

Durabilité des ouvrages en béton armé soumis à l'atmosphère

Stéphane Poyet

▶ **To cite this version:**

Stéphane Poyet. Durabilité des ouvrages en béton armé soumis à l'atmosphère. Génie civil nucléaire. Université Paris-Saclay, FRA., 2021. tel-03414176

HAL Id: tel-03414176
https://cea.hal.science/tel-03414176

Submitted on 4 Nov 2021

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

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

Public Domain

école normale supérieure paris-saclay

Habilitation à diriger les recherches

Durabilité des ouvrages en béton armé soumis à l'atmosphère

Habilitation à diriger les recherches
de l'École normale supérieure Paris-Saclay
(École normale supérieure de Cachan)

Spécialité : génie civil

Présentée et soutenue le 9 juillet 2021, par

Stéphane POYET

Composition du Jury :

Véronique Baroghel-Bouny Ingénieur en chef TPE, IFSTTAR	Rapporteur
Laurent de Windt Directeur de Recherche, Mines ParisTech	Rapporteur
Alain Sellier Professeur des Universités, Université de Toulouse	Rapporteur
Abdelkarim Aït-Mokhtar Professeur des Universités, Université de La Rochelle	Examinateur
Farid Benboudjema Professeur des Universités, ENS Paris-Saclay	Examinateur
Nicolas Burlion Professeur des Universités, Polytech Lille	Président

université PARIS-SACLAY

« *Le vrai point d'honneur d'un scientifique n'est pas d'être toujours dans le vrai.*
Il est d'oser, de proposer des idées neuves et ensuite de les vérifier. »
Pierre-Gilles de Gennes

« *Physics is like sex: sure, it may give some practical results,*
but that's not why we do it. »
Richard Philips Feynman

Plan du document

Plan du document 3
Introduction 5
Chapitre I : le transport d'eau dans les bétons insaturés 7
I-1. Introduction 7
I-2. Description du transport d'eau 7
I-2.1. Les mécanismes mis en jeu 7
I-2.2. Approche simplifiée 9
I-2.3. Les données d'entrée 10
I-3. Analyse critique de l'approche 15
I-3.1. Importance de l'isotherme 15
I-3.2. Importance du pore-interaction factor α 21
I-4. Influence de la température 26
I-4.1. Isothermes de désorption 26
I-4.2. Transport d'eau 30
I-4.3. Vers une approche opérationnelle 33
I-5. Influence de la carbonatation 37
I-6. Apports méthodologiques 46
I-6.1. Isothermes d'adsorption/désorption 46
I-6.2. Perméabilité de l'eau en conditions insaturées 56
I-7. Conclusion 58
Chapitre II : La carbonatation atmosphérique 61
II-1. Introduction 61
II-2. Influence de la température 61
II-3. « Représentativité » de la carbonatation accélérée 66
II-3.1. La carbonatation comme précurseur de la corrosion 66
II-3.2. La carbonatation à 3% CO_2 68
II-4. Apports méthodologiques 72
II-5. Conclusion 74
Chapitre III : La corrosion des armatures 77
III-1. Introduction 77
III-2. Apport aux méthodes 77
III-2. Influence de la fissuration 78
III-3. Cinétique de corrosion 83
III-3.1. Diffusion gazeuse à travers la couche d'oxydes 83
III-3.2. Influence des additions minérales 87
III-4. Conclusion 90
Bilan et perspectives 91
Bibliographie 93
Annexe : CV succinct 107
Formation initiale 107
Poste actuel 107
(Co-)Encadrement d'étudiants 107
Production scientifique 109

Introduction

Suite au premier choc pétrolier, la France a fait le choix de l'énergie nucléaire pour la production d'électricité et aujourd'hui 19 centrales nucléaires (opérées par EDF[1], pour un total de 58 réacteurs) fournissent environ 70% de la production électrique. Parmi les enjeux de la filière nucléaire, on peut en citer trois qui nous intéressent particulièrement : (1) la surveillance et la maintenance des centrales qui s'avèrent essentielles pour leur bon fonctionnement ; (2) l'éventuelle extension de leur durée de fonctionnement qui nécessiterait une évaluation fiable de la durabilité de leurs constituants et enfin (3) la gestion des déchets radioactifs générés. Les matériaux cimentaires constituent une famille de matériaux largement représentée dans cette filière industrielle. Par exemple dans le cas des centrales nucléaires, les bétons sont utilisés pour les enceintes de confinement mais aussi pour les tours aéroréfrigérantes. Dans le cas de la gestion des déchets radioactifs et au-delà de leur conditionnement, le projet de centre de stockage en couche géologique profonde (Cigéo[2]) prévoit l'utilisation massive de bétons pour la réalisation de descenderies, de puits d'accès, de galeries et d'alvéoles de stockage. Dans tous ces cas, l'évaluation de la durabilité des éléments en béton est un point clé.

Beaucoup de mes actions de R&D menées depuis mon arrivée au sein du laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et des Argiles (LECBA) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA Saclay) se sont d'ailleurs inscrites dans ce contexte. Une partie de ces travaux a été volontairement écartée (voir la liste en annexe) pour assurer une unité thématique au document : la durabilité des structures en béton armé en ayant comme finalité la corrosion induite par la carbonatation du béton d'enrobage qui est la problématique majeure des structures soumises à l'atmosphère. En parallèle et pour des raisons évidentes, il est apparu indispensable d'évoquer (1) la carbonatation qui fournit les conditions nécessaires à la dépassivation de l'acier et (2) les transferts hydriques de par leur influence sur la carbonatation et la corrosion. Le document s'articule alors autour de trois chapitres complémentaires :

1. les transferts hydriques ;
2. la carbonatation atmosphérique ;
3. la corrosion des armatures induite par la carbonatation.

Il faut noter que le contenu des trois chapitres est variable et dépend de l'avancement des études sur chacun des thèmes abordés. De plus, bien que les études présentées ici ont été principalement soutenues par les grands acteurs du secteur nucléaire, les résultats apportés sont globalement utilisables pour le secteur du génie civil classique.

