imposé lors des essais de laboratoire.

Un modèle basé sur la mécanique de l'endommagement est proposé pour simuler la dégradation du béton par la formation d'oxydes. Les résultats de calcul sont validés par des essais en laboratoire. Sur la base des simulations, il est possible de relier la réduction de section des armatures à l'ouverture de fissure provoquée par les produits de corrosion. Cette

approche simplifiée est utilisée pour des prédictions concernant la dégradation d'ouvrages in situ.

CHAPITRE VIII

8. La modélisation simplifiée de la corrosion

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté ou proposé des modèles complexes pour la description des principaux phénomènes liés à la corrosion des aciers dans le béton. Mais pour estimer le comportement global de l'ouvrage, il est nécessaire de considérer tous les aspects, dans une approche globale. Un modèle « complet et détaillé », basé sur un ensemble d'équations différentielles, serait difficilement gérable du point de vue mathématique. En plus, l'utilisation d'un tel modèle nécessiterait des informations exactes sur la structure, sur les matériaux, sur toutes les interactions possibles et sur l'environnement (météo, inondations, régime d'exploitation, etc.)

Notre choix est de proposer une approche globale consistant en un enchaînement des modèles simplifiés issus d'une analyse scientifique des modèles « généraux ». Le problème analysé se prête à ce type d'approche parce que le béton armé a la capacité de diminuer la variabilité des phénomènes et de supporter jusqu'à une certaine limite, les dégâts causés par les mécanismes de corrosion. D'une manière générale, entre plusieurs hypothèses simplificatrices, on retient la plus pessimiste et on arrive ainsi à des prédictions réalistes.

La méthode proposée est utilisable dans un contexte industriel de génie civil. Elle est implémentée dans le logiciel LEO™, développé par la division R&D d'EDF.

8.1 Le principe de base de l'approche globale

8.1.1 Entrées

Les entrées décrivent l'état initial de l'ouvrage (paramètres matériaux, configuration et caractéristiques de l'ouvrage,, etc.) et les caractéristiques de l'environnement moyennées dans le temps (humidité relative, température, concentration en ions chlore à la surface,, etc.). Dans la majorité des cas pratiques, les entrées sont considérées comme ayant une valeur constante au cours du temps sur tout l'élément d'ouvrage étudié. Les incertitudes liées aux paramètres

d'entrées sont considérées dans un cadre probabiliste. Compte tenu du caractère pratique de ce modèle, on s'est imposé d'utiliser des données accessibles par le maître d'ouvrage.

8.1.2 Sorties

La méthode prédit l'évolution dans le temps du comportement de l'ouvrage. Pour éviter des difficultés supplémentaires, l'analyse est restreinte aux éléments de construction «simples» (poutres, poteaux, plaques,, etc.). On s'intéresse aux mêmes caractéristiques mécaniques que celles qui sont considérées lors de l'étude de structure et des analyses de sûreté (moment résistant, résistance à l'effort tranchant, déformations en service). Pour des structures spéciales (murs de confinement, réservoirs, tuyaux), l'étanchéité est également évaluée. Les performances des structures diminuent suite à la corrosion, donc le résultat des études basées sur la méthode proposée, indique le moment à partir duquel l'ouvrage est impropre à l'exploitation selon les critères d'état limite définis par la réglementation technique.

8.1.3 Scénario de vieillissement considéré

Pour un élément structural donné, on estime l'évolution dans le temps de la profondeur de carbonatation et de la concentration des ions chlore libres au voisinage des armatures, en prenant en compte l'état thermo-hydrique du béton. La corrosion commence quand un des critères d'amorçage est satisfait. Ensuite, on détermine la densité de courant moyen de corrosion. La section d'acier et de la diminution de l'adhérence acier – béton sont estimées à partir de la cinétique de corrosion. Pour chaque pas de temps, les performances des éléments en béton armé sont évaluées sur la base des calculs de type RdM, similaires à ceux qui sont recommandés par les codes de conception.

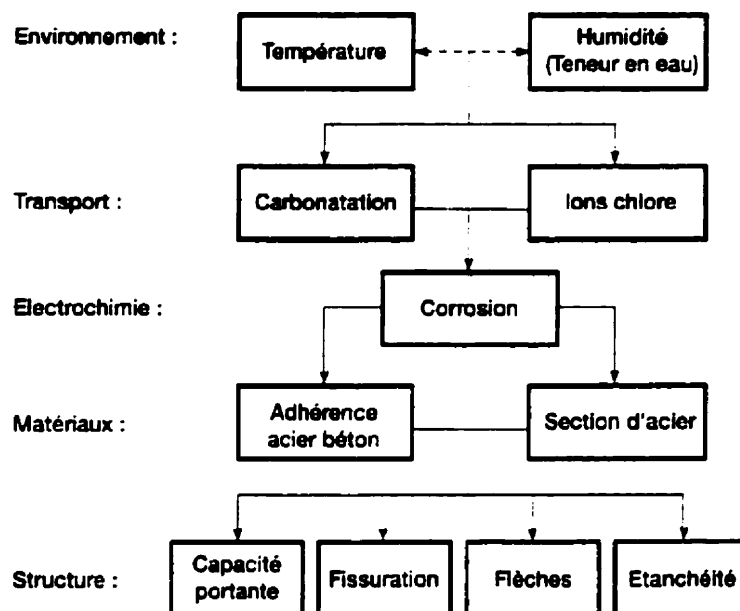


Figure 80 - Le scénario de dégradation considéré par l'approche globale

Dans le scénario de dégradation (Figure 80), nous avons considéré des couplages unidirectionnels (faibles). Ce choix est justifié par la réalité physique du problème analysé. Nous avons vu dans le chapitre 6 que la mécanique (état de contrainte et fissuration en service du béton) influence peu l'électrocinétique, au moins pour des armatures en acier noir et des conditions « normales » d'exploitation. Le modèle général de corrosion et les informations recensées dans la bibliographie nous indiquent que la corrosion n'affecte pas la teneur en ions chlore et le pH de la solution au-delà de la double couche d'eau adsorbée sur le métal. L'indépendance des phénomènes de transport thermo hydrique par rapport au transport ionique est une hypothèse du modèle général THI, donc on n'a introduit aucune simplification supplémentaire. Les effets de la carbonatation, autres que la réduction de pH, ont été négligés. Dans notre cas, ceci est une hypothèse conservatrice, comme le met en évidence l'étude bibliographique.

8.2 La profondeur de carbonatation

La pénétration du dioxyde de carbone atmosphérique et sa réaction avec les hydrates de la pâte divise le béton en deux régions : non carbonatée et carbonatée. La diffusion de CO_2 augmente la profondeur de la zone carbonatée selon l'équation :

$$x = \gamma \cdot f(HR) \cdot k \cdot \sqrt{t} \quad \text{Eq. 145}$$

x - la profondeur de carbonatation (cm)
k - le coefficient de transport du béton (cm/an^{1/2})
f(HR) - le facteur de l'humidité relative
γ - le coefficient d'exposition
t - le temps (ans)

L'utilisation d'une cinétique d'évolution en racine carrée du temps est justifiée par le caractère diffusional des phénomènes, en concordance avec la loi de Fick. Bien que du point de vue scientifique, son utilisation pour des systèmes avec des réactions chimiques soit questionnable, cette approche est largement utilisée en pratique parce qu'elle est conservative et sa précision est acceptable. C'est pour cette raison que nous avons décidé de l'intégrer à notre approche.

Le coefficient de transport (**k**) est considéré constant dans le temps. On l'estime sur la base des résultats expérimentaux, en fonction de la classe de béton (la résistance caractéristique à la compression) et du type de ciment. Pour les bétons à base de CEM I, nous proposons une relation issue d'une étude statistique de Duval citée dans le Rapport GEO [1997]

$$k = \sqrt{365} \left(\frac{1}{2.1 \sqrt{R_{c_{28}}}} - 0.06 \right) \quad \text{Eq. 146}$$

Nous avons fait ce choix parce que la résistance à la compression est souvent la seule donnée connue sur la qualité du béton. De plus, la résistance caractéristique en compression est reliée à des paramètres comme le rapport e/c. Bien évidemment, cette relation s'applique si $R_{c_{28}} < 63$ MPa, sinon **k** devient négatif. Mais la porosité des bétons à haute résistance (ou performance) est si faible, que le problème de la carbonatation ne se pose pas pour ce type de matériaux.

Le terme **f(HR)** exprime l'influence de l'humidité relative extérieure (supposée en équilibre avec le béton) sur la profondeur de carbonatation. Cette fonction est estimée sur la base de données existante dans la documentation [Vénuat, Alexandre 1968].

$$f(HR) = -3.5833 \cdot HR^2 + 3.4833 \cdot HR + 0.2 \quad \text{Eq. 147}$$

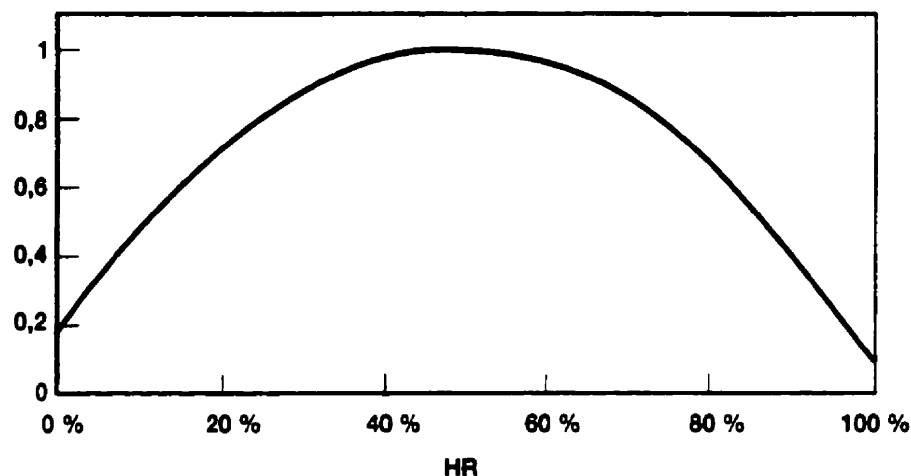


Figure 81 - Le facteur $f(HR)$ exprimant l'influence de l'humidité relative sur la cinétique de carbonatation

Le terme $f(HR)$ est maximum pour des valeurs d'humidité relative comprises entre 40 % et 60 %.

Les particularités du site sont exprimées par le coefficient d'exposition γ . Ces valeurs peuvent être obtenues par une analyse inverse des données in situ, vu la facilité de la mesure de la profondeur de carbonatation avec la phénolftaléine. Si cela n'est pas possible, nous proposons dans le Tableau 37 quelques valeurs de γ basées sur le retour d'expérience EDF.

Tableau 37 - Valeurs proposées pour le coefficient d'exposition à la carbonatation

Type d'ouvrage	Coefficient d'exposition à la carbonatation (γ)
Structures soumises aux hautes concentrations de CO_2	1,5
Structures particulièrement exposées à la pluie	0,9
Structures abritées contre la pluie	1,2

Si la teneur en dioxyde de carbone de l'environnement est importante (sorties de tunnels routiers, proximité des cheminées, environnements urbains très pollués) alors la diffusion du CO_2 est accélérée par la concentration aux limites plus importante en gaz carbonique. Ceci explique la valeur très importante de γ .

Les cycles climatiques induisant des variations d'état hydrique du béton affectent la profondeur de carbonatation. En général, l'humidité relative dans le béton en exposition

atmosphérique, à l'extérieur, varie entre 50 % et 100 %. Ce domaine de variation se situe sur la branche descendante de la fonction $f(HR)$ présentée dans la Figure 81. C'est pour cette raison que les ouvrages qui sont abrités de la pluie, donc plus secs que la moyenne, sont plus exposés à la carbonatation.

Une des limites des présents développements est de ne pas expliciter le rôle de la température sur la cinétique de carbonatation. Mis à part le peu de données expérimentales, une analyse quantitative de ce phénomène est difficile. La température provoque deux effets, avec des résultats contraires. Une augmentation de température accélère tous les phénomènes de diffusion mais diminue la solubilité de la portlandite. Seule une étude quantitative plus approfondie serait capable, à terme d'indiquer, lequel de ces deux phénomènes est prépondérant.

8.3 La pénétration des chlorures

Dans le béton, les ions chlore peuvent provenir de l'environnement (en bord de mer ou en présence de sels fondants) et des adjuvants ajoutés au moment du gâchage. La pénétration des ions chlore peut se faire par l'absorption capillaire d'une solution saline et par le transport des ions chlore dans la solution des pores du béton. Dans l'état actuel du développement, seul le transport ionique dans un milieu poreux saturé est pris en compte. Ceci est jugé représentatif pour les parties d'ouvrages immergées en eau de mer ou soumises à un brouillard salin constant. Le modèle simplifié de prédiction a été présenté dans le chapitre 5.2. Si l'épaisseur de l'élément en béton est grande par rapport à l'enrobage des aciers, on peut appliquer la solution de l'équation de diffusion en milieu semi-infini :

$$c(e, t) = c_{initiale} + (c_{surface} - c_{initiale}) \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{e}{2\sqrt{\alpha \cdot \eta \cdot D_{Cl} \cdot t}} \right) \right) \quad \text{Eq. 148}$$

e - la distance (m) ;

t - le temps (s) ;

c - la concentration des ions chlore libres à la distance e (mol Cl^- / l solution) ;

$c_{initiale}$ - la concentration initiale des chlorures dans le béton (mol Cl^- / l solution) ;

$c_{surface}$ - la concentration des chlorures en surface (mol Cl^- / l solution) ;

D_{Cl} - le coefficient de diffusion des ions chlore (m^2/s) ;

α - le coefficient de correction d'interaction des flux ioniques ;

η - le coefficient de correction d'interaction ions - matrice.

Pour des éléments en béton minces, d'épaisseur l , avec les deux faces immergées, le problème de diffusion doit être résolu dans des milieux finis [Courtois et coll., 2000]. La pénétration des chlorures est calculée selon [Crank, 1973].

$$c(e, t) = c_{\text{initiale}} + (c_{\text{surface}} - c_{\text{initiale}}) \left(1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(-\frac{\alpha \eta D_{Cl} (2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{l} \left(\frac{l}{2} - e\right)\right) \right) \right) \quad \text{Eq. 149}$$

Des méthodes d'estimation des paramètres α , η et D_{Cl} à partir de la formulation initiale du béton ont été proposées dans le cas, très fréquent, où ils ne seraient pas connus par le maître d'ouvrage. Une remarque importante concerne l'utilisation du coefficient de diffusion des ions chlore, dont la valeur est toujours donnée à la température du laboratoire (20 °C). Une correction, basée sur la loi d'Arrhénius est nécessaire si la température moyenne de l'exposition n'est pas 20 °C :

$$D_{Cl} = D_{Cl\ 20\text{C}} e^{\frac{E_{activ}}{293} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{293} \right)} \quad \text{Eq. 150}$$

D_{Cl} - le coefficient de diffusion des ions chlore à la température T (m^2/s) ;
 $D_{Cl\ 20\text{C}}$ - le coefficient de diffusion des ions chlore à 20 °C (m^2/s) ;
 E_{activ} - l'énergie d'activation

8.4 Le moment d'amorçage

En absence de chlorures, la corrosion est amorcée par la chute du pH provoquée par la carbonatation. Ceci se passe quand la profondeur de carbonatation dépasse l'enrobage des armatures.

En présence de chlorures, nous devons définir un critère d'amorçage. Ceci est un exercice difficile parce que la concentration des ions chlore dans la solution des pores (même au voisinage des armatures) n'est pas identique avec la concentration au site de corrosion. Nous avons discuté tous ces aspects au chapitre 6.2. Nous nous résumons à faire un choix, parmi les critères qui existent déjà dans la documentation scientifique. La corrosion commence lorsque :

$$\frac{[Cl^-]}{[OH^-]} \geq 0,6 \quad \text{Eq. 151}$$

Ce critère d'amorçage, proposé par Haussman, est compatible avec une analyse thermodynamique de la stabilité de la couche de passivation en fonction du pH, et sa fiabilité et a été démontrée empiriquement [Salomon, Galias, 1991].

Dans nos analyses nous considérons que la solution des pores est en équilibre à un pH de 13,5 pour la zone non carbonatée et à un pH de 8,5 pour la zone carbonatée (Tableau 38).

Tableau 38 - Les concentrations critiques considérées pour l'amorçage de la corrosion

Type de béton	pH considéré de la solution des pores	Concentration critique des ions chlore pour l'amorçage de la corrosion
Béton sain	13,5	6,7 g Cl ⁻ / l solution des pores
Béton carbonaté	8,5	6,7 E-5 g Cl ⁻ / l solution des pores

8.5 Le courant de corrosion

La vitesse de corrosion est prédite sur la base de résultats expérimentaux [Gonzales et coll., 1996], [Tuutti, 1982] interprétés dans le contexte du modèle général proposé au chapitre 6.2. La valeur estimée doit être considérée comme une moyenne annuelle, qui évolue dans le temps à cause des changements de l'environnement de réaction (comme l'augmentation de la concentration des ions au voisinage de l'acier).

La densité de courant de corrosion induite par la carbonatation est calculée selon l'équation suivante :

$$I_{CO_2} = I_{refCO_2} \cdot f'(HR) \cdot g(T) \quad \mu A/cm^2 \quad \text{Eq. 152}$$

I_{refCO_2} - la valeur de référence de la densité du courant de corrosion ($\mu A/cm^2$)

$g(T)$ - le facteur fonction de la température

$f'(HR)$ - le facteur fonction de l'humidité relative

La densité de courant de référence exprime l'influence des paramètres électrochimiques (α, k , etc.) sur la cinétique de corrosion. Une valeur de $3,47 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ est recommandée. Cette valeur est considérée indépendante du type de béton, les phénomènes d'échange électrochimique étant influencés seulement par l'interface acier – solution des pores. Cette densité de courant est tempérée par plusieurs facteurs de correction exprimant l'influence de l'environnement sur la cinétique globale de réaction.

La vitesse de réaction anodique ou cathodique augmente d'une manière exponentielle avec la température, selon l'équation de Butler-Volmer. $g(T)$ corrige la cinétique de corrosion sur la base de la loi d'Arrhénius et des constats expérimentaux [Pepenar et coll., 1994], [Ruckner, 1998]. On suppose, implicitement, que la température ne modifie pas les mécanismes de réaction.

$$g(T) = \frac{1}{\exp[a \cdot (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0})]} \quad \text{Eq. 153}$$

T – la température (K)

T_0 – la température du laboratoire ($20 \text{ °C} = 293 \text{ K}$)

a – le facteur correspondant à l'énergie d'activation, 5000 K^{-1}

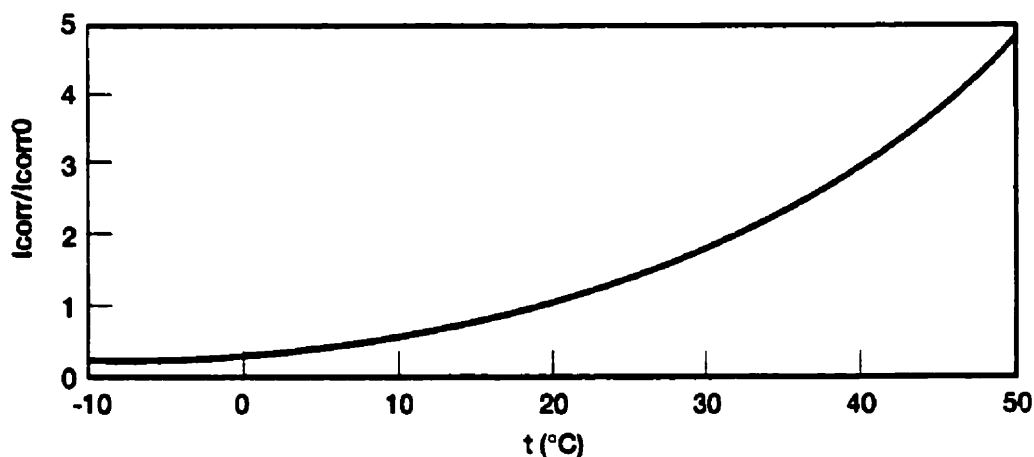


Figure 82 - Représentation graphique du facteur $g(T)$

Le facteur correspondant à l'énergie d'activation (a) a été déterminé sur la base des résultats d'essais qui ont montré qu'une augmentation de 10 °C de la température multiplie le courant de corrosion par un facteur de l'ordre de 2 [Pepenar et coll., 1994], [Schiesl, Raupach, 1991].