[1] https://www.edf.fr/groupe-edf/
[2] https://www.andra.fr/cigeo/

Chapitre I : le transport d'eau dans les bétons insaturés

I-1. Introduction

Les matériaux cimentaires sont obtenus par l'hydratation de liants hydrauliques. Lors de la mise en contact du ciment et de l'eau, la dissolution des anhydres puis la précipitation d'hydrates entraîne la formation d'un milieu poreux (solide incorporant des vides). L'excédent d'eau utilisé pour la fabrication des matériaux cimentaires[3] conduit à la présence d'une solution dans la porosité ainsi créée. Bien qu'étant riche en ions (car en équilibre chimique avec le squelette solide) cette solution porale est la plupart du temps considérée comme de l'eau. Ce sera d'ailleurs le cas dans la suite de ce chapitre. La présence d'eau au sein de la porosité a une grande importance sur le comportement et la durabilité des matériaux cimentaires car :

- la désaturation des pores induite par le séchage entraîne l'apparition de pressions capillaires qui se traduisent à l'échelle macroscopique par un retrait et potentiellement la fissuration du matériau ;
- la quantité d'eau dans les pores conditionne la cinétique de fluage (déformation différée sous chargement mécanique) ;
- la quantité d'eau dans les pores influence les propriétés de transport du matériau et conditionne la cinétique de pénétration des agents agressifs (dioxyde de carbone gazeux ou ions chlorure par exemple) voire la capacité de rétention ;
- enfin, l'eau dans les pores constitue le milieu réactionnel au sein duquel des réactions chimiques peuvent se produire, par exemple la réaction entre le dioxyde de carbone et les ions calcium (carbonatation, voir le chapitre suivant).

Il est donc extrêmement important d'être en capacité de décrire les échanges d'eau entre les bétons et leur environnement pour pouvoir évaluer la durabilité des structures en béton armé. Cette idée constitue le point de départ ainsi que la raison d'être de ce chapitre. Dans un premier temps, un modèle simplifié utilisé pour décrire le transport d'eau est détaillé. L'influence de certains paramètres d'entrée de ce modèle est ensuite analysée, ce qui permet d'apporter des éléments sur la pertinence de l'approche. Les effets de la température et de la carbonatation sont ensuite présentés. Enfin la dernière partie récapitule les actions effectuées pour l'action de données expérimentales, toujours dans le cadre du modèle simplifié.

I-2. Description du transport d'eau

I-2.1. Les mécanismes mis en jeu

Le transport d'eau dans les matériaux cimentaires saturés (et plus largement dans les milieux poreux) est relativement simple : toute la porosité est remplie par de l'eau liquide dont le transport peut être décrit à l'aide de la loi de Darcy. Le débit d'eau liquide est proportionnel au

[3] L'hydratation complète d'un CEM I courant nécessite une quantité d'eau de l'ordre de 25% du poids de ciment alors que la plupart des bétons présentent des rapports eau / ciment supérieurs à 0,4-0,5 (en masse), pour des questions d'ouvrabilité.

différentiel de pression totale appliquée. En conditions insaturées, le problème se complique car une nouvelle phase apparaît alors dans la porosité : de l'air humide c'est-à-dire un mélange d'air sec et de vapeur d'eau. L'eau peut alors être transportée de trois différentes manières au sein du réseau poreux :

- les gradients de pression totale dans la phase liquide (générée par la pression capillaire) induisent le transport d'eau par perméation de l'eau liquide ;
- les gradients de pression totale dans la phase gazeuse induisent le transport par perméation de la phase gazeuse (incluant la vapeur d'eau) ;
- les gradients de pression partielle (*i.e*. concentrations) de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse induisent le transport par diffusion gazeuse.

La perméation (de l'eau liquide et de la phase gazeuse) et la diffusion gazeuse peuvent être décrites à l'aide de la loi de Darcy et de Fick respectivement. La mise en équation du système fait alors apparaître trois équations différentielles couplées [1–5]. Outre la difficulté d'implantation de ce système d'équations dans un code de calculs (non insurmontable), la difficulté de convergence et le temps de calcul pour le résoudre, le principal défaut de cette approche est le grand nombre de propriétés du matériau à connaître pour résoudre le système d'équations. Ainsi, il est extrêmement rare de trouver dans la littérature de telles simulations numériques basées sur des résultats d'essais permettant de caractériser exhaustivement tous les données nécessaires aux calculs. Dans la pratique, le simulateur a plus généralement tendance à sélectionner les données dont il a besoin dans les études disponibles dans la littérature scientifique. Ce faisant, il obtient un jeu de données non cohérent car contenant des données obtenues à partir de matériaux différents, par des équipes différentes voire avec des méthodologies différentes. Les résultats de telles simulations sont donc par essence discutables.

La question de la réduction de la taille du système d'équations apparaît donc comme justifiée si cela permet de réduire la quantité des données à acquérir sans pour autant altérer significativement la pertinence du modèle. Dans ce cadre, il est couramment considéré que la perméation de la phase liquide est le mécanisme majoritaire dans le transport d'eau en conditions insaturées. Cette hypothèse permet de passer de trois équations différentielles à une seule. La validité de cette hypothèse a été étudiée par Thiéry et coll. [4]. Le séchage de bétons a été décrit à l'aide de deux approches différentes : la première décrivant les trois modes de transport évoqués plus haut et la deuxième ne tenant compte que de la perméation de la phase liquide. La comparaison des résultats a permis d'évaluer la contribution de la perméation de l'eau liquide dans le flux total d'eau. Le principal intérêt de cette étude réside dans le fait que toutes les données nécessaires aux simulations ont été acquises (cela est suffisamment inhabituel pour être souligné) et que trois bétons ont été considérés (Tableau 1) couvrant la plupart des matériaux rencontrés sur les ouvrages depuis les bétons de mauvaise qualité et/ou anciens (M25) jusqu'aux bétons à hautes performances (BH). Les résultats sont récapitulés dans la Figure 1 sous la forme du rapport entre le flux d'eau transporté par la perméation de l'eau liquide et le flux total. Un rapport égal à 1 signifie que toute l'eau est transportée sous forme liquide tandis qu'une valeur inférieure à 1 indique que les autres mécanismes contribuent de manière non négligeable au flux total. Les résultats des simulations montrent que quel que soit le béton considéré la perméation de l'eau liquide est le mécanisme prépondérant à forte HR, mais que le domaine de validité de cette hypothèse dépend du matériau. Pour le béton M25 (poreux et perméable), l'hypothèse n'est valide qu'entre 65% et 100% HR alors que pour le béton à hautes performances BH, l'hypothèse apparaît valide entre 20% et 100%.

Il est intéressant de noter à ce stade que l'HR de l'air ambiant est rarement inférieure à 40-50% et que les bétons utilisés pour la réalisation des ouvrages en lien avec le nucléaire (ouvrages existants ainsi que ceux à construire) sont des bétons ordinaires voire des bétons à hautes performances. Dans ce cadre, il apparaît donc possible de décrire, dans le cadre d'une approche simplifiée, le transport d'eau en conditions insaturées en prenant en compte uniquement la perméation de l'eau liquide.