L'humidité relative a un double effet sur la vitesse de corrosion par le biais, notamment, des réactions cathodiques. Au-dessous de 50 %, il n'y a pas suffisamment d'humidité pour entretenir le processus de corrosion. Autour de 100 %, la diffusivité de l'oxygène est réduite, ce qui ralentit les réactions cathodiques. Nous considérons que la vitesse de corrosion est maximale à 95 % [Tuutti 1982]. Le facteur $f'(HR)$ exprime cette influence sur la base des résultats essais de corrosion menés en laboratoire [Tuutti, 1982].

$$f'(HR) = \begin{cases} 0,042 \cdot \exp\left(3,4 \cdot \frac{HR}{100}\right) & \text{si } HR < 95 \\ 1,06 \cdot \frac{100 - HR}{100 - 95} & \text{si } HR \geq 95 \end{cases} \quad \text{Eq. 154}$$

La Figure 83 présente l'évolution du facteur $f'(HR)$ en fonction de l'humidité relative. Dans le modèle simplifié, nous considérons qu'à 100 %, l'élément en béton armé est complètement immergé dans une solution non agitée, donc avec un très faible apport externe en oxygène. Dans ce cas, le courant de corrosion est négligeable. Cette situation est très rare en pratique, et, généralement, il existe un certain apport en oxygène provoqué par des cycles de séchage - mouillage ou l'agitation de la solution. Comme le courant de corrosion est dépendant de ces phénomènes « accidentels », il est difficile de faire une estimation. Si des mesures in situ ne sont pas disponibles, une approche conservative serait d'estimer le courant maximum à 95 % d'humidité relative.

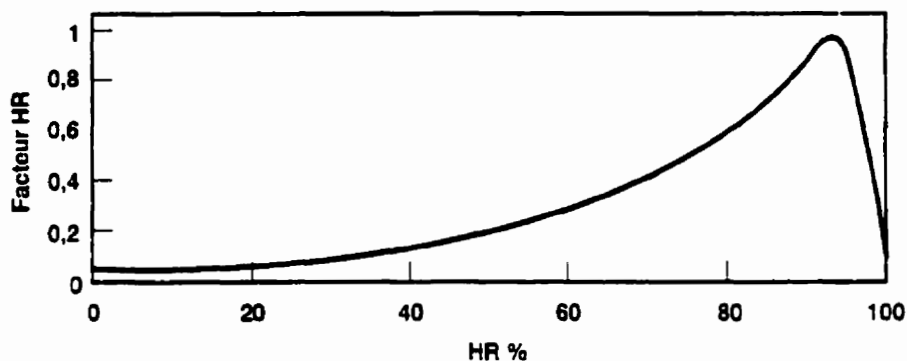


Figure 83 - L'influence de l'humidité relative sur la cinétique de corrosion

La densité du courant de corrosion causé par les ions chlore est estimée selon les mêmes bases, par la relation :

$$I_{Cl^-} = I_{refCl^-} \cdot f'(HR) \cdot g(T) \cdot h(Cl^-) \mu A/cm^2 \quad \text{Eq. 155}$$

I_{refCl^-} - la valeur de référence de la densité du courant de corrosion ($\mu A/cm^2$)

$g(T)$ - le facteur fonction de la température

$f'(HR)$ - le facteur fonction de l'humidité relative

$h(Cl^-)$ - le facteur fonction de la concentration en chlorures.

Nous recommandons d'utiliser la valeur de $12,173 \mu A/cm^2$ pour le I_{refCl^-} . Le facteur $h(Cl^-)$ prend en compte l'influence de la teneur en ions chlore de la solution des pores, à l'interface acier – béton, sur la cinétique de corrosion. La documentation scientifique indique une augmentation linéaire du courant de corrosion en fonction de la teneur en ions chlore [Verbeck, 1976], [Baron et coll., 1992]. Ceci est en concordance avec les essais électrochimiques présentés dans le paragraphe 6.1.10 qui montrent que la vitesse anodique augmente si la teneur en ions chlore augmente. Les valeurs numériques de $h(Cl^-)$ ont été déterminées sur la base des résultats expérimentaux de Tuutti [1982] qui a testé des mortiers avec des concentrations différentes en ions chlore. Ces essais ont été effectués sur des mortiers avec des additions de $CaCl_2$ lors du gâchage, en différentes concentrations (1, 3, 5 % $CaCl_2$ par rapport à la masse de ciment). Nous avons considéré que seulement 35 % du chlore introduit lors du gâchage se trouvent libres dans la solution de pores [Saetta, Scotto, Vitaliani, 1993] et influencent la cinétique de corrosion.

$$h(Cl^-) = \frac{111 \cdot [Cl^-] \cdot 100 \cdot w}{0,35 \cdot 5 \cdot \text{ciment}} \quad \text{Eq. 156}$$

$[Cl^-]$ - la concentration en ions chlore dans la solution des pores au voisinage de l'acier
(mol Cl^- / l solution des pores)

w - la quantité de solution de pores dans un m^3 de béton (kg/m^3)

ciment - la quantité de ciment dans un m^3 de béton (kg/m^3)

L'effet combiné de la carbonatation et des chlorures est pris en compte dans la situation la plus défavorable : la superposition des deux courants de corrosion.

$$I_{corr} = I_{CO_2} + I_{Cl^-} \quad \text{Eq. 157}$$

Cette situation correspond à la somme des surfaces anodiques correspondant aux zones dépassivées par les ions chlore et par la carbonatation. Les valeurs numériques ainsi calculées sont compatibles avec les résultats expérimentaux de Gonzales et coll. [1996].

8.6 La réduction de la section des armatures

La diminution de la section des barres longitudinales et des étriers est calculée sur la base de la densité des courants de corrosion estimée à partir des équations présentées à la section précédente. Une valeur de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ correspond à une réduction de diamètre de 0,023 mm par an [Rodriguez et coll., 1996].

$$\Phi(t) = \Phi_0 - 0,023 \frac{\text{mm}}{\text{an}} \int_0^t I_{\text{corr}} dt \quad \text{Eq. 158}$$

$\Phi(t)$ - le diamètre de la barre au moment t (mm)

I_{corr} - la densité de courant de corrosion sur la barre ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

Ce modèle considère que la réduction de la barre est uniforme du point de vue géométrique. Ceci est vrai pour la corrosion due à la carbonatation, mais faux pour la corrosion par piqûres. Toutefois, les non-uniformités sont importantes à l'échelle millimétrique. Des tests mécaniques sur des éléments de grandeur réelle ont démontré que les structures en béton armé ont la ductilité nécessaire pour homogénéiser les irrégularités le long des armatures [Rapport GEO 1997], [Vanackere et coll. 1993].

On note aussi que la cinétique de corrosion et les réductions de section conséquentes sont, généralement, plus grandes pour les étriers que pour les aciers longitudinaux à cause de leur emplacement géométrique.

8.7 L'adhérence acier - béton

La formation des produits de corrosion à l'interface acier béton conduit très vite à la fissuration du béton (cf. Chapitre 7) et, par conséquence, à la réduction de l'adhérence acier-béton. La contrainte de cisaillement que l'interface armature – béton peut reprendre diminue en fonction du taux de corrosion (voir la Figure 15).

Notons que dans la Figure 15 on constate un gain d'adhérence au début du processus de corrosion. Nous attribuons ce gain au remplissage de l'interface acier béton par des produits de corrosion. Comme cette augmentation est en grand partie perdue lors de la fissuration, nous l'avons négligée.

Notre approche est différente en fonction de l'étendue de la zone anodique. Dans le cas de la corrosion locale, provoquée par un défaut local d'enrobage de 1 à 10 cm, on peut négliger la perte d'adhérence si l'on s'intéresse au comportement global de l'élément de construction. Une redistribution des contraintes se produit entre la petite zone anodique et l'acier sain à son voisinage.

Si la corrosion est généralisée sur tout l'élément de l'ouvrage, la perte d'adhérence risque d'avoir une importance majeure. La contrainte d'adhérence générée à l'interface acier - béton est estimée selon la réglementation technique française [B.A.E.L. 1993]:

$$\tau = \frac{F}{\pi \cdot \Phi \cdot l} \quad \text{Eq. 159}$$

τ - la contrainte générée à l'interface acier béton (MPa)

F - la force de tension dans l'acier (kN)

Φ - le diamètre de la barre d'armature (m)

l - la longueur d'ancrage considérée. (m)

Dans nos analyses, nous considérons une longueur d'ancrage minimale de 50 diamètres, comme imposé par le règlement français de construction.

La contrainte à l'interface acier - béton doit être inférieure à la contrainte maximale d'adhérence acier - béton :

$$\tau \leq \tau_{\max} \quad \text{Eq. 160}$$

τ_{\max} - la contrainte maximale d'adhérence acier - béton

Les données expérimentales disponibles nous ont conduit à la conclusion que la contrainte maximale d'adhérence acier - béton, τ_{\max} , dépend principalement de la réduction du diamètre des armatures et de l'état du confinement du béton [Rodriguez et coll. 1996], [Coronelli, 1997]. Nous estimons τ_{\max} sur la base d'une relation proposée par Rodriguez et coll. [1996].

$$\tau_{\max} = \begin{cases} (4,75 - 4,64 \cdot \Delta\Phi)\Psi_s^2 & \text{si } \frac{A_t}{Aa} > 0,25 \\ \left(10,04 + \left(-6,62 + 1,98 \cdot \frac{A_t}{Aa \cdot 0,25}\right)(1,14 + \Delta\Phi)\right)\Psi_s^2 & \text{si } \frac{A_t}{Aa} \leq 0,25 \end{cases} \quad \text{Eq. 161}$$

τ_{\max} – la contrainte maximale d'adhérence acier béton (MPa)

$\Delta\Phi$ – la réduction de diamètre de la barre d'armature longitudinale (mm)

Aa – la surface d'armature longitudinale tendue (mm²)

A_t – la surface de l'armature transversale, $A_t = \frac{1}{s} \frac{\pi \cdot \Phi_{\text{étrier}}^2}{4}$, (mm²/mm)

s – l'espacement des étriers (mm)

Ψ_s^2 – le coefficient d'encrage valant 1 pour les ronds lisses et 2,15 pour les HA

Le confinement du béton dépend de l'état de contrainte et peut être affecté si l'aire de l'armature transversale diminue au-delà d'une certaine limite. Le résultat de cette analyse est assez conservatif. Des mesures techniques additionnelles comme les crochets et les armatures soudées peuvent compenser une partie de la perte d'adhérence globale.

8.8 Le moment capable des éléments en b.a. travaillant en flexion simple (poutres)

Les équations d'équilibre considérant la force de tension dans l'armature inférieure, la compression dans le béton et l'acier supérieur sont résolues à la section critique selon les concepts de la résistance des matériaux.

Le moment fléchissant capable est déterminé selon le plus sévère des états limites suivants :

- la compression excessive du béton ;
- le dépassement de la limite de tension dans l'acier inférieur ;
- la tension dans l'acier inférieur induit des contraintes à l'interface acier - béton qui dépassent la contrainte maximale d'adhérence (si l'on fait une analyse avec un critère d'ancrage).

Les valeurs limites sont données par les résistances moyennes pour le béton et pour l'acier. Dans nos analyses, on n'utilise aucun coefficient de sécurité. Le caractère aléatoire des paramètres matériaux est pris en compte par une approche probabiliste, dans le chapitre 9.

8.9 Le moment capable des éléments en béton armé travaillant en flexion composée et compression (poteaux)

L'approche utilisée est similaire à la flexion simple, mais on introduit une condition supplémentaire concernant les aciers comprimés. En effet, certains résultats expérimentaux indiquent une augmentation du risque de flambement des aciers comprimés quand les cadres sont en état avancé de corrosion [Rodriguez et coll., 1997]. Dans un élément en béton sain, les cadres et le béton de recouvrement ont une rigidité qui empêche le flambement des armatures comprimées. Si un cadre rouille, sa section diminue et le béton s'endommage à cause de la formation des produits de corrosion. Dans le cas le plus défavorable, l'étrier agit seul comme raidisseur et subit une charge proportionnelle à la force de compression axiale de l'armature longitudinale. Nous considérons une fraction de 1/50 de la force axiale, comme dans les calculs de construction métallique (voir la Figure 83). La rupture de l'étrier et le flambement de l'armature longitudinale n'est pas possible que si la suivante condition est remplie :

$$\frac{\pi\Phi^2}{4} f_s < 50 \frac{\pi\Phi_e^2}{4} f_e \quad \text{Eq. 162}$$

f_s – la limite d'élasticité de l'acier des armatures longitudinales (MPa)

f_e – la limite d'élasticité de l'acier des étriers (MPa)

Φ_e – le diamètre des étriers au moment t (mm)

Φ – le diamètre des armatures comprimées au moment t (mm)

Si les étriers et les armatures longitudinales ont la même limite d'élasticité, alors la rupture des étriers et le flambement des armatures comprimées n'est pas possible tant que $\Phi < 7,07 \Phi_e$. Si le flambement est possible, la charge critique de Euler est estimée de manière conservatrice :

$$N_{cr} = \frac{\pi^3 E_s \Phi^4}{24 \cdot (2s)} \quad \text{Eq. 163}$$

N_{cr} – la charge critique de flambement (N)

E_s – le module d'élasticité de l'acier (Pa)

s – l'espacement des étriers (m)

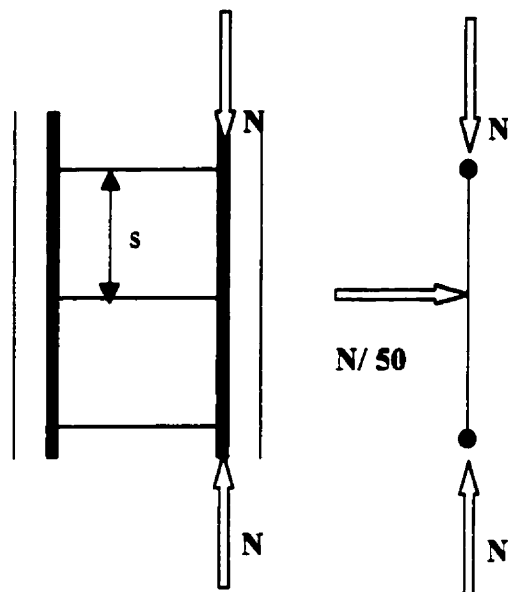


Figure 84 - Le schéma de chargement d'une barre comprimée

Cette charge critique est ensuite prise en compte pour l'évaluation de la capacité portante de l'élément de construction en limitant la force maximale de compression que les armatures longitudinales peuvent reprendre. L'expérience de l'utilisation de cette méthode dans des études avec le logiciel LEO montre que le risque de flambement est réel seulement si l'état de dégradation de l'ouvrage est avancé ou si les dispositions constructives concernant l'espacement des étriers n'ont pas été respectées.

8.10 La résistance à l'effort tranchant et la flèche

La résistance à l'effort tranchant diminue proportionnellement avec l'aire de l'armature transversale [C.D.H., 1995].

$$V_t = V_0 \frac{A_t}{A_{t0}} \quad \text{Eq. 164}$$

- V_t – la résistance à l'effort tranchant au moment t (kN)
- V_0 – la résistance initiale à l'effort tranchant (kN)
- A_t – la surface de l'armature transversale au moment t (mm^2/mm)
- A_{t0} – la surface initiale de l'armature transversale (mm^2/mm)

La flèche de la poutre dépend du moment d'inertie équivalent de la section. Elle est donc influencée par la réduction de la section d'acier [C.D.H., 1995].

$$\Delta = \Delta_0 \frac{I_e}{I_{e0}} \quad \text{Eq. 165}$$

- Δ - la flèche au moment t de l'élément d'ouvrage corrodé (mm)
- Δ_0 - la flèche initiale de l'élément de l'ouvrage (non corrodé) (mm)
- I_e - le moment d'inertie effectif de l'élément d'ouvrage corrodé (mm³)
- I_{e0} - le moment d'inertie effectif initial de l'élément d'ouvrage (mm³)

8.11 L'étanchéité des ouvrages en béton armé

Une approche simplifiée considère l'étanchéité à l'eau comme étant proportionnelle à la section comprimée du béton (on néglige la zone fissurée par la traction). Ainsi, l'étanchéité dépend de la position de l'axe neutre qui change suite à la diminution de la section d'acier. Pour des ouvrages de rétention en béton armé, le flux à travers un élément corrodé est estimé selon :

$$J_1 = J_{10} \frac{c_0}{c} \quad \text{Eq. 166}$$

- J_1 - le flux d'eau sous un gradient de pression hydraulique de l'élément corrodé (kg / (sm²))
- J_{10} - le flux hydraulique de l'élément sain (kg / (sm²))
- c - la position de l'axe neutre de l'élément corrodé (mm)
- c_0 - la position de l'axe neutre de l'élément sain (mm)

8.12 L'apparition des épaufrures

L'apparition des épaufrures peut être considérée comme un état limite de service si les morceaux de béton expulsés risquent de provoquer des accidents. Du point de vue scientifique, le moment d'apparition des épaufrures indique la limite de validité des modèles électrocinétiques proposés dans ce document. Une fois l'armature exposée, la corrosion de l'acier change en se rapprochant, selon le cas, de la corrosion aérienne ou en solution. Dans le chapitre 7, nous avons proposé une méthode simplifiée de prédiction du moment d'apparition

d'une fissure visible ou d'une épaufrures¹¹. Dans la configuration étudiée, ce phénomène se produit si la réduction de la section de la barre d'acier dépasse une valeur critique :

$$\frac{\Delta\Phi}{2} > x_{cr} \quad \text{Eq. 167}$$

$\Delta\Phi$ - la réduction du diamètre de l'armature

x_{cr} - la réduction critique correspondant à l'épaufrure, selon le Tableau 39

Comme la nature des oxydes dépend de la teneur en oxygène et du potentiel électrochimique, la valeur de x_{cr} doit prendre en compte l'environnement. Dans le Tableau 39, nous proposons quelques valeurs pour x_r .

Tableau 39 - La réduction critique du rayon de l'armature correspondant à l'apparition d'une épaufrure ou à une fissure le long de la barre avec une ouverture dépassant 0,3 mm

Environnement	x_{cr}
Immersion totale	100 μm
Exposition atmosphérique	50 μm

Les valeurs du Tableau 39 résultent des simulations numériques (paragraphe 7.6.4 et le Tableau 36). En réalité, la fissuration peut apparaître plus tard parce que les calculs sont basés sur l'hypothèse conservatrice que tous les produits de corrosion restent à l'interface acier - béton.

8.13 La modélisation simplifiée de la corrosion – Synthèse

Le modèle proposé a pour but de fournir une évaluation rapide de l'impact de la corrosion des armatures sur les performances des structures en béton armé soumises aux environnements contenant du CO_2 ou du Cl^- . On prédit la profondeur de carbonatation, la concentration en ions chlore libres, le courant de corrosion et son influence sur la capacité portante des éléments en béton armé et leurs déformations, étanchéité et état de surface. La modélisation est faite dans un cadre déterministe sur la base des valeurs moyennes des paramètres d'entrées. Le caractère aléatoire des données sera pris en compte dans le chapitre 9 par une approche probabiliste.

¹¹ Des résultats récents issus de l'application du modèle proposé aux chapitre 7, indiquent que l'espacement des barres est le paramètre qui gouverne la pathologie observée (fissure OU épaufrure). Si les barres qui rouillent sont rapprochées, les fissures formées le long les barres ne sont plus perpendiculaire à la surface du béton et le morceau de béton situé entre deux barres consécutives est expulsé. [Thèse de F. Beltoise, en préparation ENPC, ENS Cachan]

CHAPITRE IX

9. L'application des méthodes probabiliste pour la modélisation de la dégradation des ouvrages atteintes la corrosion

Dans le chapitre 8, nous avons présenté un modèle qui a pour objectif d'apporter des réponses quantitatives et qualitatives concernant l'effet de la corrosion sur la fonction d'un élément d'ouvrage. En pratique, les données du problème sont des variables présentant un caractère aléatoire. C'est clairement le cas pour la température, l'humidité, les propriétés physiques des matériaux, etc. Ainsi, une approche purement déterministe apparaît limitative. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'apport d'un traitement probabiliste pour l'évaluation de la durée de vie d'un ouvrage.

9.1 Le principe de la méthode probabiliste

Dans un cadre général, on cherche la probabilité qu'une fonction $G(X)$ (où X est le vecteur des variables d'entrée du problème) soit supérieure à 0. $G(X)=0$ est appelée fonction d'état limite (et correspond au modèle déterministe) et sépare l'espace des variables du problème en deux domaines distincts : le domaine de défaillance ($G(X)<0$) et le domaine de sûreté ($G(X)>0$). Pour résoudre ce type de problème, différentes méthodes numériques sont envisageables comme les méthodes de simulations (par exemple méthode de Monte-Carlo) ou d'autres méthodes comme FORM et SORM (First et Second Order Reliability Method respectivement). Ces différentes méthodes, implantées dans le logiciel probabiliste Proban [Olesen, 1992], développé par Det Norske Veritas, permettent d'accéder à la probabilité de défaillance, au point de défaillance le plus probable et aux facteurs d'importance [Madsen et coll., 1986]. Ces facteurs d'importance associés à chaque paramètre mesurent l'importance relative de la variabilité de chaque paramètre sur le résultat de la probabilité de défaillance. En d'autres termes, si le facteur d'importance associé à un paramètre est élevé, c'est majoritairement la variabilité de ce paramètre qui va déterminer si l'on se trouve dans le domaine de défaillance ou dans le domaine de sûreté.

9.2 Apports possibles des méthodes probabilistes

Ce type d'outil probabiliste peut être utilisé avec deux objectifs : la fiabilité classique et les études de sensibilité [Heinfling et coll., 1998].