Tableau 1 : propriétés des bétons M25, BO et BH, d'après [4,6]

Béton	e/c	f_{c28}	∅	K_l	K_g
BH	0,27	116	8,2%	1,5-1,6×10^{-22}	1,0×10^{-17}
BO	0,49	49	12,0%	16,0-34,0×10^{-22}	8,0×10^{-17}
M25	0,84	25	14,8%	200-660×10^{-22}	40,0×10^{-17}

e/c : rapport massique eau sur ciment
f_{c28} : résistance à la compression moyenne à 28 jours (MPa)
∅ : porosité à l'eau à 90 jours
K_l : perméabilité à l'eau obtenue par analyse inverse (m^2)
K_g : perméabilité mesurée au gaz après séchage à 105°C (m^2)

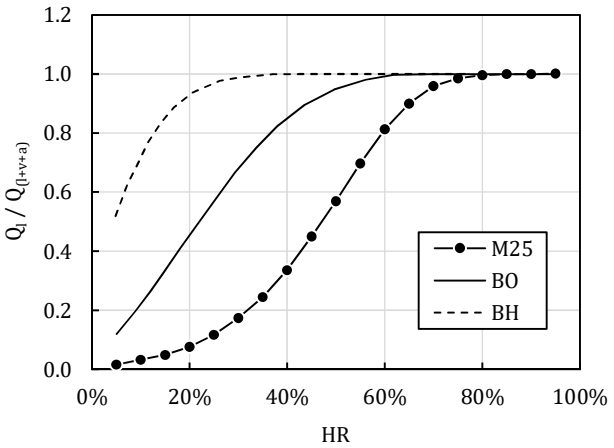


Figure 1 : contribution de la perméation de l'eau liquide au flux total d'eau pour trois bétons insaturés, d'après [4]. Un rapport est égal à 1 signifie que toute l'eau est transportée par perméation de la phase liquide.

I-2.2. Approche simplifiée

Pour obtenir un modèle simplifié pour le transport d'eau dans les milieux poreux insaturés, il convient dans un premier temps d'utiliser la loi de Kelvin-Laplace pour estimer la pression de l'eau liquide (la contribution de la pression du gaz est négligée) :

$$P = \rho \frac{RT}{M} ln(h) \quad (1)$$

avec P pression de l'eau liquide (Pa)
ρ masse volumique de l'eau (997,13 kg/m^3 à 25°C)
R constante des gaz parfaits (8,3145 J/mol/K)
T température absolue (K)
M masse molaire de l'eau (0,018 kg/mol)
h humidité relative (sans unité)

Il est intéressant de remarquer que pour une HR égale à 100%, la pression de l'eau liquide est nulle. Lorsque que le matériau sèche (l'HR diminue) la pression devient négative et tend vers l'infini quand l'HR tend vers zéro. Ces valeurs négatives expliquent notamment le phénomène de succion capillaire. Le transport d'eau liquide induit par les gradients de pression P peut être décrit à l'aide de la loi de Darcy :

$$\underline{j} = -\rho \frac{K_e}{\eta} \underline{grad}(P) \quad (2)$$

avec j flux d'eau liquide (kg/m²/s)
K_e perméabilité effective du matériau (m²)
η viscosité de l'eau ($8{,}9\times10^{-3}$ Pa·s à 25°C)

A l'instar de l'approche retenue par Richards [7], la valeur de la perméabilité effective K_e dépend de l'état de saturation des pores et est une fonction de la pression P. Dans la pratique, on écrit simplement :

$$K_e(P) = K k_r(P) \quad (3)$$

avec K perméabilité intrinsèque du matériau au sens de Darcy (m²)
k_r perméabilité relative à l'eau liquide (sans unité) qui décrit l'effet du séchage sur la désaturation et la baisse de percolation des pores.

Cette formulation simple permet d'étendre la validité de la loi de Darcy aux conditions insaturées. A l'état saturé ($P \geq 0$), k_r vaut 1 tandis que lors du séchage la valeur de k_r devient inférieure à 1 et tend vers 0 lorsque l'HR tend vers 0% (P tend vers -∞). En injectant les équations précédentes dans l'équation de continuité, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \emptyset S) = -div\left(\underline{j}\right) = -div\left[-\rho \frac{K k_r}{\eta} \underline{grad}(P)\right] \quad (4)$$

Cette équation fait apparaître deux inconnues : la saturation en eau des pores S et la pression de l'eau liquide P. Les deux étant bien évidemment reliées, l'une ou l'autre peut être utilisée comme inconnue décrivant l'état d'insaturation. Le choix de la saturation S conduit à une équation de type diffusion [3,8] qui est en contradiction avec le mécanisme décrit (perméation). En utilisant la pression P et faisant les hypothèses adéquates (l'eau est supposée incompressible et la porosité ∅ n'évolue pas) il est aisé d'obtenir une équation similaire à l'équation de Richards [7] largement utilisée pour les sols :

$$\emptyset\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)\frac{\partial P}{\partial t} = div\left[\frac{K k_r}{\eta} \underline{grad}(P)\right] \quad (5)$$

Cette équation fait apparaître quatre termes à déterminer pour pouvoir mener à bien des simulations numériques : (1) la porosité ∅, (2) la dérivée ($\partial S/\partial P$), (3) la perméabilité intrinsèque K et (4) la perméabilité relative k_r.

I-2.3. Les données d'entrée

La **porosité Ø** est une propriété relativement simple à mesurer. Il existe des protocoles recommandés [9] et normalisés [10] qu'il convient de suivre par défaut.

Le **terme** ($\boldsymbol{\partial S/\partial P}$) est quant à lui relié aux isothermes d'adsorption-désorption (dont les aspects méthodologiques et expérimentaux sont abordés plus loin dans ce chapitre). L'équation proposée par van Genuchten [11,12] est couramment utilisée pour décrire les jeux de données expérimentaux car il s'agit d'une fonction bijective simple, continument dérivable et qui simplifie grandement l'évaluation de la perméabilité relative k_r (voir ci-après). L'équation de van Genuchten s'écrit simplement :

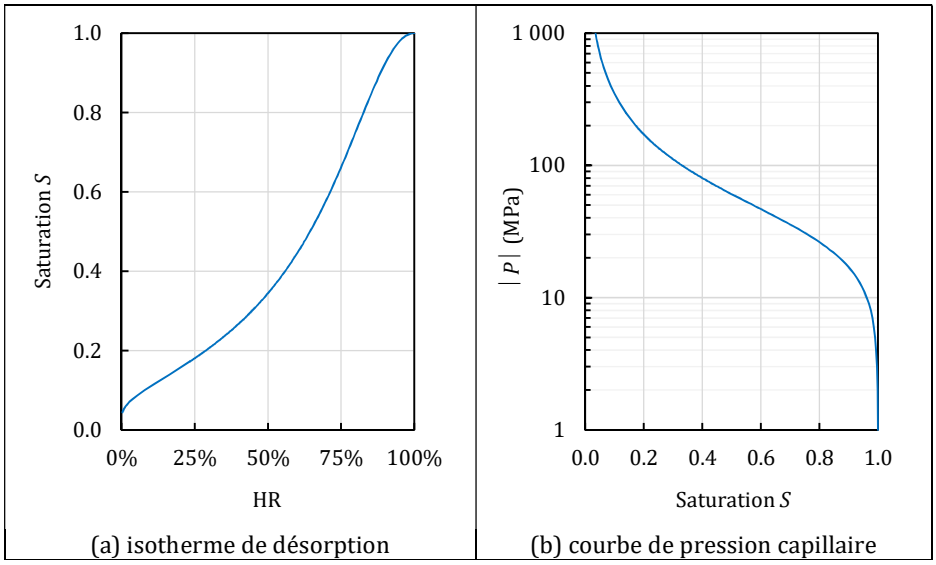
$$S(P) = \left[1 + \left(\frac{|P|}{P_0}\right)^{\frac{1}{1-m}}\right]^{-m} \quad (6)$$

avec |·| valeur absolue
P_0 paramètre empirique positif (Pa), équivalent à la pression de bullage du modèle de

Brooks et Corey [13]
m paramètre empirique positif (sans unité)

Dans la pratique les paramètres P_0 et m sont identifiés de manière à reproduire des résultats expérimentaux sous la forme d'une isotherme de désorption (Figure 2-a) ou d'une courbe de pression capillaire (Figure 2-b). Le terme $(\partial S/\partial P)$ peut alors être calculé simplement par dérivation :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) = \frac{m}{(m-1)P_0}\left(\frac{|P|}{P_0}\right)^{\frac{m}{1-m}}\left[1+\left(\frac{|P|}{P_0}\right)^{\frac{1}{1-m}}\right]^{-1-m} \quad (7)$$



(a) isotherme de désorption (b) courbe de pression capillaire

Figure 2 : application de l'équation de van Genuchten avec P_0 = 35 MPa et m = 0,5

La Figure 3 présente les variations de la dérivée $(\partial S/\partial P)$ obtenue à partir de l'équation de van Genuchten (7).

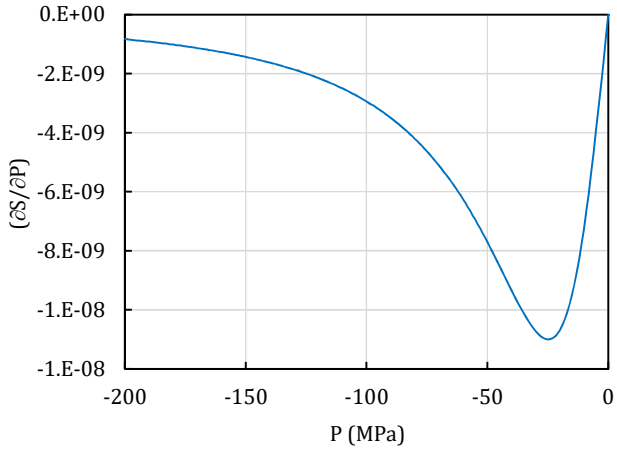


Figure 3 : variations de $(\partial S/\partial P)$ en fonction de la pression avec P_0 = 35 MPa et m = 0,5

La **perméabilité relative k_r** décrit la baisse de perméabilité induite par le séchage des pores. La désaturation des pores diminue la partie accessible au transport de l'eau liquide tandis que leur dépercolation augmente la tortuosité du chemin saturé en eau. La caractérisation expérimentale de la perméabilité relative k_r est complexe et très rarement effectuée. Dans la pratique, la perméabilité relative est estimée à l'aide du modèle de Mualem [14]. Ce modèle a initialement été développé pour les écoulements dans les sols. Il est basé sur la description du transport d'eau par perméation dans un assemblage de pores cylindriques partiellement saturés en eau. Le modèle permet d'évaluer les valeurs de k_r sous la forme d'un rapport d'intégrales :

$$k_r(S) = S^{\alpha}\left[\frac{\int_0^S \frac{du}{P(u)}}{\int_0^1 \frac{du}{P(u)}}\right]^2 \quad (8)$$

Le modèle de Mualem crée un lien explicite entre la perméabilité relative k_r et la courbe de pression capillaire $P(S)$. Il s'agit là du principal avantage du modèle de Mualem : son utilisation permet de ne pas caractériser expérimentalement la perméabilité relative k_r mais utilise alternativement comme donnée d'entrée une propriété dont on a besoin par ailleurs pour décrire le transport d'eau (la courbe de pression capillaire).

Il faut remarquer cependant la présence de l'exposant α (« pore-interaction factor »). Il s'agit du seul paramètre empirique du modèle de Mualem. Il contient les informations de connectivité et de tortuosité du réseau poreux que ne peut apporter la courbe de pression capillaire. En principe, ce paramètre devrait être mesuré pour chaque nouveau matériau ce qui serait bien évidemment en contradiction avec le paragraphe précédent. L'idée de Mualem a été d'identifier une valeur du coefficient α permettant de minimiser l'erreur totale sur un groupe de 45 sols différents [14]. La valeur obtenue (α = +0,5) peut alors être utilisée comme valeur universelle (par défaut). Le fait que cette valeur ait été obtenue à l'aide d'un jeu de données, somme toute, restreint et ne comportant pas de matériaux cimentaires pose toutefois question ; ce point sera discuté plus loin.