On entend ici, par fiabilité classique, l'évaluation de la probabilité de défaillance d'une structure. Celle-ci nécessite un modèle de dégradation, un critère de défaillance ainsi qu'une connaissance des lois de répartition des paramètres d'entrée du problème. On peut alors définir la probabilité de défaillance d'une structure ou d'un ensemble de structures, optimiser les programmes de maintenance ou calibrer des coefficients de sécurité à utiliser dans les approches déterministes afin d'assurer un certain niveau conventionnel de fiabilité des structures.

Les méthodes probabilistes peuvent aussi permettre de réaliser des études de sensibilité déterministes [Hornet et coll., 1998]. En effet, en utilisant des lois uniformes sur l'ensemble des paramètres dont on veut connaître la sensibilité, elles permettent de mettre en évidence à l'aide des facteurs d'importance les paramètres dont la variabilité modifie le plus le passage du critère de défaillance, c'est-à-dire les paramètres que l'on a le plus intérêt à étudier avec plus de soin. De plus, pour des valeurs fixées des deux paramètres les plus importants, on peut souvent discriminer les situations de défaillance de celles de sûreté, indifféremment des valeurs des autres paramètres dans le domaine d'étude.

9.3 Choix des variables aléatoires

Parmi les entrées du modèle physique, certaines présentent une grande variabilité et demandent le traitement dans un contexte probabiliste. C'est clairement le cas pour la température, l'humidité relative extérieure, la concentration des chlorures en surface, l'exposition par rapport à la carbonatation qui varie dans le temps. De plus, l'enrobage, la résistance à la compression du béton et le coefficient de diffusion des ions chlore, varient en fonction des différentes portions de l'ouvrage.

Les fluctuations des courants de corrosion de référence (I_{refCO_2} , I_{refCl}) doivent être considérées, également. Il faut souligner que ces fluctuations sont dues aux transformations continues de l'interface solution interstitielle - acier et que l'état actuel des connaissances nous permet seulement d'estimer, d'une manière qualitative, les limites de variation de ces paramètres. Le

modèle physique utilisé considère que ces termes sont indépendants de l'environnement extérieur. Tout cela implique que, du point de vue probabiliste, I_{refCO2} et I_{refCl} sont des variables aléatoires indépendantes.

Nous avons considéré comme des variables déterministes les caractéristiques géométriques de la section de béton, les schémas de ferrailage ainsi que le seuil d'amorçage de la corrosion. Ce choix réduit le nombre des paramètres aléatoires et on peut le justifier si on se rappelle que ces données ne semblent pas varier pendant la durée de vie de l'ouvrage.

9.4 Le(s) critère(s) de ruine

Le choix du critère de ruine reste une question arbitraire mais qui a une influence très importante sur la représentativité de l'analyse. La présente étude a été orientée pour répondre à des besoins de maintenance.

Le premier type d'état limite concerne la sûreté vis-à-vis de la défaillance mécanique de l'élément de construction. Par exemple, pour une poutre, cela revient à estimer le moment résistant et à le comparer aux sollicitations, comme dans la pratique courante des bureaux d'études. Cette approche n'est pas applicable, dans la pratique, à une analyse préliminaire de maintenance parce que l'évaluation des charges est trop complexe. Alors, on exprime le critère limite en terme de perte de capacité portante, par rapport à un élément sain.

$$\frac{M_{corrodé}}{M_{sain}} < 0,8 \quad \text{Eq. 168}$$

Cette approche est basée sur l'hypothèse que l'élément sain a été conçu pour « reprendre les sollicitations » avec une réserve de résistance d'environ 20 %. Les 20 % résultent d'une réévaluation des critères de sûreté.

Le deuxième type d'état limite auquel on s'intéresse concerne le service. En effet, le bon fonctionnement de l'ouvrage est menacé (pour des raisons esthétiques ou de sécurité du personnel) si la surface fissurée par la corrosion dépasse une certaine limite. Selon le modèle physique, l'apparition d'une épaufrure correspond à une diminution du rayon d'acier x_r de 0,05 mm (selon le Tableau 39, exposition atmosphérique). Le critère d'état limite s'écrit alors :

$$\Delta\Phi > 0,1mm \quad \text{Eq. 169}$$

$\Delta\Phi$ - la réduction du diamètre de l'armature (mm)

La probabilité de ruine ainsi calculée serait proportionnelle à la surface de l'ouvrage endommagée par la corrosion.

9.5 Les analyses effectuées

Deux jeux de données ont été considérés. Le premier, appelé « Cas concret », pourrait correspondre à un ouvrage réel, situé dans un microclimat bien précis. Les variables aléatoires sont caractérisées par des distributions gaussiennes. Les moyennes et les écarts types résultent des rapports d'expertise [Vanackere et coll., 1995] et sont précisés dans le Tableau 40. L'intérêt de cette étude est d'analyser, dans le temps, l'état de dégradation d'un ouvrage et d'illustrer ainsi les apports possibles d'une approche probabiliste.

Tableau 40 - Jeux de paramètres pour le cas concret

Nom	Désignation	Type	Min. ou Moyenne	Max ou écart-type
HR	pourcentage humidité relative (0-100)	Uniforme	55	90
GAMA	coef. exposition pour la carbonatation	determ.	1,1	1,1
CLINIT	conc. initiale du chlore g/l solution	determ.	0,05	0,05
CLSURF	conc du chlore à la surface g/l solution	Uniforme	16	19
RC28	résistance à la compression a 28 jours (MPa)	gauss	35	2
CIMENT	kg ciment par mètre cube de béton	gauss	370	10
DACL	coefficient de diffusion apparent du chlore m ² /s	gauss	3,5 ^E -12	2,0E-12
B	largeur de la poutre (m)	determ.	0,3	
H	hauteur de la section de la poutre (m)	determ.	0,6	
E	enrobage des armatures (cm)	gauss	3,5	0,5
N	Ea/Eb	determ.	15	
NBC	nombre de barres comprimées	determ.	2	
FIBCO	diamètre initial des barres comprimées (mm)	determ.	6	
NBT	nombre de barres tendues	determ.	2	
FIBTO	diamètre initial des barres tendues (mm)	determ.	12	
FE	limite élastique acier (MPa)	determ.	400	
ESP	espacement étriers (mm)	determ.	220	
FIETO	diamètre initial des étriers (mm)	determ.	6	
COANC R	coef ancrage	determ.	2	
IREFCO 2	courant de référence carbonatation microA/cm/cm	gauss	3,47	0,25
IREFCL	courant de référence chlore microA/cm/cm	gauss	12,17	1
NRDIAM	nombre de diamètres pour long. ancrage	determ.	50	
SOLBET	mass d'eau/mass de béton pour 1 m cube (0,1)	gauss	0,1	0,025

TEMPE	température (Celsius)	Uniforme	15	25
COTEM P	coefficient de température (5000)	determ.	5000	
T	temps à considérer (ans)	Uniforme	0	100

Le deuxième jeu de données est appelé « analyse de sensibilité » et représente un ensemble de valeurs possibles des différents paramètres. Les variables aléatoires sont caractérisées par des distributions uniformes. Ce jeu de valeurs permet de réaliser des études de sensibilité et est précisé dans le Tableau 41.

Tableau 41 - Jeux de paramètres type « étude de sensibilité »

Nom	Désignation	Type	Min.	Max.
HR	pourcentage humidité relative (0-100)	Uniforme	55	100
GAMA	coef. d'exposition pour la carbonatation	Uniforme	0,8	1,4
CLINIT	conc. initiale du chlore g/l solution	determ.	0,05	0,05
CLSURF	conc de chlore à la surface g/l solution	Uniforme	0,05	19
RC28	résistance à la compression a 28 jours (MPa)	Uniforme	25	40
CIMENT	kg ciment par mètre cube de béton	Uniforme	320	380
DACL	coefficient de diffusion apparent du chlore m ² /m/s	Uniforme	3,0E-12	5,0E-12
B	largeur de la poutre (m)	determ.	0,3	
H	hauteur de la section de la poutre (m)	determ.	0,6	
E	enrobage des armatures (cm)	Uniforme	2	5
N	Ea/Eb	determ.	15	
NBC	nombre de barres comprimées	determ.	2	
FIBCO	diamètre initial des barres comprimées (mm)	determ.	6	
NBT	nombre de barres tendues	determ.	2	
FIBTO	diamètre initial des barres tendues (mm)	determ.	12	
FE	limite élastique acier (MPa)	determ.	400	
ESP	espacement des étriers (mm)	determ.	220	
FIETO	diamètre initial des étriers (mm)	determ.	6	
COANC R	coef. ancrage	determ.	2	
IREFCO 2	courant de référence carbonatation microA/cm/cm	Uniforme	3	4
IREFCL	courant de référence chlore microA/cm/cm	Uniforme	12 (10)	13 (15)
NRDIAM	nombre de diamètres pour long. ancrage	Uniforme	50	
SOLBET	masse d'eau/masse de béton pour 1 m cub (0,1)	Uniforme	0,05	0,15
TEMPE	température (Celsius)	Uniforme	1	30
COTEM P	coefficient de température (5000)	determ.	5000	
T	temps à considérer (ans)	determ.	20	

Pour résumer, on présente dans le Tableau 42, les quatre types d'analyses effectuées.

Tableau 42 - Les types d'analyses effectuées

Type	Jeux des données	Critère d'état limite
1	Cas concret	Epaufure ($\Delta\Phi < 0,1$ mm)
2	Cas concret	Moment résistant ($M_{\text{corrodé}} > 0,8 M_{\text{sain}}$)
3	Analyse de sensibilité	Epaufure ($\Delta\Phi < 0,1$ mm)
4	Analyse de sensibilité	Moment résistant ($M_{\text{corrodé}} > 0,8 M_{\text{sain}}$)

9.6 Les résultats des analyses probabilistes

9.6.1 Etude d'un « cas concret »

L'allure générale des résultats, présentée à la Figure 85, est la même pour les analyses 1 et 2. Seules les valeurs numériques de la probabilité de ruine varient en fonction de l'état limite choisi.

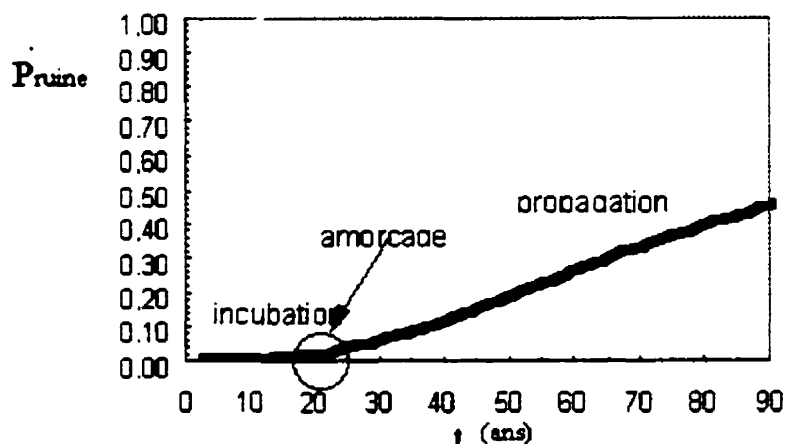


Figure 85 - L'évolution dans le temps de la probabilité de défaillance. On observe les trois phases distinctes de la corrosion proposée par Tuutti [1982].

Sur le graphique, on peut reconnaître les trois phases du processus de corrosion, définis schématiquement par Tuutti [1982]. L'intérêt de l'approche probabiliste est de pouvoir évaluer les périodes d'incubation, d'amorçage et de propagation d'une manière quantitative dans le cas où les distributions statistiques des paramètres d'entrée seraient connues.

Pour le même jeu de données, pour un temps fixé, le critère d'état limite correspondant aux épaufrures conduit à des probabilités de ruine beaucoup plus importantes que le critère en moment résistant (Figure 86). Ce résultat est très intéressant pour le processus de maintenance parce qu'il confirme que les altérations visibles, dues à la corrosion, deviennent importantes bien avant que la résistance de l'ouvrage ne soit réellement menacée.

De plus, ce type d'analyse probabiliste donne l'évolution de l'état de l'ouvrage en fonction du temps. Selon le critère limite choisi, le maître d'ouvrage définit une valeur maximale acceptable pour la probabilité de ruine. Les éléments de structure doivent être réparés ou remplacés avant que la probabilité de ruine ne dépasse cette limite.

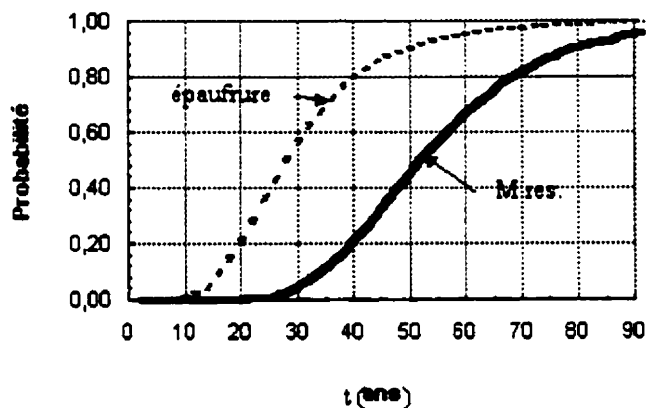


Figure 86 - L'évolution de la probabilité de ruine dans le temps selon le critère limite de fissuration et selon le critère mécanique

L'analyse des facteurs d'importance nous permet de retrouver des résultats qualitatifs qui concordent avec le retour d'expérience in situ. La période d'incubation est contrôlée par l'agressivité de l'environnement et les propriétés de transport du béton. On déduit que pour prolonger cette période, l'amélioration des qualités des matériaux est très utile. L'amorçage est contrôlé par l'enrobage. Donc au moment d'une expertise, on recommande de mesurer en premier ce paramètre pour identifier les zones à risque. La propagation de la corrosion est

contrôlée en majorité par les paramètres environnementaux (humidité relative et température). Les courants de référence ont très peu d'influence, ce qui est une coïncidence heureuse parce qu'ils sont des paramètres difficilement mesurables.

Du point de vue mathématique, la validité de ces conclusions est limitée au modèle et aux données utilisées.

9.6.2 Etude de sensibilité

Les analyses de type 3 et 4 permettent de réaliser des études de sensibilité. Par un premier calcul probabiliste, on a mis en évidence que les paramètres les plus importants étaient l'enrobage et la concentration en chlorures à la surface. Evidemment, on ne peut garantir la validité de ces résultats que pour les données du Tableau 41. On rappelle que la valeur des facteurs d'importance est sensible à l'étendue de la plage considérée (valeurs minimales et maximales des lois uniformes). En effet, si un paramètre est pris comme déterministe, son facteur d'importance est nul.

La Figure 87 illustre le type de résultats que l'on peut obtenir avec cette démarche d'étude de sensibilité. Par exemple, pour un enrobage fixé à 4,5 cm, on peut dire que l'on est assuré de ne pas avoir une perte de moment résistant inférieure à 20%, pour toute valeur des autres paramètres du modèle compris dans les intervalles d'étude du Tableau 41. On aura des conclusions similaires en fixant la valeur de l'enrobage à 3 cm et la concentration en chlorures à la surface à 5 g/l. Une telle approche permet de lister les différents contrôles nécessaires pour une bonne réalisation ou suivi d'un ouvrage.

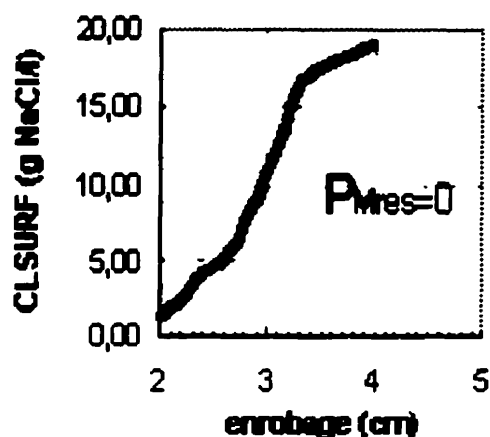


Figure 87 - L'enrobage de béton nécessaire, en fonction de la concentration en chlorures à la surface, pour assurer sur une période de 20 ans une perte de moment résistant inférieure à 20%.

9.7 Conclusions

La présente étude illustre la possibilité de prendre en compte le caractère aléatoire des entrées du modèle physique de corrosion proposé. Grâce à ce type d'approche, on peut estimer l'augmentation dans le temps de la probabilité de défaillance et l'évolution de la fissuration dues à la corrosion. Les résultats d'une telle approche peuvent constituer une aide à la maintenance.

De plus, la réalisation d'études de sensibilité déterministes à l'aide de l'outil probabiliste met en évidence les paramètres les plus importants afin de pouvoir plus facilement discriminer les situations de défaillance et celles de sûreté. Ce type de résultats peut aider, par exemple, à définir les contrôles de qualité à réaliser lors de la construction d'un ouvrage.

De plus, ce type d'utilisation des méthodes probabilistes devrait permettre la formulation des recommandations nouvelles pour la conception et la maintenance des ouvrages. A terme, ces concepts seront intégrés dans un outil probabiliste d'aide à la décision pour la maintenance des ouvrages en génie civil.

CHAPITRE X

10. Comparaison entre les prédictions et le retour d'expérience sur des éléments en béton armé de grandes dimensions soumis à la corrosion

10.1 Analyse des poutres vieillies en ambiance saline au L.M.D.C. de Toulouse (16 ans d'essai)

Depuis 1984, le L.M.D.C. de Toulouse poursuit un programme expérimental dont l'objectif est d'étudier l'évolution du processus de corrosion des armatures dans le béton armé, en ce rapprochant au maximum des conditions réelles de fonctionnement. Les travaux se déroulent dans le cadre de plusieurs programmes de recherche (AFREM, GEO) impliquant des regroupements de laboratoires et des industriels comme EDF [François et coll., 1994] [Castel, 2000].

Les corps d'épreuve sont des poutres en béton armé de section 150 x 280 mm et de longueur 3000 mm, séparées en deux groupes distincts en fonction de l'enrobage. Les poutres dites de «type A » ont un enrobage de 4 cm (la valeur maximale imposable par le règlement français). Les poutres de type B ont un enrobage de 1 cm. Les détails constructifs sont présentés dans la Figure 88.

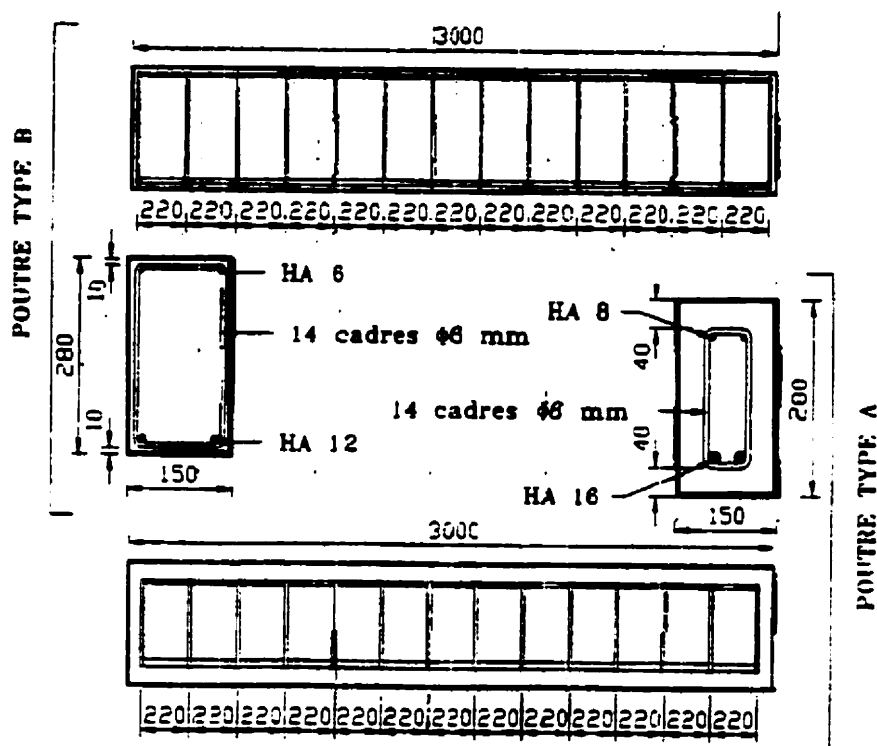


Figure 88 - Schéma des poutres [François, 1994]

La composition du béton utilisé est présentée dans le Tableau 43 et ses caractéristiques mécaniques à 28 jours dans le Tableau 44. L'acier utilisé est de type Fe 40 avec une limite élastique de 400 MPa.

Tableau 43 - La composition du béton utilisé [François et coll., 1994]

Granulats roulés silico-calcaires 5 / 15 mm	1220 kg / m ³
Sable	820 kg / m ³
Ciment CPA 55R	400 kg / m ³
Eau	200 kg / m ³
e/c	0,5

Tableau 44 - Les propriétés mécaniques du béton à 28 jours [François et coll., 1994]

Résistance caractéristique de compression	42,3 MPa
Résistance moyenne de compression	45,4 MPa
Résistance moyenne de traction par fendage	4,7 MPa

Les poutres ont été conservées chargées (flexion trois points) pour reproduire un état de fissuration similaire au comportement en service. La présence des chlorures est assurée par un brouillard salin généré par des pulvérisateurs alimentés en air comprimé à 0,1 MPa et en eau salée à 35 g de NaCl par litre.

Les conditions de conservation sont résumées dans le Tableau 45.

Tableau 45 - Conditions d'essai [Castel, 2000]

0 – 6 ans	pulvérisation continue (HR=100 %, T =20°C)
6 – 9 ans	cycles hebdomadaires 1 semaine pulvérisation (HR = 100 %, T=20 °C) 1 semaine séchage en laboratoire (HR=50 %, T=20°C)
9 – 14 ans	cycles hebdomadaires 1 semaine pulvérisation (HR =100 %, T=20°C) 1 semaine séchage à l'extérieur (environnement de Toulouse)

Dans un premier temps, nous allons utiliser les données expérimentales publiées par le L.M.D.C. [François, 1994] pour examiner la validité de nos prédictions concernant la pénétration des ions chlore dans le béton. En utilisant la composition du béton (Tableau 43) et la méthode d'estimation des caractéristiques du béton proposée dans ce document (paragraphes 5.2 et 5.3) nous prédisons les valeurs du Tableau 46 :

Tableau 46 - Valeurs prédites des caractéristiques matériau du béton

Porosité du béton	0,14
Coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton (D_{Cl})	6,94 E-12 m ² /s
Coefficient d'interaction chlore – béton (η)	0,25

Sur la base des valeurs du Tableau 46 et de la méthode simplifiée du chapitre 5.2 nous avons estimé le profil de pénétration des ions chlore à 5 ans. Implicitement, nous avons considéré des conditions aux limites constantes (35 g NaCl / l solution externe, 20 °C, 100 % HR). Cette estimation est comparée aux résultats expérimentaux de François [1994] dans la Figure 89.

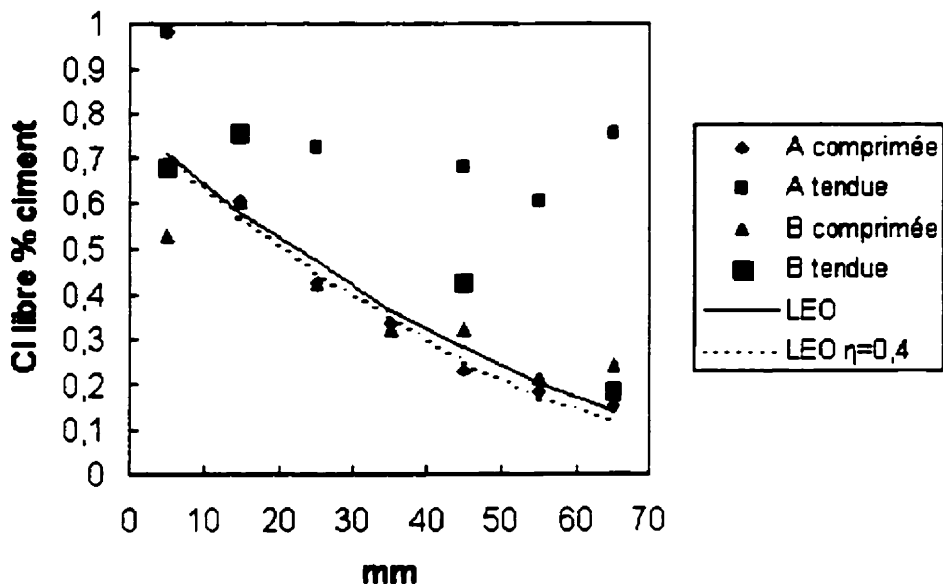


Figure 89 - Profils de pénétration à 5 ans des ions chlore, exprimés en % de chlore libre par rapport à la masse de ciment. Comparaison expérience - prédiction

A, B – points expérimentaux de François [1994] des poutres « A » et « B » dans les zones tendues et comprimées

LEO – prédiction du modèle simplifié avec les données du Tableau 46

LEO – prédiction du modèle simplifié avec la porosité et D_{Cl} du Tableau 46 et $\eta=0,4$

Dans la Figure 89, on remarque que les résultats expérimentaux sont différents dans les zones tendues (fissurées) et comprimées (non fissurées) et que l'écart est de 100 %. La prédiction « en aveugle », notée LEO sur la figure, a une bonne précision, surtout par rapport aux zones non fissurées.

Nous notons que le rapport chlore libre – chlore lié a été déterminé expérimentalement (Figure 90).

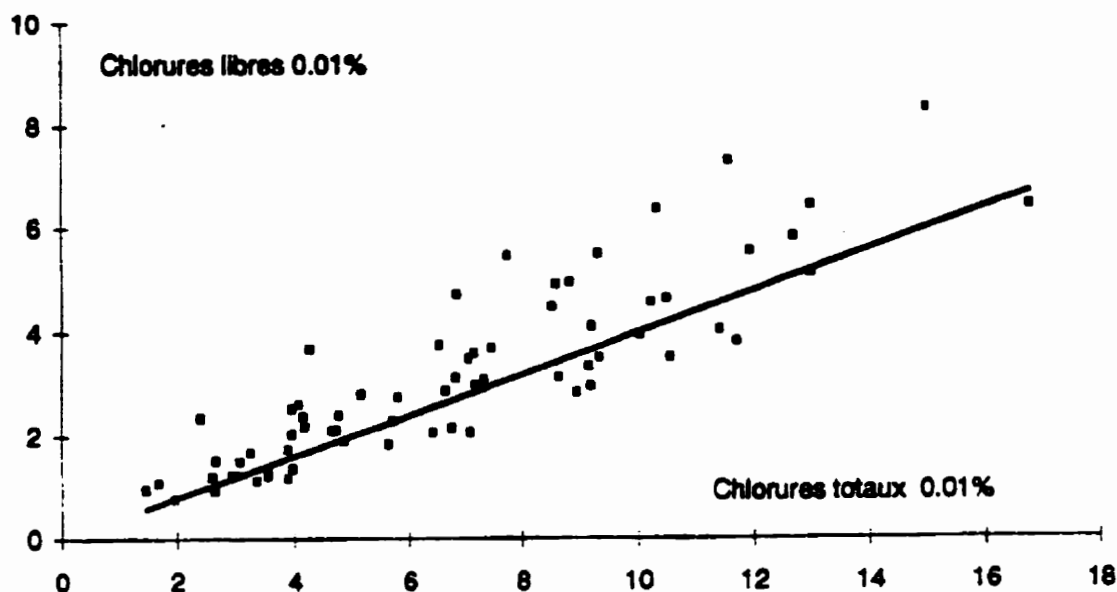


Figure 90 - Relation chlore libre – chlore total [François, 1994]

On remarque qu'une relation linéaire entre le chlore libre et le chlore total est une approximation acceptable. Ceci confirme les choix faits lors de la modélisation. On note que la moyenne du rapport $Cl_{\text{libre}}/Cl_{\text{total}}$ correspond à un coefficient d'interaction chlore – béton de 0,4 (et non de 0,25 comme on l'a prédit). Cette différence à une faible répercussion sur le profil de chlore, comme on peut le voir dans la Figure 89.

La principale difficulté pour une analyse à long terme du comportement des poutres est liée aux cycles d'humidité et de température auxquels celles-ci ont été soumises dans les huit dernières années. Comme notre démarche utilise des valeurs « moyennes » et que nous travaillons ici dans un cadre déterministe, nous avons effectué plusieurs calculs et obtenu une plage de valeurs plausibles pour le comportement des corps d'épreuve. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 47 et comparés aux données expérimentales.

Tableau 47 - Comparaison estimation – données expérimentales pour les poutres de type B (1 cm d'enrobage)

Paramètre	Estimation	Expérimental
T	20 °C (selon le Tableau 45)	
HR	75 % .. 95 % 75 % - HR moyenne à l'extérieur 95 % HR pessimale pour la corrosion	
Amorçage de la corrosion	0,2 .. 0,9 ans pour les étriers 0,7 .. 2,7 ans pour les aciers longitudinaux	0,5 ans selon les mesures de potentiel [François, 1994] (étriers et aciers longitudinaux confondus)
Réduction de section d'acier à 13 ans	16 % .. 45 % les étriers 10 % .. 20 % les aciers longitudinaux	varie le long des poutres 2 % .. 19 % les aciers longitudinaux
Perte de moment résistant à 13 ans ¹²	18 % .. 50 %	20 % sur un corps d'épreuve [Castel, 2000]
Perte de rigidité à 13 ans	20 % .. 45 %	20%.. 30 % varie selon les corps d'épreuve [Castel, François, Arliguie, 1997]

On remarque que la plage de valeurs possibles indiquée par les prédictions est en concordance avec les données expérimentales de L.M.D.C. Il est important de souligner que ces résultats sont obtenus dans les cadres des hypothèses simplifiées de notre démarche globale (matériaux homogènes). Le rôle de la fissuration n'a pas été pris en compte. Cette analyse montre que la fissuration influence peu le comportement global des éléments en béton armé. Bien sûr le comportement local est affecté par des hétérogénéités (voir [Castel, 2000] pour une analyse plus approfondie), mais à l'échelle de la structure les défauts sont moins visibles.

L'avantage de la méthode simplifiée proposée est de pouvoir faire une estimation de l'état des corps d'épreuve, même en l'absence de données expérimentales (Tableau 48).

¹² La perte de moment résistant ainsi calculé ne prend pas en compte les transformations du béton à long terme (l'augmentation de la résistance mécanique en compression, fluage, etc.)

Tableau 48 Estimation de l'état des poutres de type A (4 cm d'enrobage) dans l'année 2000 (16 ans d'exposition)

Paramètre	Estimation	Expérimental
T	20 °C (selon le Tableau 45)	
HR	75 % .. 95 % 75 % - HR moyenne à l'extérieur 95 % HR pessimale pour la corrosion	
Amorçage de la corrosion	3,2 ans pour les étriers 4,5 ans pour les aciers longitudinaux	
Réduction de section d'acier à 16 ans	10 % .. 35 % les étriers 6 % .. 20 % les aciers longitudinaux	
Perte de moment résistant à 16 ans ¹²	10 % .. 34 %	
Perte de rigidité à 16 ans	15 % .. 44 %	

En comparant les résultats du Tableau 47 et Tableau 48 nous remarquons que l'évolution des poutres de type A suit celle des poutres de type B avec un retard de 4 ans environ. Ce retard est dû aux 3 cm d'enrobage supplémentaire. La pertinence de cette conclusion doit être appréciée sur la base des essais futurs de L.M.D.C.

10.2 Analyse des poutres vieillies en environnements agressifs (marin et industriel) de INCERC Roumanie (20 ans d'essai)

Dès les années 1970, l'Institut National de Recherche en Construction de Roumanie (INCERC) a entrepris des recherches concernant le comportement des éléments en béton soumis à l'action des différents environnements agressifs. Une vingtaine de poutres en béton armé et béton précontraint, sollicitées en flexion quatre points ont été placées dans des conditions d'agressivité naturelle (environnement marin) et industrielle (chimique). En 1999, une collaboration entre la Division R&D d'EDF et INCERC a permis la réalisation d'un travail de synthèse sur le retour d'expérience [Pepenar, 1999] afin d'apporter des éléments de réponse concernant :

- la perte de capacité portante sous l'action d'environnements agressifs ;

- le rôle de la fissuration dans la cinétique de dégradation ;
- l'efficacité à long terme des revêtements de protection ;
- la pertinence des techniques d'auscultation électrochimiques en présence de fissures.

Dans ce chapitre, nous allons comparer les prédictions basées sur la démarche globale et les résultats d'expertise sur des corps d'épreuve en béton armé, non protégé.

Nous nous sommes intéressés aux poutres en béton armé, appelées série II dans [Pepénar, 1999]. Toutes les poutres ont les mêmes caractéristiques géométriques, comme dans la Figure 91.

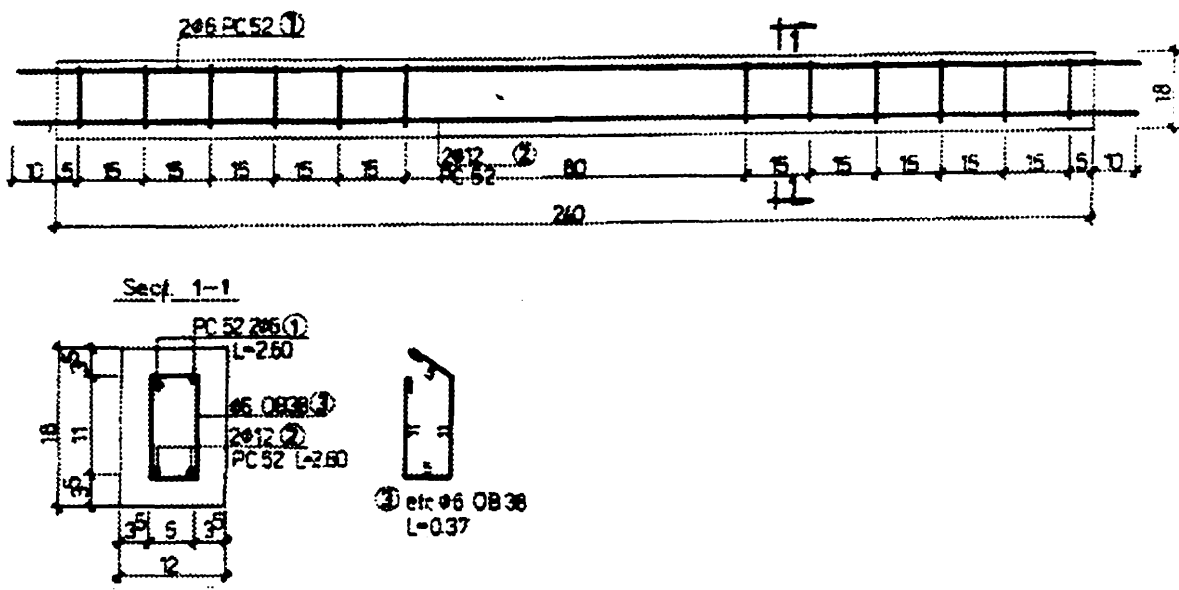


Figure 91 - La géométrie des poutres et le schéma de ferrailage. Les dimensions sont en cm.

Les caractéristiques du béton (OS 500) sont présentées dans le Tableau 49.

Tableau 49 Composition du béton [Pepenar, 1999]

Granulats siliceux 5 / 16 mm	
Sable	
Ciment portland à haute résistance initiale	500 kg /m ³
Eau	195 kg /m ³
Résistance en compression (28 j)	37,5 MPa
Densité du béton	2300 kg/m ³

Les armatures longitudinales sont en acier avec une résistance minimale de 510 MPa et sont profilées pour augmenter l'adhérence.

Les poutres ont été soumises aux charges extérieures de longue durée en les couplant deux à deux, dans le but de réaliser une sollicitation de flexion dans la zone centrale de 100 cm de longueur. Par la mise en charge, il a été reproduit un état de fissuration prévu par le règlement roumain, correspondant à une ouverture maximale de fissure de 0,15 mm.

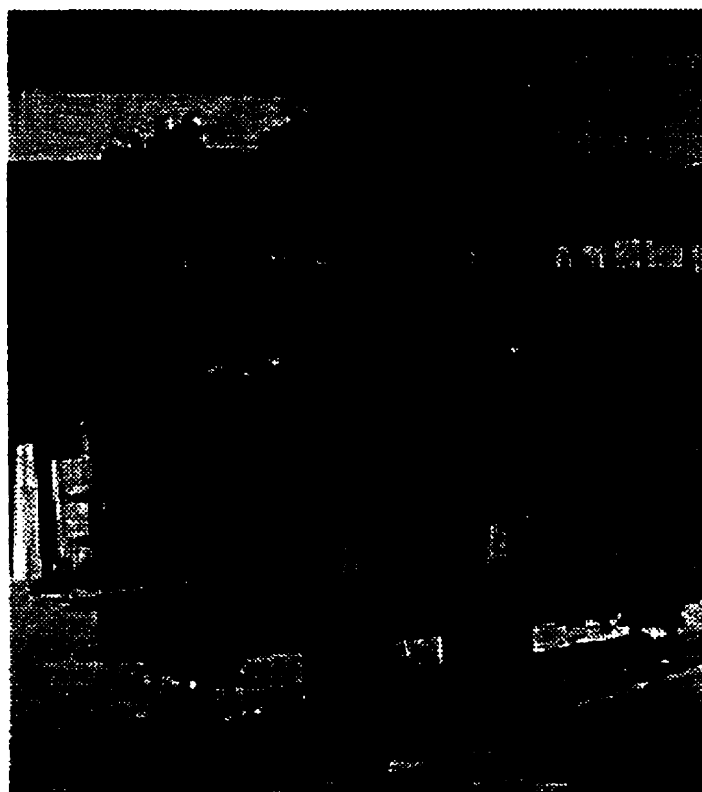


Figure 92 - Poutres conservées sous charge à la station d'essai en environnement marin de Constanta

Les poutres que nous allons analyser ont été conservées pendant 20 ans dans deux types d'environnement agressifs. Dans un premier cas, il s'agit d'une exposition à l'atmosphère marin dans un site d'essais à Constanta, au bord de la Mer Noire (Tableau 50). Dans un deuxième cas, les éléments ont été déposés dans une entreprise chimique de l'industrie du chlore et des produits chlorosodiques (Tableau 51).

Tableau 50 - Les caractéristiques de l'atmosphère marin à Constanta.

Humidité relative moyenne	
saison chaude	64,3 %
saison froide	84 %
Température moyenne de l'air	
saison chaude	28 °C
saison froide	4 °C
Radiation solaire moyenne (exposition ensoleillée)	129 Kcal/cm ² an
Salinité des aérosols	
saison chaude	7,6 g Cl/l solution
saison froide	11,5 g Cl/l solution
Salinité de l'eau de mer	12 g Cl/l solution

Tableau 51 - Les caractéristiques de l'environnement industriel chimique

Humidité relative moyenne	80 %
Agents agressifs (gaz et vapeurs)	
Cl ₂	3,6 mg/m ³ air
HCl	3,9 mg/m ³ air

Après 20 ans de conservation, les poutres ont été examinées et chargées jusqu'à la ruine et le diagramme moment – flèche a été tracé. L'observation visuelle des poutres a mis en évidence une série de dégradations locales :

- aspect superficiel dégradé par suite de la détérioration de la matrice cimentaire sous l'action des agents agressifs à caractère acide dans l'atmosphère industrielle chimique ;
- **fissures parallèles aux aciers longitudinaux tendus** et des épaufrures locales suite à la corrosion, notamment dans le cas des poutres exposées dans l'atmosphère industrielle chimique ;
- **taches de rouille** sur la surface des poutres au voisinage des **zones prefissurées** du béton (suite au chargement mécanique) ;
- aucune pathologie de corrosion n'a été observée dans les zones comprimées** (béton non fissurées).

10.2.1 Données considérées pour la prédiction de la dégradation

Nous avons estimé les caractéristiques de transport du béton ordinaire sur la base des données du Tableau 49.

Tableau 52 - Valeurs prédites des caractéristiques du béton ordinaire

Porosité du béton	0,14
Coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton (D_{Cl})	4,5 E-12 m ² /s
Coefficient d'interaction chlore – béton (η)	0,5

Les caractéristiques considérées de l'environnement marin sont présentées dans le Tableau 53.

Tableau 53 - Description de l'environnement marin considéré lors de l'analyse

Humidité relative (la moyenne entre la saison chaude et froide)	75 %
Température moyenne	16 °C
Coefficient d'exposition à la carbonatation (structure soumise à la pluie)	0,9
Concentration des ions chlore en surface (identique à celle de l'eau de mer)	12 g Cl ⁻ / l solution

Dans le Tableau 53, nous avons considéré que la concentration en ions chlore en surface est égale à celle des ions chlore dans l'eau de mer. Malgré le fait que les poutres ont une exposition atmosphérique et que lors de la saison chaude, la teneur en chlore des aérosols diminue au dessus de cette valeur (selon le Tableau 50). Nous avons fait ce choix pour considérer la capacité de stockage des chlorures du béton de surface

Les caractéristiques considérées pour l'environnement chimique sont présentées dans le Tableau 54.

Tableau 54 - Description de l'environnement industriel chimique considérée lors de l'analyse

Humidité relative	80 %
Température moyenne (température de moyenne de la chambre)	20 °C
Exposition à la carbonatation (structure abritée contre la pluie)	1,2
Concentration des ions chlore en surface (correspond à 0,14 % Cl ⁻ libre par rapport à la masse de béton [Pepénar, 1999])	30 g Cl ⁻ / l solution

Les modèles dont nous disposons n'ont pas permis d'estimer la concentration des ions chlore à la surface du béton sur la base de la concentration de Cl₂ et de HCl dans l'air (Tableau 51). Nous avons estimé cette concentration directement à partir des résultats d'expertise du béton de surface [Pepénar, 1999].

10.2.2 Prédiction du comportement après 20 ans d'exposition atmosphérique dans l'environnement marin

La démarche globale a été appliquée pour prédire le vieillissement des poutres en béton armé à 20 ans (l'âge de l'expertise). Les résultats sont présentés dans le Tableau 55 et le profil prédit d'ions chlore dans la Figure 93.