Le modèle de Mualem présente de plus une indétermination (la pression P est nulle pour une saturation S nulle) qui rend difficile l'évaluation de k_r. Cette difficulté peut être levée en utilisant l'équation proposée par van Genuchten (6) pour lier P et S. Cette fonction permet de simplifier le rapport d'intégrales de l'équation (8), lever l'indétermination et ainsi aboutir à une forme analytique simple pour l'évaluation de la perméabilité relative k_r :

$$k_r(S) = S^{\alpha}[1-(1-S^{-m})^m]^2 \quad (9)$$

$$k_r(P) = \left[1+\left(\frac{|P|}{P_0}\right)^{\frac{1}{1-m}}\right]^{-m\alpha}\left\{1-\left(\frac{|P|}{P_0}\right)^{\frac{1}{1-m}}\left[1+\left(\frac{|P|}{P_0}\right)^{\frac{1}{1-m}}\right]^{-m}\right\}^2 \quad (10)$$

Il est notable que les paramètres m, P_0 et α des équations (9) et (10) sont les mêmes que ceux de l'équation (6). L'utilisation conjointe de l'équation de van Genuchten [11,12] et du modèle de Mualem [14] est généralement appelée approche de Mualem-van Genuchten. Cette approche est massivement utilisée pour décrire le transport d'eau dans les géomatériaux (principalement les sols). Dans le cas des matériaux cimentaires, cette approche a prouvé son efficacité dans : la restitution des cinétiques de séchage de pâtes de ciment à différentes HR [15] ou la comparaison entre les évolutions de k_r estimées et celles mesurées par transformation de Boltzmann de profils de séchage de bétons obtenus par RMN du proton [16].

La Figure 4 présente les variations de k_r obtenues à l'aide de l'équation (9). On pourra noter l'échelle logarithmique de l'axe des ordonnées qui montre la chute rapide de la perméabilité au cours du séchage.

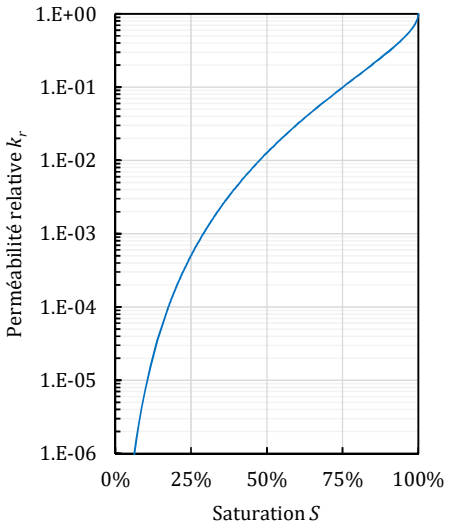


Figure 4 : perméabilité relative obtenue à l'aide de l'approche de Mualem-van Genuchten (m = 0,5)

La **perméabilité intrinsèque *K*** décrit quant à elle l'aptitude du matériau à transmettre l'eau sous un différentiel de pression totale : plus la valeur est élevée et plus le matériau est perméable. La méthode la plus simple et directe pour mesurer la valeur de la perméabilité intrinsèque consiste à saturer toute la porosité d'une éprouvette avec un fluide unique, d'imposer un différentiel de pression totale et de mesurer le débit du fluide. Dans la pratique, ce type d'essai est réalisé avec du gaz, des liquides inertes (éthanol par exemple) ou de l'eau. Au-delà du fait que la valeur expérimentale de la perméabilité intrinsèque dépend de la nature du fluide utilisé [17,18], il s'avère que ces résultats ne sont pas utilisables comme données d'entrée pour les calculs [6]. Les valeurs obtenues par mesure directe sont généralement comprises entre 10^{-16} et 10^{-18} m² pour les gaz et les liquides inertes comme l'éthanol [17–20] et entre 10^{-19} et 10^{-21} m² pour l'eau [18,21–23] tandis que les valeurs utilisées dans les simulations numériques sont généralement comprises entre 10^{-21} et 10^{-22} m². A titre d'illustration, la Figure 5 compare la perte de masse expérimentale d'un cylindre de béton avec le résultat de simulations numériques menées pour différentes valeurs de la perméabilité intrinsèque. Il apparaît clairement que des valeurs supérieures à 10^{-21} m² conduisent à surévaluer de manière inacceptable la vitesse de séchage du béton. Dans cet exemple particulier, la valeur adaptée est égale à $3{,}3\times10^{-22}$ m².

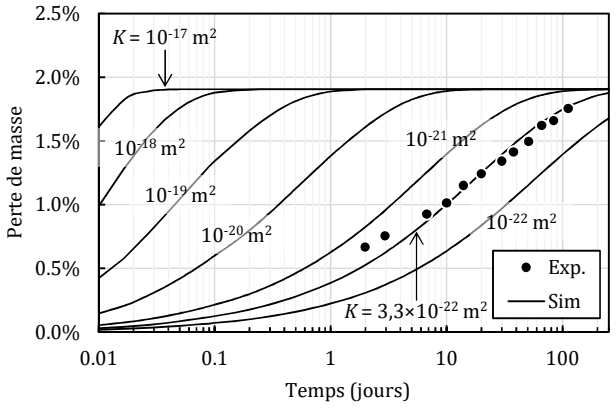


Figure 5 : comparaison entre la perte de masse expérimentale d'un cylindre de béton (diamètre 60 mm) initialement saturé en eau et séché en enceinte climatique à 25°C et 55% HR et les résultats de simulations numériques menées pour diverses valeurs de perméabilité intrinsèque (entre 10^{-17} et 10^{-22} m²)

Ainsi, pour la réalisation de simulations numériques, la méthode la plus pertinente consiste à identifier la valeur de la perméabilité intrinsèque par analyse inverse [24]. La méthode consiste à identifier la valeur de la perméabilité intrinsèque permettant de reproduire des résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle (cf. Figure 5). Les essais sont le plus souvent des essais de séchage d'éprouvettes dans des conditions environnementales constantes (température et HR). Il convient bien évidemment d'utiliser pour l'évaluation de la perméabilité le modèle (et l'outil numérique associé) sélectionné pour les simulations numériques ultérieures. Dans ce document, seule l'approche simplifiée aboutissant à l'équation (5) sera utilisée, mais l'analyse inverse peut aussi être menée avec un modèle plus complexe [25]. L'ensemble des données nécessaires au calcul doivent être connues, la valeur de la perméabilité intrinsèque doit être le seul degré de liberté dans le jeu de données.