Tableau 55 - La prédiction du vieillissement des poutres en béton armé après 20 ans d'exposition en milieu marin

Paramètre	Estimation	Expertise [Pepénar, 1999]
Profondeur de carbonatation	8 mm	10 mm
Profil des ions chlore libres	voir la Figure 93	en surface 0,36 % Cl ⁻ libre par rapport au ciment
Amorçage de la corrosion	à 6 ans pour les étriers à 8 ans pour les aciers longitudinaux	
Réduction de section d'acier	3 % pour les aciers longitudinaux 8 % pour les étriers	
Épaufrures, fissuration suite à la corrosion	apparition à 7 ans au droit des étriers apparition à 9,3 ans au droit des aciers long.	constatées lors de l'expertise dans les zones tendues
Perte de moment résistant	6 %	

Capacité portante de l'élément sain, selon nos calculs	16,7 kNm	
Moment de rupture	15,7 kNm	15,9 kNm

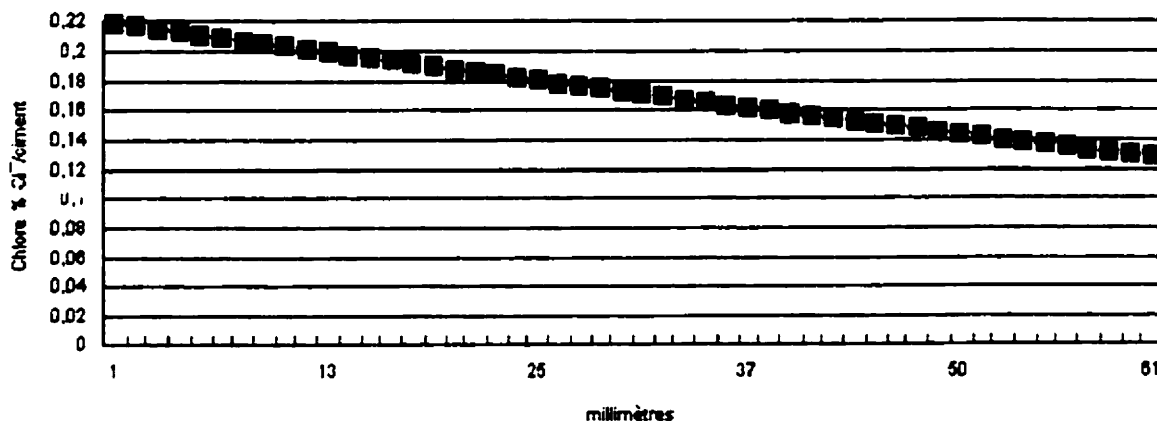


Figure 93 - Le profil prédit de chlore libre (% par rapport au ciment) après 20 ans d'exposition en environnement marin

L'analyse des résultats du Tableau 55 nous permet d'apprécier la qualité de la prédiction. La profondeur de carbonatation est estimée avec une précision de 20 %.

Notons que la teneur en ions chlore du béton de peau (0 – 5 mm de profondeur) est avec 40 % plus faible que les valeurs mesurées. Les résultats d'expertise [Pepénar, 1999] indiquent d'une manière systématique des valeurs de 0,3 - 0,36 Cl⁻ % libre / ciment à la surface de tous les corps d'épreuve non protégés, soumis à l'environnement marin. Ces données correspondent à une concentration des ions chlore dans la solution des pores de l'ordre de 19,6 g Cl⁻ libre / l. Celles-ci dépassent la teneur en ions chlore des aérosols et de l'eau de mer (Tableau 50). Nous attribuons cet effet à la cristallisation de sels dans le béton de peau et à la vaporisation de l'eau sous l'effet de la radiation solaire.

Le moment capable résiduel est estimé avec une précision de 2 %.

10.2.3 Prédiction du comportement après 20 ans d'exposition atmosphérique dans un environnement industriel chimique

Les prédictions ont été effectuées sur la base des caractéristiques matériaux du Tableau 49 Tableau 52 et de l'environnement du Tableau 54. Les résultats sont présentés dans le Tableau 56 et dans la Figure 94.

Tableau 56 - La prédiction du vieillissement des poutres en béton armé après 20 ans d'exposition en milieu industriel chimique

Paramètre	Estimation	Expertise [Pepenar, 1999]
Profondeur de carbonatation (ou désalcalinisation)	9 mm	12 mm
Profil des ions chlore libres	voir la Figure 94	en surface 0,6 % Cl ⁻ libre par rapport au ciment
Amorçage de la corrosion	à 3,5 ans pour les étriers à 4,5 ans pour les aciers longitudinaux	
Réduction de section d'acier	10 % pour les aciers longitudinaux 25 % pour les étriers	
Épaufrures, fissuration suite à la corrosion	apparition à 4,5 ans au droit des étriers apparition à 5,7 ans au droit des aciers long.	constatées lors de l'expertise dans les zones tendues
Perte de moment résistant	20 %	
Capacité portante de l'élément sain, selon nos calculs	16,7 kNm	
Moment de rupture	13,36 kNm	15 kNm

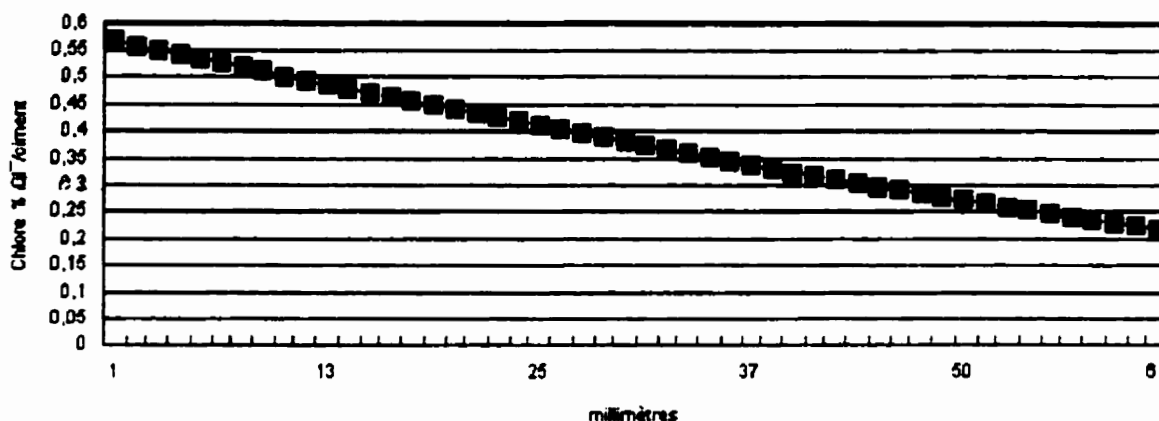


Figure 94 - Le profil prédit de chlore libre (% par rapport au ciment) après 20 ans d'exposition en environnement industriel

Nous constatons que la profondeur de désalcalinisation mesurée est significativement plus grande (25 %) que celle prédite. On se demande si la carbonatation est le seul phénomène à l'origine de la réduction du pH. L'acide chlorhydrique atmosphérique (Tableau 51) peut avoir un tel effet sur le béton, mais dans l'état actuel de connaissances scientifiques, il est difficile de quantifier ce type d'agression.

Le moment résistant résiduel estimé est en assez bonne corrélation avec le résultat d'essai (10 % d'erreur).

10.3 La prédiction du comportement des corps d'épreuve en béton armé fissuré – Conclusions

L'étude montre que la démarche globale proposée conduit à des évaluations fiables des caractéristiques mécaniques résiduelles. L'erreur des prédictions est, généralement, inférieure à 15 %.

La méthode proposée donne un aperçu correct de l'évolution dans le temps des phénomènes de dégradation des éléments en béton armé soumis à la corrosion.

La principale source d'imprécision dans l'utilisation de cette démarche est la caractérisation de l'environnement agressif. La définition des conditions aux limites, sur la base de la teneur en agents agressifs de l'environnement, reste un exercice difficile, notamment dans le cas de

l'exposition atmosphérique. Des développements supplémentaires sont nécessaires pour améliorer la caractérisation de l'influence des cycles externes d'humidité et température.

Les méthodes d'estimation des caractéristiques de transport du béton, à partir de la formulation, s'avèrent utiles et fiables, comme le démontre la qualité des prédictions.

Dans nos analyses, nous avons négligé l'influence de la fissuration d'origine mécanique sur la diminution de capacité portante **globale** provoquée par la corrosion. Il paraît que cette hypothèse n'affecte pas les prédictions d'une manière significative. Cette conclusion est confirmée par des résultats expérimentaux de Pепенar [1999] qui a observé de très faibles différences (5 %) entre les diagrammes moment - flèche des poutres conservées fissurées, sous charge, et des poutres conservées non fissurées (Figure 95).

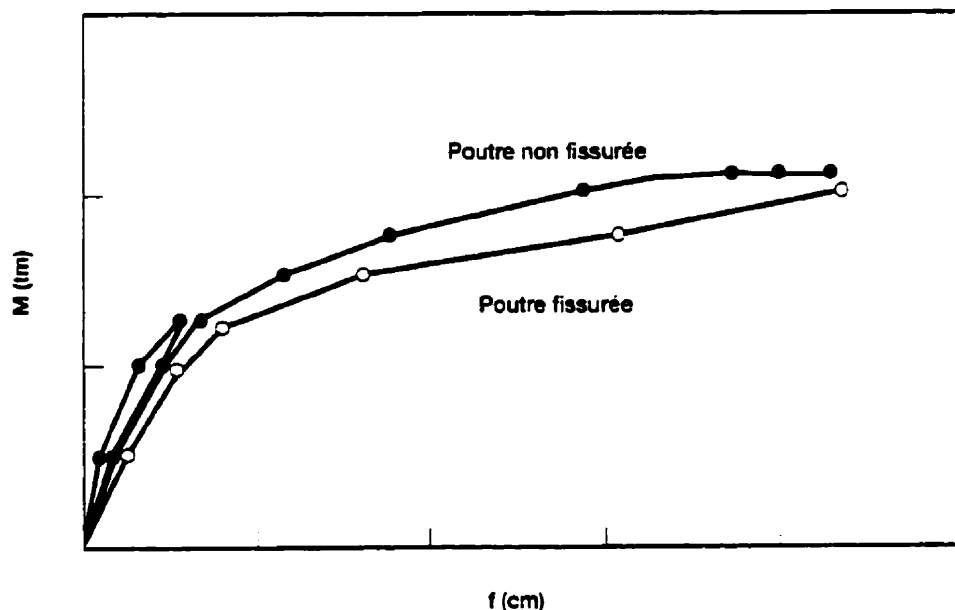


Figure 95 - Diagrammes expérimentaux moment – flèche des poutres fissurées et non fissurées conservées en environnement marin [Pепенar, 1999]

Par contre, **au niveau local** les observations in situ (paragraphe 10.2) ont montré que la formation des épaufrures et les traces de rouille se sont localisées exclusivement dans les zones pre fissurées par le chargement mécanique. Ce constat confirme nos observation sur la concentration des zones anodiques en pointe de fissure (paragraphe 7.6.2). Ce phénomène

mérite d'être étudié plus en détail dans le futur, afin de caractériser mieux le **comportement local** dans les zones à risque.

Dans l'ensemble, la démarche globale proposée dans ce document est cohérente avec les résultats des essais à long terme sur des corps d'épreuve. Ces constats nous encouragent à l'appliquer dans l'analyse des dossiers industriels, comme présenté dans les paragraphes suivants.

10.4 Analyse de la perte de fonction des poteaux en béton armé supports de lignes électriques aériennes

Electricité de France possède environ 18 millions de supports en béton armé ou précontraint, pour un coût unitaire moyen de 2000 FF. Ce patrimoine est très hétérogène, les supports antérieurs à 1960 présentant un taux de désordres élevé [Vanackere, Vie, 1995].



Figure 96 - Poteau support de ligne endommagé par la corrosion des aciers [Vie, 1994]

Ainsi, l'établissement d'une méthode de gestion de la maintenance représente un enjeu économique important. En 1992, EDF a lancé une enquête sur l'état de dégradation des supports du département du Morbihan, qui comporte une zone littorale importante [Vie, 1994]. Les désordres observés sont liés principalement à la corrosion des armatures (Figure 96). Les

éléments les plus dégradés ont été testés en flexion composée en appliquant une charge horizontale à la partie supérieure, jusqu'à la rupture (Figure 97).



Figure 97 - Essai in situ de flexion composée sur un poteau EDF [Vanackere et coll., 1993].

Nous allons appliquer la démarche globale proposée dans ce document pour effectuer une prédiction de l'état de dégradation des poteaux. Nous avons choisi cet exemple parce qu'il illustre bien les modalités d'application des méthodes scientifiques à la réalité de terrain, souvent caractérisée par l'insuffisance des données disponibles. Grâce aux études approfondies, nous pouvons comparer, par la suite, les prédictions aux résultats d'expertise.

10.4.1 Données disponibles pour l'analyse

Nous allons estimer la perte de capacité portante pour l'un des poteaux en béton armé expertisé par Vanackere et coll. [1993]¹³. Les caractéristiques géométriques de la section et le ferrailage sont présentés (Figure 98) [Vie, 1994].

¹³ Poteau 4 dans [Vanackere et coll., 1993]

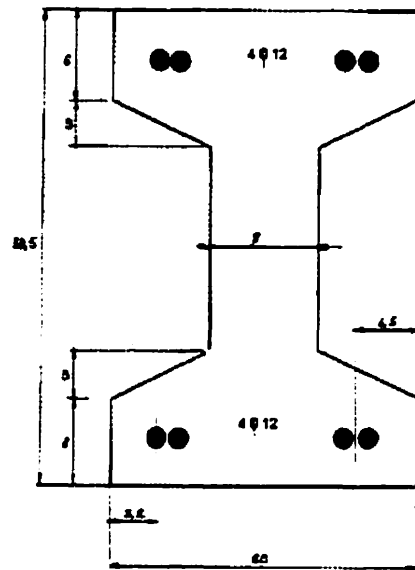


Figure 98 - La section d'un poteau pour le support des lignes de moyenne tension [Vie, 1994]

Le poteau a une hauteur de 12 m et, selon le cahier des charges, il doit résister à une force horizontale de 122 daN appliquée à la partie supérieure. La résistance en compression du béton est de 36,3 MPa et « la résistance de rupture de l'acier » est de 816 MPa [Vie, 1994]. Ces valeurs ont été obtenues par des expertises sur des éléments similaires. Le poteau a été installé en 1953 à proximité de Vannes, au bord de l'Océan Atlantique. On ne dispose d'aucune information supplémentaire concernant le fabricant et la composition du béton.

10.4.2 Données d'entrées estimées

Comme les informations précédentes ne suffisent pas pour une analyse, nous devons faire quelques suppositions concernant les données manquantes.

La région de Vannes se caractérise par une température moyenne annuelle de 8,8 °C. On suppose une humidité relative moyenne de 75 %. Comme l'élément est sur la côte, nous allons considérer que la concentration en ions chlore dans les aérosols est la même que dans l'Océan Atlantique (20 g Cl⁻ / l solution).

En nous basant sur des informations sur les pratiques de formulation des bétons des années 1950, nous supposons l'utilisation d'un ciment de classe 42 MPa dans un dosage de 350 kg/m³

et un volume de granulat (sable et gravier) de 60 % du mélange. Selon la loi de Feret, la résistance en compression du béton, correspond à un rapport e/c de 0,4. Avec ces données, on estime la formulation suivante pour la composition initiale du béton :

Tableau 57 - La composition du béton (estimation)

eau	136 kg/m ³
ciment	350 kg/m ³
sable	643 kg/m ³
granulats	964 kg/m ³

Avec les données du Tableau 57 et la méthode d'estimation des caractéristiques du béton proposée dans ce document (chapitre 5.3) nous prédisons les valeurs du Tableau 58.

Tableau 58 - Valeurs prédites des caractéristiques matériau du béton

Porosité du béton	0,11
Coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton (D_{Cl})	3,9 E-12 m ² /s
Coefficient d'interaction chlore - béton (η)	0,4

Ces résultats indiqueraient un béton de bonne qualité, étant donnée l'époque de construction.

10.4.3 Prédiction du comportement à 40 ans

La démarche globale a été appliquée pour prédire le vieillissement du poteau à 40 ans (l'âge que le support avait lors de l'expertise). Les résultats sont présentés dans le Tableau 59.

Tableau 59 - La prédiction du vieillissement du poteau support de lignes à 40 ans

Paramètre	Estimation	Expertise
Profondeur de carbonatation	12 mm	
Teneur en ions chlore au voisinage des aciers	0,24 % Cl ⁻ libre par rapport à la masse de ciment 13 g Cl ⁻ libre / l solution de pores	
Amorçage de la corrosion	à 11 ans	
Réduction de section d'acier	8 %	

Perte de moment résistant	15 %	
Capacité portante de l'élément sain ¹⁴ [Vie, 1994]	392 daN	
Charge de rupture ¹⁴	333 daN	375 da N

La différence entre la charge de rupture prédite et mesurée est de 11 %. L'absence de données sur la tenue réelle initiale des poteaux ne permet pas de quantifier de manière exacte la précision de l'estimation de la cinétique de vieillissement. Par contre, nous remarquons que la démarche globale indique que la perte de résistance mécanique après 40 ans est faible et que l'essai le confirme bien. Nous rappelons que l'élément testé a été choisi parce que lors de l'examen visuel, il présentait un état « avancé » de dégradation (Figure 96). Cet exemple confirme, une fois de plus, qu'il n'y a pas une corrélation directe entre l'état local de l'élément en béton armé et son comportement mécanique global.

10.5 L'étude du risque de corrosion sur un aéroréfrigérant

Les aéroréfrigérants des centrales EDF (Figure 99) font l'objet d'un suivi permanent afin de juger de leurs aptitudes à remplir les fonctions pour lesquelles ils ont été construits. Il a été observé que, dans certains cas, ils présentent de nombreuses fissures sur le parement externe et des traces de rouille évolutives [Robert, 1996]. Comme la corrosion et la fissuration sont des phénomènes qui sont observés ensemble, il a été posé la question si la corrosion des armatures est l'origine ou la conséquence de la fissuration. La réponse est importante pour le choix d'une éventuelle solution de réparation. Ainsi, la division R&D de EDF a été amenée à étudier l'importance de **la corrosion comme mécanisme de dégradation isolé**, et de présenter son évolution dans le cas où aucune réparation n'est effectuée. Cette étude [Courtois, Petre-Lazar, Gérard, 1999] s'appuie sur la démarche générale proposée dans le cadre de cette recherche doctorale. Nous la présentons brièvement pour illustrer la manière dont la modélisation utilise les résultats d'expertise de terrain pour conduire à une décision technique.

¹⁴ Force horizontale appliquée à la partie supérieure (Figure 97)

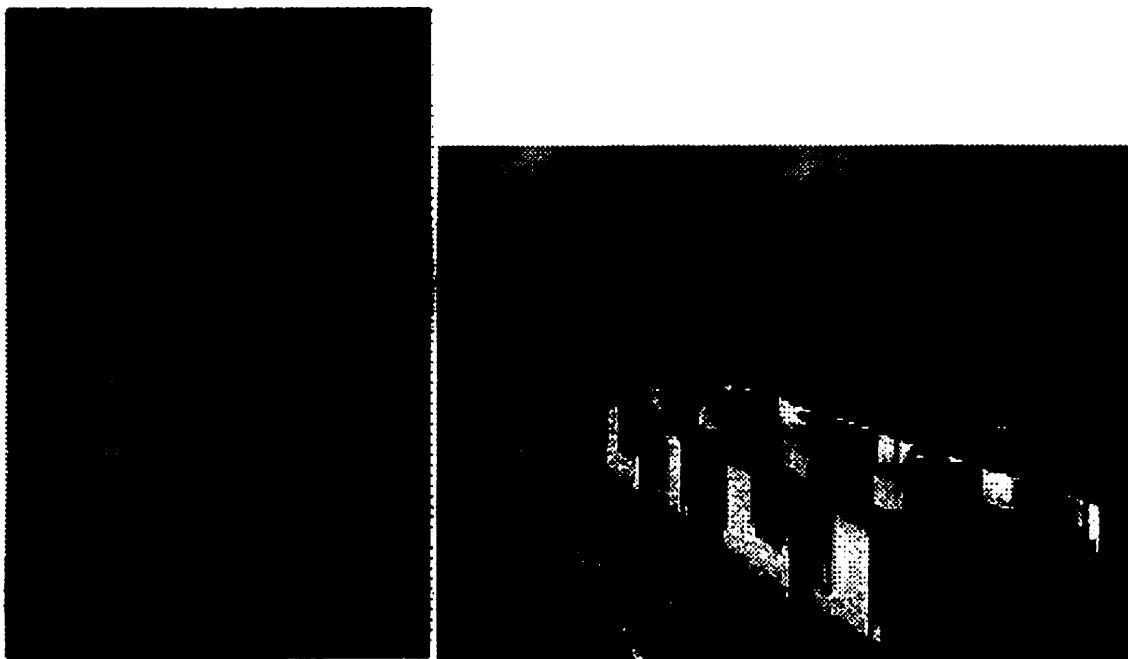


Figure 99 - Tour aéroréfrigérante

10.5.1 Entrées disponibles

Nous présentons ici le cas d'une tour aéroréfrigérante d'une hauteur de 180 m, âgée de 21 ans lors de l'expertise. Les résistances en compression moyennes du béton varie de 48 à 60 MPa. Pour les calculs, nous allons retenir la valeur de 48 MPa, la plus défavorable. Cette valeur moyenne correspond à un béton de classe 41 MPa.

En mai 1999, EDF a effectué des mesures in situ sur l'aéroréfrigérant. Des alpinistes ont procédé à un relevé des enrobages et de la profondeur de carbonatation selon 5 génératrices sur la face externe de la coque et 4 génératrices sur la face interne (un relevé tous les dix mètres sur chaque ligne de mesure). Ces données s'ajoutent au suivi systématique des défauts visibles (cartes de fissuration, traces de rouille, épaufrures, etc.). Selon les sondages, l'enrobage de l'acier varie de 21 mm à 57 mm sur la face interne de la coque et de 11 mm à 55 mm sur la face externe. (Nous rappelons que le cahier des charges prévoyait un enrobage minimal de 30 mm...).

La température extérieure varie de -10 °C à $+41\text{ °C}$. En fonctionnement, la température intérieure varie entre $+25\text{ °C}$ à $+40\text{ °C}$ (moyenne à 35 °C). Le gradient entre la face externe et

la face interne (température intérieure - température extérieure) varie entre -13 °C et $+18\text{ °C}$. Pour le calcul, on prendra une température de 35 °C pour l'intérieur et de 17 °C pour l'extérieur (température moyenne à l'intérieur et gradient maximal entre les deux faces).

De même, on considérera, en l'absence de données, une humidité relative de 100 % dans le béton de la face interne et une humidité relative de 80 % dans le béton de la face externe. Nous allons considérer un coefficient d'exposition à la carbonatation de 1,2 pour la face interne, soumise en permanence à une ambiance humide et de 0,9 pour la face externe qui subit les aléas météorologiques locaux et l'influence du panache de vapeur d'eau.

La situation géographique de l'emplacement de cet aéroréfrigérant exclut l'apport de chlore externe. Par contre, il y a une concentration de $1,14\text{ g/l}$ d'ions chlore libre dans les produits nettoyants utilisés à l'intérieur de la coque.

10.5.2 Résultats de l'analyse – Comparaison avec le REX

Une première conclusion est que la concentration en ions chlore est insuffisante pour l'amorçage de la corrosion des aciers si le béton n'est pas carbonaté au voisinage des armatures (Tableau 38). Le principal facteur de risque est donc la carbonatation. Dans le Tableau 60, nous présentons les estimations de la profondeur de carbonatation à 21 ans (l'âge de l'ouvrage lors de l'expertise) et à 60 ans (la durée de vie maximale qu'on peut attendre d'un aéroréfrigérant).

Tableau 60 - Les prédictions de la profondeur de carbonatation sur l'aéroréfrigérant

	21 ans	60 ans
Face interne	1 mm	1,5 mm
Face externe	5 mm	8,3 mm

La validité des prédictions est appréciée sur la base des données de terrain synthétisées dans la Figure 100 et la Figure 101.

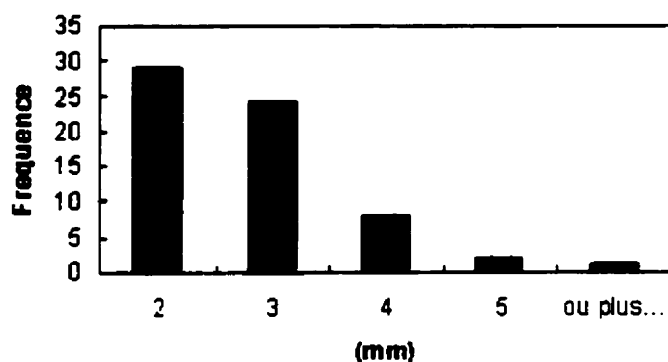


Figure 100 - Histogramme des profondeurs de carbonatation **mesurées à 21 ans sur la face interne de l'aéréréfrigérant**

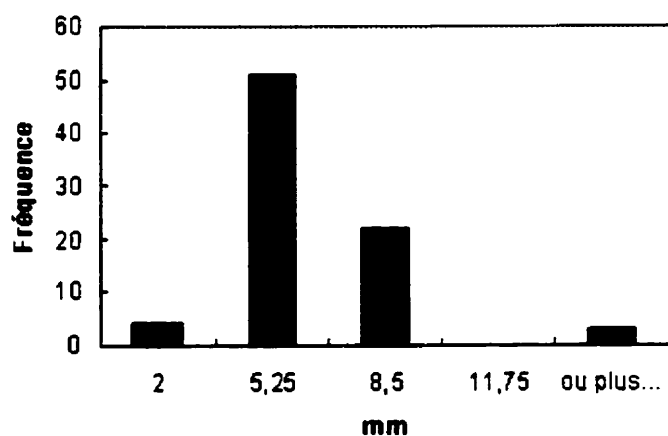


Figure 101 - Histogramme des profondeurs de carbonatation **mesurées à 21 ans sur la face externe de l'aéréréfrigérant**

Notons que les résultats du Tableau 60 sont déterministes, donc la profondeur de carbonatation sur l'ouvrage est caractérisée par une seule valeur. Dans les histogrammes (Figure 100 et Figure 101) on remarque qu'il existe des plages de valeurs (autour de 2 mm pour la face interne et autour de 5,25 mm pour la face externe) avec des probabilités d'occurrence plus importantes. Les comparaisons estimations déterministes – données de terrain seront faites par rapport à ces plages.

Comme prédit, on remarque que la carbonatation est plus importante sur la face externe, moins humide. La valeur la plus probable de la profondeur de carbonatation sur la face externe est

proche de celle estimée dans le Tableau 60. Sur la face interne, on remarque une cinétique de carbonatation plus rapide que celle prédite. Cette différence peut être le résultat des périodes d'arrêt de tranche quand la circulation de l'eau ne se fait plus et l'aéroréfrigérant sèche. L'hypothèse concernant l'humidité constante sur la face interne est à remettre en cause. Des données supplémentaires sur le temps moyen de fonctionnement de l'installation sont nécessaires pour affiner la prédiction.

Afin d'obtenir une vision globale de la répartition spatiale du front de carbonatation, des cartes de profondeur de carbonatation sont tracées (Figure 102). A 21 ans, les cartes ont été tracées en utilisant une interpolation polynomiale d'ordre quatre des données d'expertise. Cette méthode fournit un lissage des données et permet d'obtenir une courbe de tendance pour localiser les zones les plus carbonatées de l'ouvrage. Nous remarquons que la carbonatation est plus importante sur la face Nord des deux côtés. Les cartes des défauts établies par les équipes de maintenance indiquent que l'ouvrage est plus endommagé sur la face Sud (fissuration, traces de rouille, épaufrures). Il semble qu'il n'y a pas de corrélation entre la profondeur de carbonatation et les pathologies observées.

La profondeur de carbonatation à 60 ans est estimée par une extrapolation des résultats d'expertise à 21 ans, selon une loi en racine carrée de temps. Cette démarche est équivalente à la réévaluation du coefficient d'exposition à la carbonatation (γ) en chaque point. On considère implicitement que les caractéristiques de l'environnement et des matériaux ne changent pas de manière significative dans l'intervalle de prédiction.

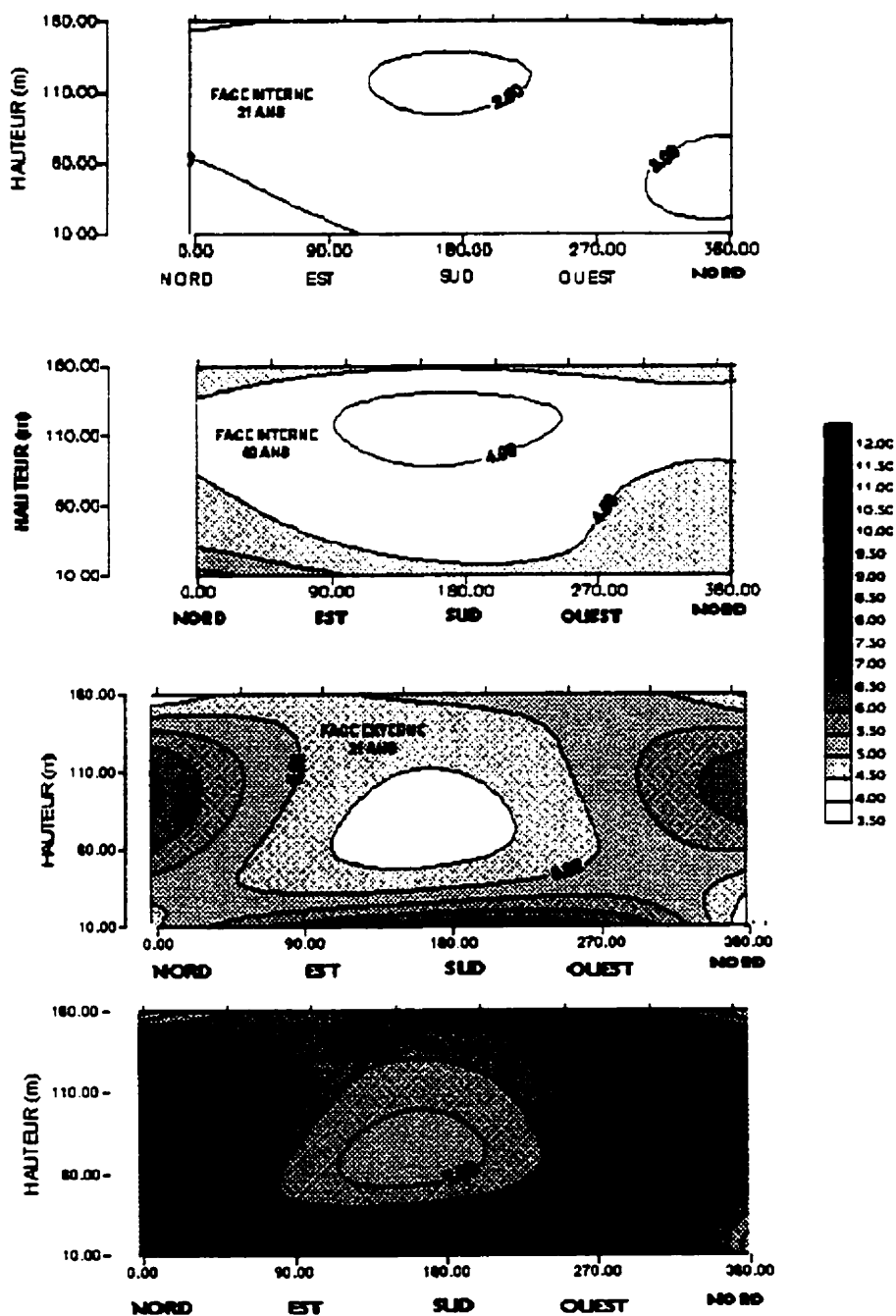


Figure 102 - Les cartes de profondeur de carbonatation sur la surface développée de l'aéroréfrigérant (faces interne et externe à 21 et 60 ans) [Courtois, Petre-Lazar, Gérard, 1999]

L'analyse des prédictions du Tableau 60 et de la Figure 102, comparées à l'enrobage, indique qu'il n'y a pas de risque d'amorçage de la corrosion à cause de la carbonatation. Les aciers restant au-delà du front de carbonatation (voir par exemple la Figure 103).

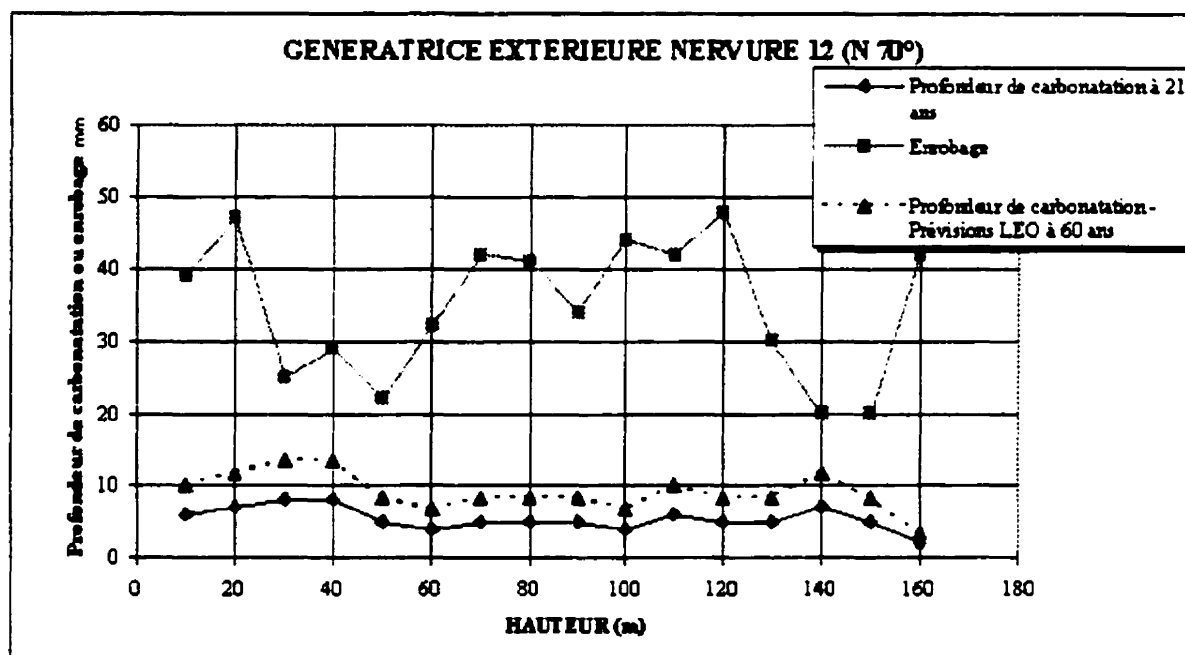


Figure 103 - La profondeur de carbonatation et l'enrobage sur une génératrice de l'aéroréfrigérant [Courtois, Petre-Lazar, Gérard, 1999].

La conclusion de l'étude est que la corrosion, considérée comme un phénomène de dégradation unique, n'est pas un danger pour la tenue de l'aéroréfrigérant. Il n'est pas nécessaire de traiter l'ensemble de l'ouvrage contre la corrosion. Les pathologies de corrosion constatées sur l'aéroréfrigérant sont les résultats des défauts ponctuels et de la fissuration. L'ouverture excessive des fissures provoque la dépassivation des aciers et alors la corrosion peut devenir un facteur aggravant et augmenter la fissuration suite à l'effet mécanique de la formation d'oxydes (selon le chapitre 7). Toute étude ultérieure et toute option de réparation devra prendre en compte cette interaction fissuration / corrosion.

CHAPITRE XI

11. Conclusions générales

L'objectif principal de cette thèse est de proposer une approche globale pour la prédiction du vieillissement des ouvrages en béton armé soumis à la corrosion des aciers et de quantifier les pertes de fonction associées à ce phénomène. Afin que nos développements soient utilisés par les praticiens du génie civil, il a fallu se soucier du temps de calcul requis par les analyses et de la disponibilité des données. Etant donnée la complexité de la problématique étudiée, nous avons choisi de travailler avec des modèles décrivant d'une manière simplifiée la physique des principaux mécanismes de dégradation. Des méthodes d'estimations sont fournies pour les entrées les moins accessibles sur le terrain. Pour la validation et qualification industrielle, nous avons constitué une base de données de retour d'expérience in situ des ouvrages âgés de 15 à 40 ans en bord de mer et à l'intérieur de terre. Les études de cas réalisées indiquent une précision de l'ordre de 15 % pour l'estimation des performances résiduelles des éléments d'ouvrage.

Afin de développer un outil d'aide à la décision simple d'utilisation, il a fallu étudier une problématique scientifique pluridisciplinaire, impliquant des phénomènes multiéchelles, évolutifs dans le temps. Le principal défi a été de hiérarchiser les différents mécanismes en fonction de leur importance pour la dégradation des ouvrages afin de pouvoir cibler nos analyses. De la «recherche amont» a été nécessaire pour compléter la compréhension scientifique de certains phénomènes ayant une influence importante sur la qualité des prédictions.

11.1 Acquit

Le comportement électrochimique des aciers dans les matériaux cimentaires est contrôlé par des phénomènes de transport dans la structure poreuse et par des interactions à l'interface acier - solution. L'état de passivation peut changer suite à la pénétration des agents agressifs environnementaux par la couche d'enrobage.

L'étude des phénomènes de transport thermo-hygro-ionique dans le béton est possible à partir des principes de base de la thermodynamique (conservation de l'énergie et de la masse). Dans la modélisation, les variables d'état à considérer sont la température, la teneur en eau liquide, l'humidité relative (ou la pression de vapeur), la concentration de chaque espèce ionique en phase liquide et dans les phases solides. La pénétration des ions chlore dépend de l'état thermohydrrique du béton, des interactions de flux ioniques avec les ions hydroxyles et de la capacité de liaison de la matrice cimentaire. Bien que des questions sur la nature et la réversibilité de ces phénomènes subsistent, nous proposons un cadre thermodynamique cohérent pour aborder cette problématique.

La disponibilité des coefficients exprimant l'influence du matériau sur la cinétique de transport est discutée. Un modèle d'homogénéisation triphasique est proposé pour l'estimation du coefficient de diffusion des ions chlore à partir de la formulation du matériau cimentaire. La précision de la prédiction augmente si on introduit des corrections par l'utilisation des bases des données.

Le comportement électrochimique des armatures est étudié et modélisé en utilisant les courbes de polarisation. Nous avons particularisé la théorie électrocinétique pour le cas des aciers dans le béton. Les essais ont mis en évidence l'influence très importante des produits de corrosion, même si l'acier est dépassivé.

Des études sur des corps d'épreuve en laboratoire et in situ, âgés de 15 à 20 ans, indiquent que la fissuration d'origine mécanique n'affecte pas de manière notable la cinétique de corrosion. Les réactions cathodiques ne sont pas influencées par les fissures et la dépassivation anodique se produit sur des petites surfaces (en point de fissure). Globalement, une augmentation importante du courant de corrosion se produit seulement après la pénétration des agents agressifs, par la masse du béton. Pour l'analyse de la majorité des ouvrages, il nous paraît raisonnable de négliger la fissuration de service.

La formation des produits de corrosion conduit au remplissage de l'interface acier – béton et, ensuite, à la fissuration du béton. Les essais mécaniques sur des oxydes indiquent que ceux-ci sont constitués d'un empilement non cohésif de particules rigides, comme les sables. Au moment de l'apparition des fissures, il y a une redistribution de la zone anodique, qui se localise au voisinage des zones où les fissures rejoignent l'interface acier - béton. Nous

modélisons la dégradation du béton dans le cadre de la mécanique de l'endommagement. Les calculs sont validés par des essais en laboratoire. Les études numériques montrent que les principaux paramètres qui gouvernent ces processus sont de nature électrochimique (la cinétique et la nature des produits de corrosion). Les simulations permettent de prédire l'état de dégradation de la surface du béton en fonction de l'environnement et de la réduction de la section d'acier.

Les pertes de fonction des ouvrages (capacité portante, rigidité, étanchéité) sont estimées sur la base de modèles simplifiés de vieillissement et de calculs mécaniques de béton armé selon les hypothèses de la Résistance des Matériaux. Des changements de mécanisme de ruine sont possibles pour des réductions importantes de la section des armatures ou de l'adhérence acier - béton.

La variabilité intrinsèque des paramètres environnementaux et matériaux est considérée par une approche probabiliste. Nous évaluons l'évolution dans le temps des probabilités de défaillance, selon les critères d'état limite définis par le maître d'ouvrage. De plus, les études de sensibilité à l'aide d'outils probabilistes mettent en évidence les paramètres les plus importants afin de pouvoir plus facilement discriminer les situations de défaillance et celles de sûreté. Ce type de résultats peut aider à définir les contrôles de qualité lors de la construction d'un ouvrage et les paramètres prioritaires à suivre en service.

11.2 Perspectives : sujets de recherche scientifique

La démarche que nous proposons nécessite des améliorations afin d'augmenter la précision des résultats. Le Tableau 61 propose une série de sujets scientifiques qui, à notre avis, mérite l'attention de la recherche future. Les arguments qui ont conduit aux choix prioritaires de ces directions sont détaillés par la suite.