Du point de vue pratique, des simulations numériques sont conduites pour décrire l'essai retenu et différentes valeurs de la perméabilité intrinsèque sont utilisées. Un exemple est présenté sur la Figure 6(a) pour des cylindres de béton (diamètre 60 mm) initialement saturés et qui ont été séchés en enceinte climatique à 25°C et 54% HR. Une valeur de perméabilité de $2{,}0\times10^{-22}$ m² permet de reproduire la perte de masse expérimentale. Cependant et dans le but d'assurer la reproductibilité du processus, la perméabilité est évaluée en minimisant une fonction objectif F qui représente la somme des écarts quadratiques entre les résultats expérimentaux et les valeurs simulées pour chaque échéance de mesure (11 dans cet exemple) :

$$F = \sum_{j=1}^{11} \left[\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_j^{exp} - \left(\frac{\Delta m}{m}\right)_j^{sim} \right]^2 \qquad (11)$$

avec $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_j^{exp}$ et $\left(\frac{\Delta m}{m}\right)_j^{sim}$ les pertes de masse expérimentales (*exp*) et simulées (*sim*) pour la j-ième échéance de mesure

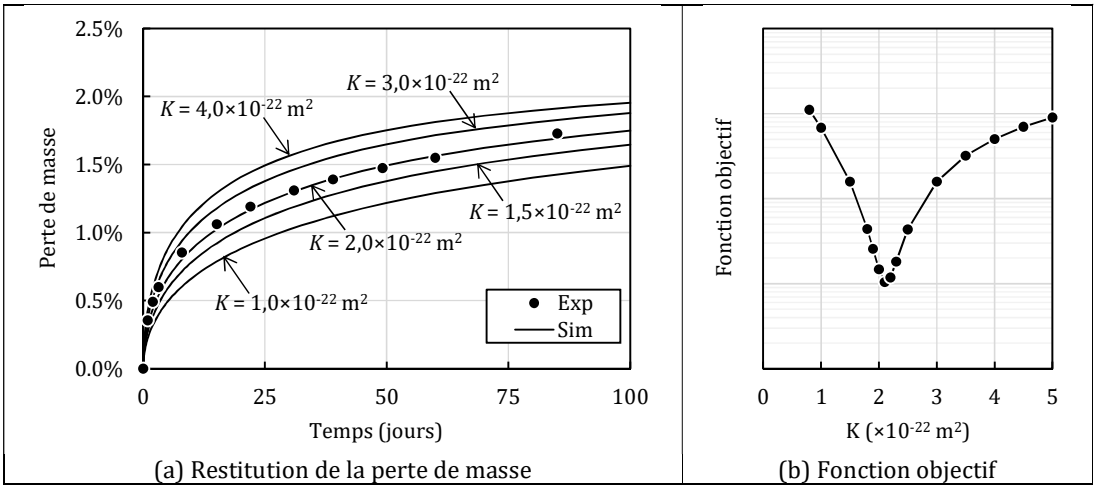


Figure 6 : exemple d'évaluation de la perméabilité intrinsèque par analyse inverse, le minimum de la fonction objectif donne une valeur égale à $2{,}1\times10^{-22}$ m², d'après [26]

Dans cet exemple particulier, la valeur de la perméabilité intrinsèque indiquée par le minimum de la fonction objectif F est $2{,}1\times10^{-22}$ m².

I-3. Analyse critique de l'approche

I-3.1. Importance de l'isotherme

Comme expliqué précédemment, l'estimation de la perméabilité relative k_r est grandement facilitée par l'utilisation de l'équation proposée par van Genuchten [11,12] pour décrire la courbe de rétention d'eau. Cette équation est relativement simple (seulement deux paramètres) et permet de décrire correctement des isothermes expérimentales présentant un nombre de points limité (Figure 7-a). Dans le cas d'isothermes mieux détaillées et présentant potentiellement plus de complexité, il est beaucoup plus difficile de les décrire correctement sur toute la gamme d'HR (Figure 7-b). Dans ce dernier cas, l'équation de van Genuchten ne parvient pas à reproduire les multiples inflexions de la courbe expérimentale et induit des différences significatives à faibles et fortes HR.

Cette difficulté à décrire correctement l'isotherme dans sa globalité constitue une source potentielle d'erreur dans la simulation du transport d'eau parce que l'isotherme décrit l'état d'équilibre à atteindre et parce que la perméabilité relative est évaluée sur la base de l'isotherme. Ce dernier point constitue probablement la source d'erreur la plus importante en raison de la chute vertigineuse de k_r en fonction de la saturation.

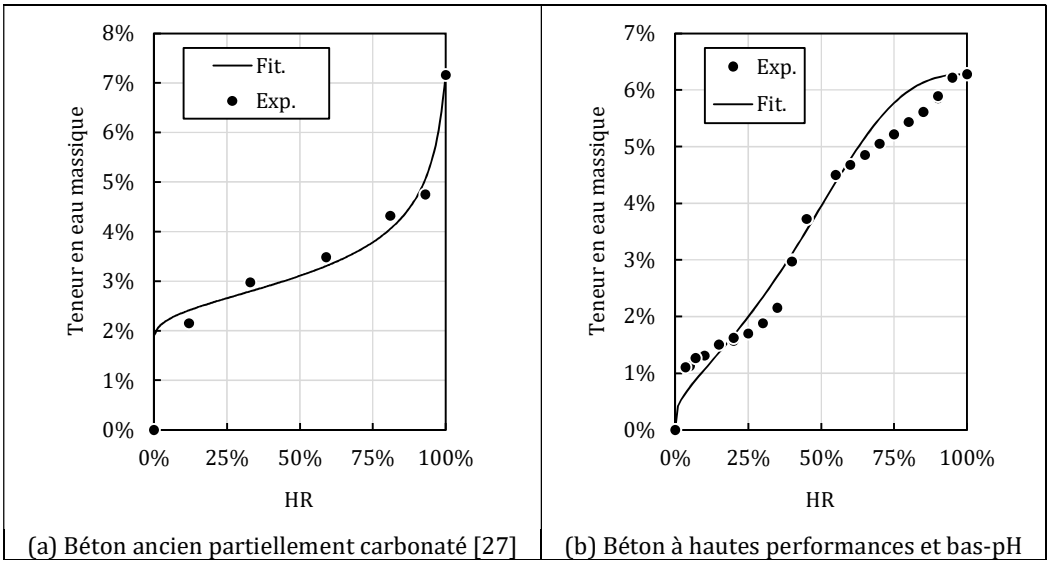


Figure 7 : exemples de description de l'isotherme de désorption à l'aide de l'équation de van Genuchten (6)

L'influence de la description de l'isotherme dans l'analyse inverse a donc été évaluée en utilisant plusieurs fonctions mathématiques différentes pour décrire l'isotherme et les conséquences sur la valeur de la perméabilité intrinsèque ont été quantifiées. Cette étude a été menée dans le cadre d'un projet de R&D en partenariat avec l'Ondraf-Niras[4] et les résultats ont été présentés dans [26]. Le matériau de l'étude est le béton sélectionné pour le site de stockage de surface des déchets de faible activité de Dessel[5]. Il s'agit d'un béton à base de CEM I et de résistance à la compression moyenne à 28 jours égale à 50 MPa environ. Sa porosité moyenne est de 11,6% et sa densité saturée est de 2,46.