Tableau 61 - Sujets de recherche proposés

La liaison des ions chlore par la matrice cimentaire

- Déterminer le rapport quantitatif entre le chlore lié physiquement et le chlore lié chimiquement
- Modéliser la nature des interactions chlore - matrice
- Préciser les conditions de réversibilité du chlore lié

Le transport thermo – hydrique dans le béton

- Déterminer plus précisément l'isotherme de sorption d'eau et les conditions dans lesquelles sa forme varie
- Prendre en compte l'éventuelle variation de l'isotherme de sorption dans les calculs de transport
- Développer des procédures d'essais et d'estimation de coefficients de transport de l'eau et de la vapeur dans le béton.
- Constituer des bases de données des propriétés de transport des matériaux cimentaires
- Améliorer la description des conditions aux limites à partir des données météorologiques du site d'exposition

L'électrochimie des aciers dans le béton

- Préciser la nature des réactions à l'interface acier – solution des pores
- Déterminer les conditions qui régissent l'adsorption sélective des ions chlore sur les armatures
- Réaliser la résolution couplée des équations de transport dans le béton et des équations d'échange électrochimique à l'interface acier béton. Utiliser ces développements pour modéliser les essais de spectroscopie par impédance électrique

Couplages corrosion – mécanique

- Modéliser les mécanismes de perte d'adhérence associés à la corrosion
- Modéliser l'influence de la fissuration sur la corrosion. Déterminer les situations où la fissuration a une influence non négligeable sur la corrosion
- Examiner la tenue aux sollicitations cycliques (fatigue) et dynamiques (séisme, explosions, coups de bélier) des ouvrages en état avancé de corrosion
- Mettre au point une méthodologie d'analyse structurale approfondie (éléments finis, etc.) des structures corrodées – résolution des problèmes d'échelle
- Proposer des méthodes numériques pour traiter les phénomènes de localisation électrochimique au voisinage des discontinuités (fissures, impuretés, concentrations de contraintes)

11.2.1 La liaison ions chlore / matrice cimentaire

Des nombreuses questions persistent concernant le rapport quantitatif entre le chlore lié physiquement et le chlore lié chimiquement. Il est nécessaire de préciser les conditions de réversibilité de ces liaisons. **Nous avons besoin d'un modèle quantitatif** pour l'estimation de ces paramètres, à partir de la composition du béton, de la nature des constituants du ciment et, éventuellement, de la variation des facteurs climatiques (température, humidité relative ambiante, etc.)

11.2.2 Le transport thermo – hydrique dans le béton

Les résultats des modèles de transport basés sur l'équilibre thermodynamique local, dépendent de la forme de l'isotherme de sorption d'eau considérée. Or, celle-ci varie suite aux cycles de séchage – humidification des bétons. A notre connaissance, en ce moment, il n'existe aucun code de calcul capable d'intégrer ces variations dans les simulations. Il faudrait donc pouvoir considérer ce phénomène afin d'estimer son influence sur la précision des résultats.

On établit le besoin de disposer de plus de données expérimentales pour les coefficients de transport de l'eau et de la vapeur dans le béton. L'écart entre les résultats d'essais publiés dans la documentation scientifique indique que des développements supplémentaires sont nécessaires dans ce domaine. Le pas suivant sera la capitalisation de ces travaux par la **constitution des bases de données de propriétés de transport des matériaux cimentaires.**

La description des conditions aux limites nécessite des améliorations, notamment dans le cas des ouvrages avec une exposition atmosphérique. Les facteurs climatiques comme la pluie, le rayonnement solaire et le vent provoquent la dégradation préférentielle des parties les plus exposées de l'ouvrage et nous devons les intégrer dans les simulations. Pour les environnements urbains et industriels, les données disponibles concernent la qualité de l'air (voir le Tableau 51, par exemple). **Une méthode de traitement** de ce type d'information est nécessaire afin de déterminer la condition à la surface du béton, comme nous l'avons vu dans le chapitre 10.

11.2.3 L'électrochimie des aciers dans le béton

La modélisation des réactions électrochimiques à l'interface acier – solution des pores du béton (chapitre 6) permet l'estimation de la cinétique de corrosion. Toutefois, les approches existantes présentent des limites liées à une méconnaissance des différentes étapes de transformation des produits de corrosion. Celles-ci sont aujourd'hui négligées dans les modèles. Des études sont à mener pour ainsi mieux évaluer les étapes qui contrôlent réellement la cinétique de corrosion.

Le problème se complique encore pour l'amorçage de la corrosion par les ions chlore. Les nombreux critères d'initiation présentés dans la documentation scientifique [Alonso et coll., 2000] témoignent des controverses qui subsistent à ce sujet. **Les difficultés sont liées à un problème d'échelle.** On s'intéresse à l'évolution des réactions anodiques au niveau de l'armature alors que l'adsorption des ions chlore, la dépassivation et la formation des piqûres sont des phénomènes à l'échelle atomique. Dans le chapitre 6 nous avons proposé le traitement de cette problématique au niveau macroscopique dans un cadre probabiliste. **Des informations plus détaillées sur les phénomènes microscopiques de surface** sont nécessaires pour poursuivre la recherche dans ce sens.

Nous avons vu que la cinétique de corrosion des aciers dans le béton est fortement influencée par les phénomènes de transport. En sens inverse, les phénomènes électrocinétiques interviennent dans les équations de transport comme termes puits (pour l'oxygène et l'eau) et sources (pour les produits de corrosion). **Le couplage du modèle de corrosion** (cf. chapitre 6) **et d'un code de transport dans les milieux poreux** facilitera une vision globale de cette problématique. Les bénéfices d'une telle entreprise sont importants et rapides. Dans un premier temps, on pourra modéliser les principaux essais électrochimiques (polarisation, spectroscopie, sauts de courant) et identifier les sources des «imprécisions» auxquelles on est confronté en pratique [François, Hévin, 2000]. Dans un deuxième temps, il est envisageable de simuler et optimiser des solutions de protection anticorrosion comme la protection cathodique, la réalcalinisation, la déchloruration, l'application des agents scellants ou de certains inhibiteurs.

11.2.4 Couplages corrosion – mécanique

L'étude expérimentale des corps d'épreuve en C (cf. chapitre 6) a montré que **la fissuration d'origine mécanique influence peu la cinétique globale de corrosion**. Cette conclusion est confirmée par le retour d'expérience de l'exploitation de la majorité des ouvrages. Par contre, dans des conditions d'exposition particulièrement sévères (comme dans le cas des aéroréfrigérants) le REX semble indiquer une certaine corrélation entre la présence des fissures et les pathologies de corrosion. La question de la nocivité de la fissuration du béton armé reste d'actualité. Dans les années à venir, on attend beaucoup des outils de type «**bétons numériques**» permettant la simulation discrète de la structure intime et des interactions mécaniques, physiques et chimiques des matériaux cimentaires pour quantifier l'influence des fissures sur la dégradation des ouvrages.

Ce type d'approche devrait permettre de mieux comprendre les mécanismes de localisation électrochimique afin de pouvoir décrire ces phénomènes dans des approches simplifiées et dans des codes de structures. La complexité de la mise en œuvre des stratégies de calcul reste à évaluer.

Bien que toutes les analyses mécaniques proposées aux chapitres 8 et 10 soient statiques, il est important d'étudier le comportement dynamique des ouvrages corrodés. Dans le domaine des petits déplacements et des propagations d'ondes, les pertes de rigidité peuvent indiquer un état de vieillissement avancé. Ce type de recherche peut conduire à des techniques de contrôle non destructif permettant la caractérisation de **l'état général** de l'ouvrage. En ce qui concerne les charges dynamiques exceptionnelles (séismes, explosions, rafales, coups de bélier), à l'heure actuelle, la réglementation ne demande pas l'intégration du vieillissement dans l'analyse des marges de sécurité. Quand même, il n'est pas sans intérêt pour le maître d'ouvrage, de prendre en compte le caractère évolutif des matériaux dans les études. Ceci pour s'assurer qu'il n'y a pas de changements de mécanisme de défaillance suite à la diminution de la section des armatures et de la perte d'adhérence acier – béton.

Le comportement à la fatigue des structures corrodées reste aujourd'hui mal connu. A notre avis cette problématique est essentielle dans l'analyse des ouvrages en béton armé et **précontraint** dont le vieillissement est accéléré par des chargements cycliques d'origine mécanique ou environnementale (ponts, aéroréfrigérants, etc.)

11.3 Perspectives : nouveaux outils pour le développement scientifique et pour la maintenance

L'amélioration des modèles scientifiques passe par une comparaison constante avec la réalité, alors que l'optimisation de la maintenance requiert des analyses de plus en plus complexes, nécessitant des connaissances de pointe. Dans ce contexte, la qualité et la rapidité des échanges entre les chercheurs, les bureaux d'études et les ingénieurs de terrain sont un facteur essentiel du développement scientifique et technologique. Nous soulignons ici l'apport possible des nouvelles technologies de communication dans cette direction.

11.3.1 E-monitoring

Nous proposons la réalisation de benchmarks permettant la comparaison **en temps réel** des données issues du monitoring des éléments d'ouvrage et des résultats des modèles à caractère prédictif. Par exemple, il est possible d'imaginer des corps d'épreuve en béton armé instrumentés avec des capteurs de température, humidité, teneur en agents agressifs, potentiel et courant de corrosion, etc. Le niveau actuel du réseaux de communication permet la diffusion instantanée de ces données à l'échelle mondiale. Ainsi, plusieurs équipes de recherche, travaillant en parallèle pour le développement des modèles, auront une base commune de comparaison. A terme, ce type de dispositif peut être généralisé à la gestion et à la télésurveillance d'un parc complexe d'ouvrages, ayant comme résultat la détection plus rapide des problèmes.

11.3.2 Outils métiers

Selon notre expérience, il est très profitable d'intégrer les développements de la modélisation scientifique dans des «outils métier» conviviales afin de permettre leur utilisation élargie à l'ensemble des intervenants dans le génie civil (bureaux d'études et d'expertise, exploitants d'ouvrages, organismes d'assurance et de contrôle, universités et centres de formations). Par

exemple, les résultats de cette thèse sont à la base du « Module corrosion » du code LEO™ développé par EDF (Figure 104).

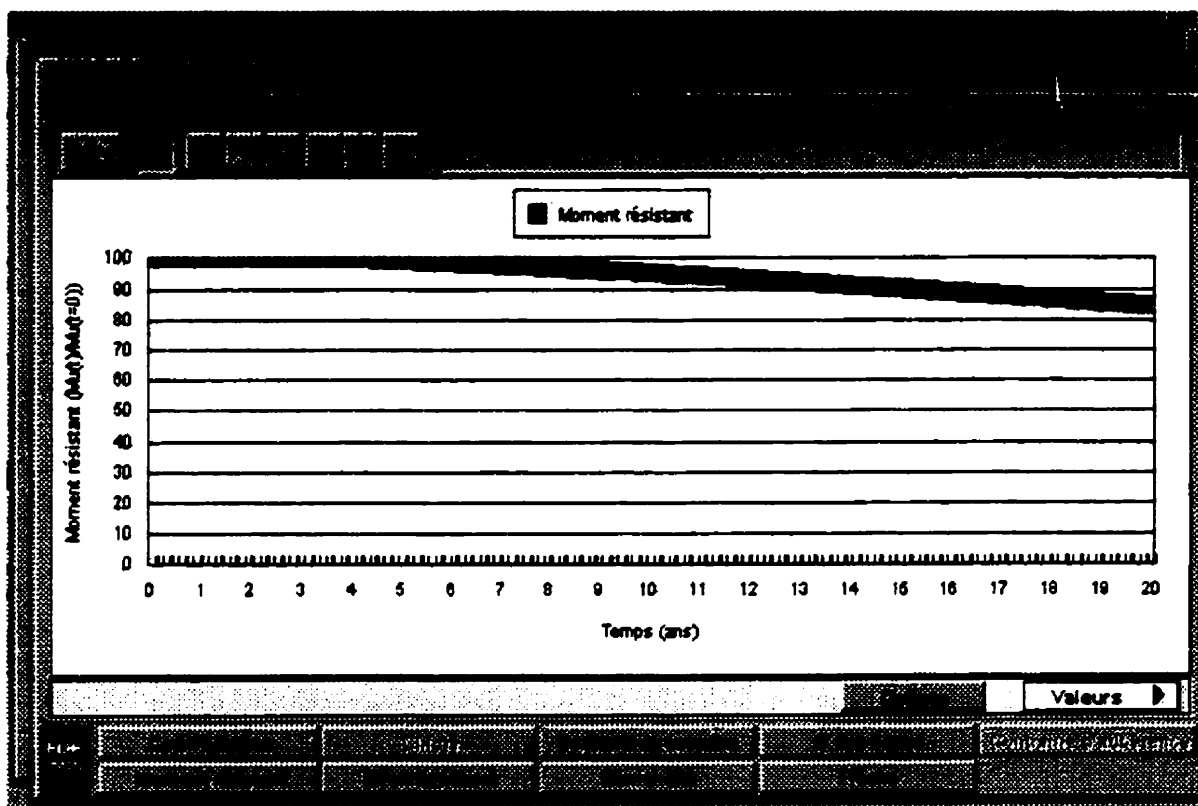


Figure 104 - Impression d'écran du logiciel LEO 2.0

Ces type de code peut être interfacés avec des systèmes de monitoring fournissant, ainsi, une image globale et locale de l'état des ouvrages, basée sur l'interprétation des informations des capteurs et de l'évolution probable.

Références

- Alonso, C., Andrade, A., Rodriguez, J., Diez, J.M., 1998, «Factors controlling cracking of concrete affected by reinforcement corrosion», *Materials and Structures*, V 31, Aug, pp. 435-441
- Alonso, C., Castellote, M., Andrade, C., 2000, «Dependence of chloride threshold with the electrical potential of reinforcements», *Second International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete*, 11-12 September 2000, Unesco, Paris, France, CD ROM
- Andersen., 1997, «Investigation of chloride penetration into bridge columns exposed to deicing salt», *HETEK, Report no 82, Denmark, ISBN 8774917811*
- Andrade, C, Alonso, C, Gonzales, JA., 1986, «Some laboratory experiments on the inhibitor effect of sodium nitrite on reinforcement corrosion», *CCAGDP*, vol 8 no 2 p 110-116
- Andrade, C., Alonso, C., Sarria, J., 1998, «Natural Weathering Influence On The Rebar Corrosion Rate», *ICCRCS'98, Orlando*
- Arliguie, G, Grandet, J., 1991, «Représentativité des résultats d'essais accélérés sur éprouvettes en béton», *Colloque Int de La Rochelle, France, juin*
- Arsenault, J., 1997, «Migration des chlorures dans une matrice cimentaire», *Rapport de recherche, Univ. Laval, INSA Toulouse*
- ASTM C 33., 1993, «Concrete and Aggregates», *Annual Book of ASTM Standards, Vol 04.02*
- B.A.E.L., 1993, «Béton armé aux états limites», , France
- Balayssac J.P, Detriche, C., Grandet, J., 1995, «Effects on curing on carbonation of concretes», *Construction and building materials, Vol 5, No 1*
- Balayssac, J.P., Detrichet, C.H., Grandet, J., 1993, «Influence de la nature du ciment et de son dosage sur les cinétiques de carbonatation de bétons courants», *Ciments, plâtres, chaux, N 803, avril, pp 245-248*
- Bamforth, P., B., 1987, «The relationship between permeability coefficients for concrete obtaining liquid and gas», *Magazine of concrete research, vol 39, pp 3-11*
- Baroghel-Bouny V, Mainguy M, Lassabatere T, Coussy O., 1999, «Characterisation and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials», *Cement and Concrete Research*

29, pp1225-1238

- Baron, J., Olivier J.P., 1992, «La durabilité des bétons», Presse ENPC, France
- Bazant, Z, Sener, S, Kim, JK., 1987, «Effect of cracking on Drying Permeability and Diffusivity of Concrete», ACI Mater. Journ, pp351-357
- Bazant, ZP., 1979, «Physical model for steel corrosion in concrete sea structures Theory», ASCE, ST6, June, pp1137 -1153
- Bigas, J.P., 1994, «La diffusion des ions chlore dans les mortiers», Thèse de doctorat, INSA Toulouse, France
- Bockris, J.M., Reddy, A.K.N., 1970, «Modern electrochemistry: an introduction to an interdisciplinary area», Plenum Press, USA
- Bonnet, S., 1997, «Influence du chlore sur le comportement à l'équilibre et les propriétés de transfert de matériaux des matériaux du génie civil», Thèse de doctorat, INSA Toulouse
- Bouvier, O., 1992, «Controle de l'etat de corrosion des armatures dans les betons. Examen des methodes d'essaie utilisees a Pont sur Sambre», Note de recherche, EDF DER
- Brevet, P, Olivie, F, Raharinaivo, A., 1997, «Corrosion d'un alliage d'aluminium dans un remblai contenant des bacteries. Resultat d'essais à vingt ans.», Bul. LPC, Jan-Fev pp73-78
- Broomfield, JP., 1997, «Corrosion of steel in concrete. Understanding, investigation and repair», Editure E&FN Spon,
- Brunauer, S., Odler, I., Yudenfreund M., 1970, «New model of hardened cement paste», Highway Research Record, Vol. 19, pp 89-101
- C.D.H., 1995, «Concrete Design Handbook», Canadian Portland Cement Association, ISBN 1-896553-00-1
- Castel A., Francois, R., Arliguie, G., 1997, «Poutres vieillies en amnbiance saline au LMDC Toulouse - Deuxième pahse expérimentale», Rapport LMDC Toulouse, Commande EDF ND 2942 GC
- Castel, A., 2000, «Couplage mécanique et corrosion dans les éléments de béton armé», These de l'Univ. Paul Sabatier, Toulouse, France
- Castel, A, Francois, R, Arliguie, G., 1997, «Poutres vieillies en ambiance saline», Projet GEO, Rapport EDF

- Chatterji S., 1998, «Colloid Electrochemistry of Saturated Cement Paste and Some Properties of Cement Based Materials», *Adv Cem Bas Mat*, N7, pp102-108
- Chavant C., Charles P., Duforestel Th., Voltaire F., 1999, «Thermo-hydro-mécanique des milieux non saturés dans le code Aster», Note EDF, HI-74/99/011A
- Chemillier, P., 1986, «Science et bâtiment», Cours ENPC, France
- Cigna R., Mercalli V., Peroni G., Grisoni L., Mäder U., 1998, «Influence of Corrosion Inhibitors Containing Aminoalcohols on the Prolongation of the Service Life of Reinforced Concrete Structures», ICCRRCS, International Conference on Corrosion and Repair of Reinforced Concrete Structures, , Orlando, U.S.
- Claisse, P, El-Sayad, H, Shaaban, I., 1999, «Permeability and pore volume of carbonated concrete», *ACI Mat. J.*, V 96, No 3, May-June pp 378-381
- Clear, C.A., 1985, «The effects of autogenous healing upon the leakage of water through cracks in concrete», Technical Report 559, Wexham Springs
- Coronelli, D., 1997, «Bond of corroded bars in confined concrete: test results and mechanical modeling», *Studi e ricerche*, V 18
- Courtois, A., Gerard, B., Petre-Lazar, I., 2000, «Opérateur TUYAU dans le logiciel LEO 2.0», Note de recherche EDF, HT 25/00/026/A , France
- Courtois, A., Petre-Lazar, I., Gerard, B., 2000, «Evaluation des risques de corrosion des armatures dans la coque d'un aérorefrigérant. Application du logiciel LEO 1.0», Note EDF HT-25/00/003/A, France
- Coussy, O., 0, «Mécanique des milieux poreux», Ed Technip, France
- Crank, J., 1973, «The mathematics of diffusion», Oxford Science Publications, UK
- Crentsil K.K., Glasser F.P., Irvine J.T., 1992, «Electrochemical characteristics of reinforced concrete corrosion as determined by impedance spectroscopy», *British Corrosion Journal*, 27, pp. 113 –118
- De Vries A., 1968, «Simultaneous Heat and Moisture Transfer in Porous Media», *Trans. Am. Geophys.Union*, 39, pp 909 - 916
- DeGiorgi, V, Kazanoff, A., 1992, «A review of computational simulation techniques», *Corrosion Forms & Control for Infrastructure*, San Diego, CA, Nov.
- Delagrave, A., 1996, «Influence de la microstructure sur les mécanismes de pénétration des ions chlore», Thèse de doctorat, Univ. Laval, Qc, pp 153-170

- Dhir, R. K., Hewlett, P.C., Chan, Y.N., 1989, «Near surface characteristics of concrete intrinsic permeability», Magazine of concrete research, vol. 41, 147, pp 87-97
- Duval, R., 1992, «La durabilité des armatures et du béton d'enrobage», La durabilité des bétons, Presses ENPC
- Evans, U., 1968, "The corrosion and oxydation of metals", London, U.K.
- Faucon, P., 1997, «Thèse de doctorat», Univ Cergy-Pontoise, France
- Favre, R., Jaccoud, JP, Burdet, O, Cherif, H., 1997, «Control de la fissuration», Collection Genie Civil,
- Feldman R., 1969, «Sorption and length-change isotherms of metanol and water on hydrated portland cement», Proc. of the 5th Int. Congr. on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. 3, Part 3, pp 53-66
- Feldman R.F., Sereda P.J., 1968, «A model for hydrated portland cement paste as deduced from soption-length change and mechanical properties», Materials and Structure, Vol 1, No 6, pp 509-520
- Francois, D., Hevin, G., 2000, «Etat de l'art des méthodes de CND pour la détection de la corrosion des armatures des ouvrages en béton», Note de recherche EDF, HP11/99/051 A, France
- Francois, R, Arliguie, G, Maso, J.C., 1994, «Durabilité du béton armé soumis à l'action des chlorures», Anales ITBTP, N528 Dec 1994 Serie Beton 316
- François, R., Arliguie, G., Maso, J.C., 1994, «Progrès dans la construction par la maitrise de la fissuration du béton hydraulique», Rapport de synthèse LMDC, France, p.109
- Francy, O., 1998, «Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortières partiellement saturés en eau», Thèse de doctorat, Univ. Paul Sabatier, Toulouse
- Garboczi, E, Bentz, D.P., 1998, «Multiscale analytical/numerical theory of the diffusivity of concrete», Adv Cem Bas Mat, 8, pp 77-88
- Garboczi, E., Bentz, D., 1997, «Analytical Formulas for Interfacial Transition Zone Properties», Advn. Cem. Bas. Mat., No 6, pp 99-108
- Gautefall, O., Vennesland, O., 1983, «», Report STF65 A83061,
- Gerard, B., 1996, «Couplages chimico-mecaniques dans les betons - Ataque par l'eau pure», COS '96.