[4] L'ondraf-Niras est l'organisme en charge de la gestion des déchets radioactifs et des matières fissiles enrichies en Belgique (https://www.ondraf.be/)
[5] https://www.ondraf.be/stockage-en-surface-à-dessel

Tableau 2 : composition du béton étudié

Constituant		Quantité	Unité
Ciment	CEM I 42,5 Dannes	350	kg/m³
Sable	Calcaire 0/4	686	kg/m³
Gravier	Calcaire 2/14	1128	kg/m³
Filler	Calcaire	50	kg/m³
Eau	Eau potable	164,5	L/m³
Adjuvant	Superplastifiant RheoBuild 1100	0,9%	m% de C

L'isotherme de désorption expérimentale est présentée sur la Figure 8. Il faut noter que ces résultats ont été acquis à l'IeTcc[6] [28]. L'isotherme recalée à l'aide du modèle de van Genuchten est présentée sur la Figure 8-a. Compte tenu de la variabilité expérimentale, le modèle décrit de manière acceptable l'allure générale de la courbe expérimentale, même si des écarts subsistent à forte HR. Les paramètres de van Genuchten identifiés sont reportés dans le Tableau 3, ils se situent entre les valeurs obtenues pour le béton ordinaire (BO) et le béton à hautes performances (BH) du Tableau 1 et de la Figure 1.

Tableau 3 : paramètres de l'équation de van Genuchten

Paramètres de van Genuchten	Cette étude	Littérature [4,29]		
		M25	BO	BH
Pression P_0 (MPa)	59,1	13,1	35,4	106,6
Exposant m	0,532	0,437	0,417	0,640

Compte tenu de l'incertitude sur l'isotherme liée à la variabilité expérimentale, il est possible de décrire les résultats avec d'autres fonctions. La plus simple d'entre elles est une droite (a = 0,053 et b = 0,947) :

$$S(h) = a + bh \tag{12}$$

Malgré sa simplicité, la droite décrit de manière acceptable l'allure générale de la courbe (Figure 7-b). Le principal atout de cette approche est le calcul extrêmement simple du terme $(\partial S/\partial P)$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) = -b\frac{M}{\rho RT}exp\left(-\frac{MP}{\rho RT}\right) \tag{13}$$

Dans le même esprit, la qualité de la description peut être améliorée en utilisant un polynôme (de degré 6 dans notre cas) :

$$S(h) = \sum_{k=0}^{6} a_k h^k \tag{14}$$

La description de l'isotherme est notamment améliorée à forte HR (Figure 7-d). La valeur des coefficients est indiquée dans le Tableau 4.

Tableau 4 : paramètres du polynôme

Coefficient	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
Valeur	0,000	2,351	-14,098	50,445	-76,970	51,379	-12,107

Le terme $(\partial S/\partial P)$ se calcule aisément sous la forme suivante :

[6] Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc), Madrid - https://www.ietcc.csic.es/en/

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) = -\frac{M}{\rho RT}\sum_{k=1}^{6} k a_k exp\left(-k\frac{MP}{\rho RT}\right) \tag{15}$$

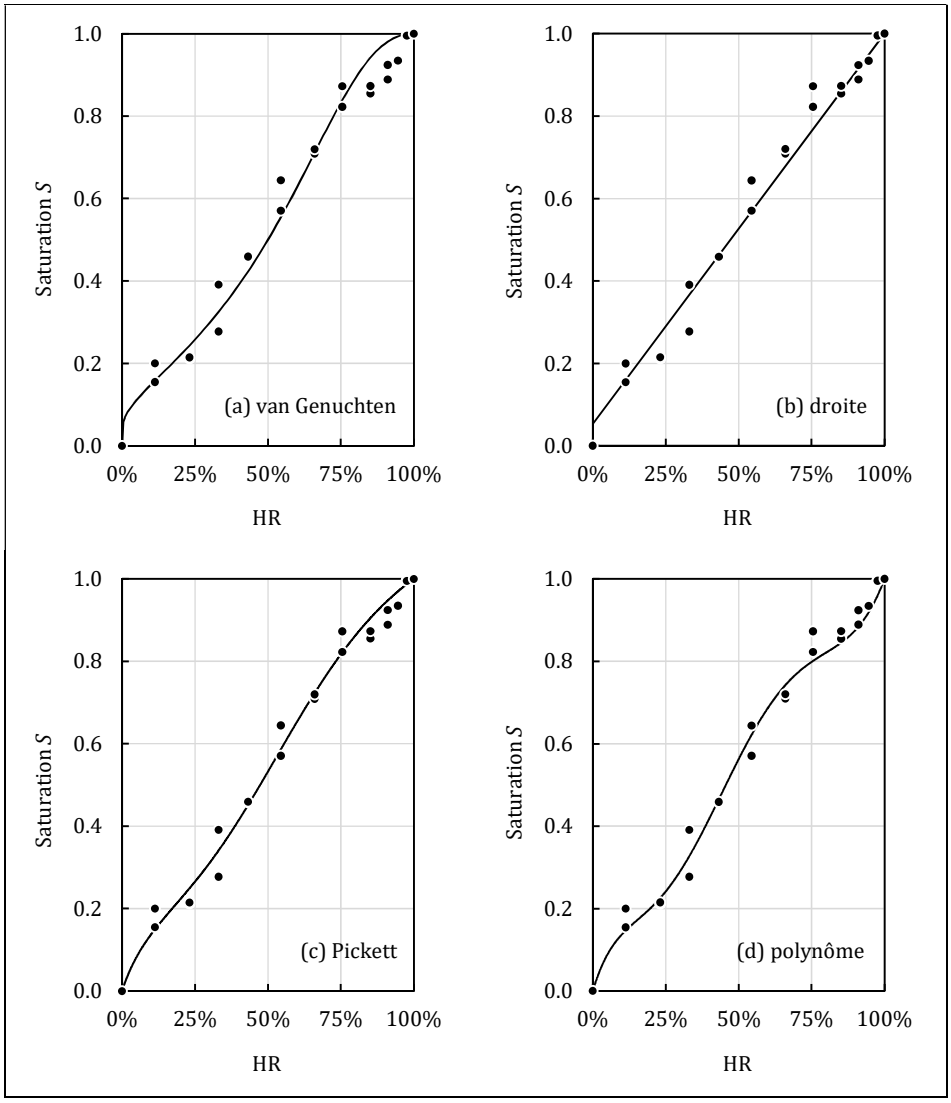


Figure 8 : description de l'isotherme de désorption à l'aide de quatre fonctions différentes