- Gérard, B, Reinhard H.W., Breyse, D., 1997, «Measured transport in cracked concrete», RILEM Report, No 16, Ed. E&FN Spon, pp.265-324
- Gerard, B, Tang, L., 1998, «Some preliminary models for discussion concerning chloride diffusion coupled to calcium leaching in saturated concretes», Proceeding Material Science and Concrete Properties, 1st Meeting, Toulouse, pp 215-222
- Gerard, B., 1996, «Contribution des couplages mécanique - chimie - transfert dans la tenue à long terme des ouvrages de stockage de déchets radioactifs», Thèse de doctorat, LMT, Cachan, ISBN 2-11-089834-8, France
- Gerard, B., Petre-Lazar, I., 1999, «Vieillessement des composantes en béton des postes du réseau de transport d'électricité EDF. Guide d'expertise», Note EDF, Div R&D., France
- Gjorv, O.E., Vennesland, O., 1979, «Diffusion of chloride ions from seawater into concrete», Cement and concrete research, Vol. 9, pp 229-239
- Gonzales, JA, Feliu, S, Rodriguez, F, Ramirez, E, Andrade, C., 1996, «Some questions on the corrosion of steel in concrete», Materials and structures, V29 p40-46
- Gu P., Beaudoin J.J., 1998, «Estimation of steel corrosion rate in reinforced concrete by means of equivalent circuit fittings of impedance spectra», Advances in Cement Research, 10, No 2, April 1998, pp. 43-56
- Guéguen, Y, Palciauskas, V., 1992, «Introduction à la physique des roches», Ed. des sciences et arts,
- Hall, C., 1999, «Unsaturated flow», Int. Confr. On Ion and MassTransport in Cement Based Materials, Toronto, October
- Hansen, E, J., 1997, «Rate deterioration investigation of bridge decks based on diffusion / fracture mechanics numerical study», Master Thesis, Univ. Boulder, Colorado
- Hansen, T.C., 1986, «Physical structure of hardened cement paste. A classical approach», Matériaux et Constructions, vol. 19, No 114, pp 321-335
- Hashin, Shtrikman, J., 1963, J. of Mech. Phys. Solids, 11, p 127
- Hausmann D., 1967, «Steel corrosion in concrete, how does it occur», Materials Protection, 6, 11, pp. 19-23
- Hazrati, K., 1998, «Etude des mécanismes de transport de l'eau par absorption capillaire dans des matériaux cimentaires usuels et de haute performance», Thèse de doctorat, Université Laval, Québec

- Heinfling G., Courtois A., Hornet P., 1998, «Application des méthodes probabilistes à l'analyse du comportement des structures en béton vieillissantes: une approche industrielle», Seconde Conférence Nationale «Fiabilité des matériaux et des structures», 23-24 Novembre 1998, France
- Heinfling, G, Petre-Lazar, I, Hornet, P, Gerard, B., 1999, «Use of probabilistic tools for aging management of R.C. structures», 8th RILEM conference of life prediction, Bratislava, July 5-7, pp 247-252
- Hornet P., Dupas P., Schneiter J.-R., 1998, «Sensitivity Analyses on the Behavior of a Pressure Vessel during a Severe Accident using Probabilistic Methods», Severe Accidents and Topics in the NESC Project, ASME, PVP-Vol. 362, pp. 123-129.
- Houst Y., F., Wittmann F., 1989, «Retrait de carbonatation», IABSE Symposium, Lisbon
- Hussain S., Al-Gahtani A., Rasheeduzzafar., 1996, «Chloride Threshold for Corrosion of Reinforcement in Concrete», ACI Materials Journal, Nov-Dec, pp. 534-538
- Jacobsen, S, Gerard, B, Machand, J., 1998, «Concrete cracks, observation, selfhealing, permeability and durability - review», Rapport 1.4, Norges forskningsrad, Norvege, ISBN 8253606176
- Jacobsen, S, Gerard, B, Marchand, J., 1996, «Prediction of short time drying of OPC and silica fume concrete frost/salt csaling testing. Short time drying testing and simulation», 7DBMC, Stockholm Suède
- John D., Searson P.C., Dawson J.L., 1981, «Use of the AC impedance technique in studies on steel in concrete in immersed conditions», British Corrosion Journal, 16, pp. 102-106
- Kersner, Z, Teply, B, Novak, D., 1996, «Uncertainty in service life prediction based carbonation of concrete», COS '96,
- Kiessl K., Kruss M., Kunzel H., 1993, «Weiterentwickelte Mess- und Rechenansätze zur Feuchtebeurteilung von Bauteilen Praktische Anwendungsbeispiele», Bauphysik, 15, pp 61-67
- Klinkenberg, L., 1941, «The permeability of porous media to liquids and gases», API drilling and producing practices, pp 200-213
- Konin, A., 1998, «Influence de la fissuration et de la microfissuration des BHP sur le processus de corrosion des armatures en présence de chlorures», ,
- Krischer, O., 1942, «Der Wärme und Stoffaustausch im Trocknungsgut», VDI-Forschungsheft, 415

- Kunzel H., Kiessl K., 1997, «Calculation of heat and moisture transfer in exposed building components», *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol 40, No 1, pp. 159-167
- Kunzel, H., 1997, «Wufi - Simultaneous Heat and Moisture Transport in Building Elements», Logiciel Frauhoffen Institut für Bauphysic, Holzkirchen, Germany
- Lea, F.M., 1956, «The chemistry of cement and concrete», Edward Arnold Publisher, Second Edition, Londres, p 637
- Leclerc, E, Goldstein, H., 1975, «L'agressivité du sol et les conduites enterees», *Proc. Seminaire St-Remy-les-Chevreuses*, France, Avril, pp 123-151
- Lemoine, L, Taché, G., 1987, «Corrosion des aciers dans le béton, Méthode d'essais accélérées», *Seminaire RILEM*, Versailles, France
- Levy, C., 1990, «A propos de la carbonatation des bétons: comparaison BO - BHP du pont de Joigny», *Seminaire sur la durabilité des BHP*, ENS Cachan, France, mai
- Lien, H.P., Wittmann, F.H.², 1998, «Mass transfer in inhomogenous porous media under thermal gradients», *Nuclear Engineering and Design*, 179, pp 179-189
- Luikov, A., 1936, «Moisture Content Gradient in the Drying of Clay», *Trans. Ceramic Soc.*, 35, pp 123-129
- Maage, M., Helland, S., Carlsen, J.E., 1995, «Practical non-steady state transport as a part of a model for predicting the initiation period», *RILEM Workshop*, St-Rémy-Les-Chevreuse, France, october
- MacGillivray, AD., 1968, «Nernst-Plank Equation and the Electroneutrality and Donnan Equilibrium Assumptions», *The Journal of Chem.Physics*, V48, N1, pp 2903-2907
- Madsen H.O., Krenk S., Lind N.C.,, 1986, «Methods of structural safety», Prentice-Hall Inc, ISBN 0-13-579475-7
- Mangat, P, Elgarf, M., 1999, «Flexural strength of concrete beams with corroding reinforcement», *ACI struct. J.*, V96, No1, Jan-Feb, pp149-158
- Mangat, P.S., Gurusamy, K., 1987, *Cement and Concrete Research*, V17, pp 385-396
- Marchand, J, Gerard, B, Delagrave, A., 1996, «Ion transport mechanisms in cement-based materials», *Mat.Sc.of Conc*, V Skanly
- Marchand, J, Samson, E, Maltais, Y., 1999, «Modeling microstructural alterations of concrete subjected to external sulfate attack», *Rapport de recherche*, Université Laval, Québec

- Marsh, GP, Taylor, KJ., 1988, «An assessment of carbon steel containers for radioactive waste disposal», *Corrosion science*, V 28, N 3 pp289-320
- Martys, N., Ferraris, C., 1997, «Capillary transport in mortars and concrete», *CCR*, Vol. 27, No 5, pp 747-760
- Mazars, J., 1984, « Thèse d'état », ENS Cachan, France
- McLeish, A., 1987, «Manual for life cycle aspects of concrete in buildings and structures», Taywood Engineering, UK, B4.1
- Meyer, A., 1968, «Investigations on the carbonation of concrete», *Proc. 5th Int. Symposium on the chemistry of cement*, Tokyo, vol 3, pp394-401
- Mikhail R., Selim S., 1966, «Assorption of organic vapours in relation to the pore structure of hardened Portland cement paste», *Highway Research Board, Special Report 90* pp 123-134
- Mindess, S., Young J.F., 1981, «Concrete», Ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Mircea, D, Ioani, A, Filip, M, Popenar, I., 1994, «Long-term durability of reinforced and prestressed elements in aggressive environments», *ACI Materials Journal*. March April pp 135-140
- Mor, E., 1975, «La corrosion a l'atmosphere marine», *Proc. Seminaire St-Remy-les-Chevreuses, France, Avril*, pp 97-122
- Morinaga, S., 1996, «Remainig life of reinforced concrete structures after corrosion cracking», *COS '96*,
- Nagy Z., 1993, «DC Electrochemical Techniques for the Measurement of Corrosion Rates», *Modern Aspects of Electrochemistry*, 25, Plenum Press, pp. 135 –190
- Neville A.M., 1983, «Corrosion of reinforcement», *Concrete*, Juin 1983, pp. 48-50
- Nilsson, L.O., Ollivier, J.-P., 1995, «Fundamentals of transport properties of cement based materials and general methods to study transport properties», *RILEM TC-TPZ*,
- Nilsson, LO, Poulsen, E, Sandberg, P, Sorensen, HE, Klinghoffer., 1996, «Chloride penetration into concrete - State of the art», *HETEK Report*, No 53, Denmark
- Noghabai, K., 1996, «Environmental effects on bond reinforced concrete structures - Durability of building materials & components», Ed. E&F Spon,
- Olesen R., 1992, «PROBAN User's Manual», Technical report Det Norske Veritas,
- Page, C.L., 1981, «Diffusion of chloride ions in hardened cement paste», *Cement and Concrete Research*, Vol 11, pp 395 -406

- Parrott, L., 1987, «A review of carbonation in r.c.», Cement and concrete association, Ed. Slough
- Pedersen C., 1990, «Combined heat and moisture transfer in buliding constructions», Ph.D. thesis, Tech. Univ. of Denmark, Lyngby
- Pepenar I., 1999, «Rapport de synthèse sur le comportement expérimental des poutres en béton armé et précontraint dans des environnements agressifs: REX sur 25 ans», Rapport INCERC, Contrat EDF
- Pepenar, I, Grimaldi, G, Raharinaivo, A., 1994, «Fluctuations du potentiel des aciers dans le beton et sous protection cathodique», Bulletin LPC, Paris, France
- Pereira, H., 1984, «Diffusion and reaction of chloride ions in porous concrete», 8th Int. Symposium on Chemical Reaction Eng., Scotland, pp 427-438
- Pigeon, M., Marchand, J., 1997, «Résistance du béton à l'écaillage dû au gel en présence de sels fondants - une revue des recents developpements dans le domaine», Cours durabilité, Université Laval, Québec
- Pijaudier-Cabot, G., Bazant, Z., 1987, «Nonlocal damage theory», J. Eng. Mech, ASCE, 113(10), pp 1212-1233
- Poulsen E., 1995, «Description of Exposure to Chloride of Marine Concrete Structures», RILEM Workshop, St-Rémy-Les-Chevreuse, France, october
- Pourbaix, M, Zoubov, N., 1963, «Atlas d'équilibre electrochimique a 25°C», Rapport CEFA, R13
- Pourbaix, M., 1945, «Thermodynamique des solutions aqueuses diluées», Thèse, Delft, Ed. Béranger, Paris
- Powers, T.C., Brownyard T.L., 1946, «Studies of the physical properties of hardened portland cement paste», J. of ACI, Vol 18, No 4, pp 38-48
- Projet GEO, 1996, «Rapport bibliographique», France
- Raharinaivo, A, Grimaldi, G., 1995, «Forecasting the condition of corrosion of a reinforced concrete structure under corrosion», IABSE SYMPOSIUM,
- Raharinaivo, A., 1995, «La corrosion des materiaux metalliques», Cours pour l'agregation de genie civil, ENS Cachan, France
- Raharinaivo, A., Arliguie, G., Chaussadent, T., Grimaldi, G., Pollet, V., Taché, G., 1998, «La corrosion et la protection des aciers dans le béton», Presses de Ponts et chaussées, ISBN 2-85978-300-8, France

- Ramachandran V, Feldman R, Beaudoin J., 0, «Sorption and length change phenomena : theretical consideration», Concrete science, Ed. Heyden, pp 63 - 70
- Ramachandran, V.S., 1976, «Calcium chloride in concrete», Science and Technologie, Applied Science publishers LTD, London, p.216
- Ramm, W, Biscopig, M., 1998, «Autogenous healing and reinforcement corrosion of water-penetrated separation cracks in reinforced concrete», Nuclear Engineering and Design, V179 pp 191-200
- Raupach, M., 1996, «Influence on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete Part 1, 2», Mat and Struct, V 29 April pp 174-184, V29 May pp 226-232
- Reardon, E.J., 1992, «Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems», Waste Management, Vol. 12
- Richards, L., 1931, «Capillary conduction of liquids through porous mediums», Physics,, Vol 1, pp 318-33
- Robert, L., 1996, «L'auscultation des aerorefrigerants et des enceintes de confinement des centrales nucleaires», Seminaire EDF «Durabilité des ouvrages en béton», 21 novembre, Moret-sur-Loing, France
- Rodgers, S., 1995, «Migration des ions chlore dans le béton», Université Laval, Memoire de maitrise
- Rodriguez, J, Ortega, LM, Casal, J., 1997, «Load bearing capacity of concrete columns with corroded reinforcement», 4th Symposium rebar corrosion, Cambridge 1-4 July,
- Rodriguez, J, Ortega, LM, Cosal, J, Diez, JM., 1996, «Corrosion reinforcement and service life of concrete structures», COS '96,
- Ruckner, F.,, 1998, «The influence of the temperature on the corrosion of steel in ceoncrete», Concrete under sever condition, Vol,2 ,pp 519-527
- Saetta, A, Schrefler, B, Vitaliani, V., 1995, «2D Model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials», Cem. Conc. Research, Vol 25, N 8, pp 1703-1712
- Saetta, A, Scotta, R, Vitaliani, R., 1993, «Analysis of chloride diffusion into partialy saturated concrete», ACI Materials Journal, Sep-Oct p 441-451
- Sagoe-Crentsil K.K., Glasser F.P., 1990, «Analysis of the steel concrete interface», Corrosion of the reinforcement in concrete, Elsevier Science Publishers Ltd., pp. 74-86

- Salomon, M, Galias, JL., 1991, «Durabilite des voiles minces en beton arme. Cas des refrigerantes atmospheriques», Annales de ITBTP, N 496 Sep
- Samson, E, Marchand, J, Beaudoin, JJ., 1999, «Describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using the homogenization technique», Cement and Concrete Research, 29, pp 1341-1345
- Samson, E., 1999, «Simulations numéiques pour la conception de l'essai de corrosion - migration», Rapport Univ. Laval & SIMCO,
- Sarja, A., Vesikari, E., 1996, «Durability Design of Concrete Structures», Report of RILEM TC 130-CSL,
- Schiessl, P, Hergenroder, M, Kunzel, H, Moller, J, Nilsson, LO., 1997, «New approach to durability design - An exemple for carbonated induced corrosion», CEB Bulletin, N 238
- Schiessl, P, Raupach, M., 1997, «Laboratory studies and calculations on the influence of crack width on chloride induced corrosion of steel in concrete», ACI Mat. Journ, Jan-Feb pp62
- Schiessl, P., 1986, «Einfluss von Riessen auf die Dauerhaftigkeit von Stahlbeton und Spannbetonbauteilen», Deutscher Ausschussfur Stahlbeton, heft 370, pp 11-52
- Schiessl, P., Raupach, M., 1991, «Zerstörungsfreie Bestimmung des Korrosionsgefahr für die Bewerung für Korrosionsmesszellen», Symposium Zerstörungsfreie Prufung in Bauwesen, Berlin, Feb, pp 128-134
- Schiessl, P., Raupach, M.,, 1994, «Influence of temperature on the corrosion rate of steel in concrete containing chlorides,», Int. Conference of Reinforced
- Int. Conf. On Concrete Materials in Hot Climates, United Arab Emirates University, pp 537-549.
- Schwabe, K., 1986, «Physikalische Chemie», Akademie-Verlag,, Berlin, 1996, Bd. 2 Elektrochemie
- Shane, J.D., Mason, T.O., Jennings, H.M., 1998, «Interfacial Transition Zone and Properties of Transfer», RILEM TC-TPZ, Chapter 3.1.4
- Sierra, R., 1980, «Répartition des différentes formes d'eau dans la structure des pâtes pures de C3S et de ciment portland», 7ème Congres Int. Sur la Chimie des Ciments, Paris, Vol 3, pp VI/201-206
- Smolczyk H.G., 1968, «Carbonation evaluation with time on different cements», 5th Int. Symposium Chemistry of Cement, Tokyo, vol 3
- Stern M., Geary A.L., 1957, J. Electrochem. Soc., 104, p. 56

- Tang, L, Nilson O., 1993, «Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars», *Cement and Concrete Research*, Vol 23, No 2, pp 247-253
- Tang, L., 1996, «Chloride transport in concrete», Ph.D. thesis, P-96:6 Chalmers Univ. Of Tech
- Transportation Research Board., 1991, «Highway Deicing: Comparing Salt and Magnesium Acetate», Special Report 235, National Research Council, Washington, DC
- Tuutti, K., 1982, «Corrosion of steel in concrete», CBT fo 4,
- Uomoto, T, Misra, S., 1988, «Corrosion of steel in RC columns», ACI SP-109,
- Valen, M., 1999, «», Ph.D. thesis, NTNU Trondheim, Norway
- Vanackere, O, Chabat, E, Pons, A., 1993, «Rapport d'essais sur les poteaux beton», Note EDF-ERMEL-SELA,
- Vanackere, O., Vie, D., 1995, «Analyse de la vétusté de poteaux en béton», IREX - Journée d'étude, 21 Nov 1995, St-Remy-Les-Chevreuse, France
- Vennesland., O., Gjorv, O.E., 1981, «», *Materials Performance*, Aug, pp. 49-51
- Venuat, M., Alexandre, J., 1968, «De la carbonatation des bétons», *Revue des matériaux de construction*, N 638, pp45
- Verbeck, GJ., 1975, «Mechanisms of corrosion of steel in concrete», ACI SP 49-3,
- Verbeck, Helmuth, R.H., 1968, «Structure and physical properties of cement paste», Proc. Of 5th Int. Symposium on the Chemistry of Cement, Sesion III, Tokyo
- Vežina, D., 1998, «Corrosion des aciers d'armatures: Situation et recherche des solutions au Ministère de Transport de Québec», Colloque du secteur de Montreal de NACE, 2 Nov., Québec
- Vie, D., 1994, «Rapport de synthèse - Analyse de vétusté de poteaux béton», CEBTP - Contrat EDF no M72/IF8263/EL399, France
- Wagner C., Traud W., 1938, *Z. Elektrochem.*, 44, p. 391
- Wenger F, Galland J., 1989, «Study of corrosion of steel in concrete by electrochemical impedance measurement», *Material Science Forum*, 44-45, pp. 375-385
- Wittmann, F.H., 1976, «The structure of hardened cement paste - A basis for a better understanding of the material properties», Conf. on Hydraulic Cement Paste, Sheffield, UK, BCCA, pp 96-117

- Xi Y, Bazant Z., Molina L., Jennings H., 1994, «Moisture Diffusion in Cementitious Materials», Adv. Cem. Bas.Mat, pp 258-266**
- Xi, Y., Bazant, Jennings, H., 1994, «Moisture Diffusion in Cementitious Materials», Adv.Cem.Bas.Mat., pp. 248-257**
- Zhang T, Gjørv OE., 1995, «An Electrochemical Method for Accelerated Testing of Chloride Diffusivity in Concrete», RILEM workshop, Saint Remy-les-Chevreuse, France**
- Zhang, T., 1997, «Chloride diffusivity in concrete and its measurement from steady state migration testing», Ph.D. thesis, NTNU Trondheim**