La dernière équation utilisée ici correspond au modèle proposé par Pickett [30]. Il s'agit d'une évolution du fameux modèle BET [31] pour décrire les isothermes de type IV (typique des milieux poreux comme les matériau cimentaires). Comparativement aux autres équations, l'utilisation de ce modèle permet d'introduire de la physique dans la fonction utilisée et donc d'obtenir potentiellement une description plus réaliste de l'isotherme. Le modèle de Pickett peut s'écrire sous la forme suivante :

$$S(h) = CS_m \frac{h(1-h^p) + Dp(1-h)h^p}{(1-h)[(1-h) + C(h + Dh^p)]} \tag{16}$$

avec C constante positive liée à l'énergie de liaison de la première couche
S_m saturation nécessaire pour réaliser la monocouche

D constante positive
p nombre maximal de couches d'eau adsorbée (peut être un réel)

Les paramètres identifiés sont reportés dans le Tableau 5 et l'isotherme résultante est présentée sur la (Figure 7-c).

Tableau 5 : paramètres pour le modèle de Pickett

Coefficient	C	S_m	D	p
Valeur	8,727	0,250	2,133	4,000

Compte tenu de la complexité de la formule, le calcul du terme $(\partial S/\partial P)$ est plus difficile que précédemment. Il est nécessaire de recourir à la composition de dérivation :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial h}\right)\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right) \tag{17}$$

avec

$$\left(\frac{\partial S}{\partial h}\right) = \frac{S}{(1-h)} + \frac{SC(1+Dph^{p-1})-1}{(1-h)+C(h+Dh^p)} + CS_m\frac{1-h^p(1+p+Dp)+Dp^2(1-h)h^{p-1}}{(1-h)[(1-h)+C(h+Dh^p)]} \tag{18}$$

et

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right) = -\frac{M}{\rho RT}exp\left(-\frac{MP}{\rho RT}\right) \tag{19}$$

Dans le cas de l'approche de Mualem-van Genuchten, la perméabilité relative k_r est obtenue à l'aide des équations (9) et/ou (10). Pour les autres modèles (droite, polynôme, Pickett) le modèle de Mualem ne permet d'obtenir une relation analytique. Il convient donc d'évaluer numériquement le rapport d'intégrales, à l'instar de l'approche utilisée par Mualem à l'époque [14]. Le choix retenu ici est d'utiliser les sommes de Riemann (méthode des trapèzes) pour approximer les intégrales. Le domaine de saturation [0 ; 1] est découpé en N intervalles de même taille. Pour lever l'indétermination à $S = 1$ (l'inverse de la pression tend vers l'infini), le dernier terme de la somme est omis pour le calcul du dénominateur de l'équation (8) :

$$\int_0^1 \frac{du}{P(u)} \approx \frac{1}{2NP\left(\frac{N-1}{N}\right)} + \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N-2}\frac{1}{P\left(\frac{k}{N}\right)} \tag{20}$$

De la même manière, le numérateur s'écrit sous la forme suivante :

$$\forall\, n \in [\![0\,;\, N-1]\!] \quad S = \left(\frac{n}{N}\right) \quad \int_0^S \frac{du}{P(u)} \approx \frac{1}{2NP\left(\frac{n}{N}\right)} + \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n-1}\frac{1}{P\left(\frac{k}{N}\right)} \tag{21}$$

Finalement, la perméabilité relative k_r s'écrit sous la forme :

$$k_r(S) = S^\alpha\left[\frac{\int_0^S \frac{du}{P(u)}}{\int_0^1 \frac{du}{P(u)}}\right]^2 \approx \left(\frac{n}{N}\right)^\alpha\left[\frac{\frac{1}{2NP\left(\frac{n}{N}\right)} + \frac{1}{n}\sum_{k=1}^{n-1}\frac{1}{P\left(\frac{k}{N}\right)}}{\frac{1}{2NP\left(\frac{N-1}{N}\right)} + \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N-2}\frac{1}{P\left(\frac{k}{N}\right)}}\right]^2 \tag{22}$$

On peut tester simplement la pertinence de cette approximation en tirant profit du fait qu'il existe une forme analytique au modèle de Mualem-van Genuchten. Sur la Figure 9 les valeurs de k_r obtenues à partir de l'expression analytique (9) sont comparées à celles obtenues en injectant l'équation de van Genuchten (6) dans l'équation (22). Quel que soit le nombre de subdivisions (N) les résultats montrent des évolutions similaires : les points s'alignent le long de la droite d'égalité pour des valeurs élevées de k_r mais pour des faibles valeurs de k_r l'approximation numérique

conduit à une sous-estimation systématique. Il est à noter qu'au-delà de $N = 10^3$ subdivisions, l'approximation numérique donne reste valable jusqu'à $k_r = 10^{-4}$. Dans la pratique $N = 10^3$ est apparu comme le meilleur compromis entre la qualité de description et la lourdeur du calcul. Cette valeur est utilisée par la suite.

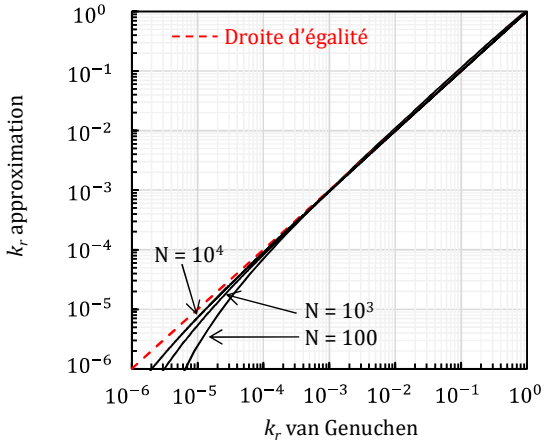


Figure 9 : évaluation de la pertinence de l'approximation numérique de k_r à l'aide de l'équation (22)

La Figure 10-a compare les perméabilités relatives obtenues pour chacune des fonctions utilisées pour décrire l'isotherme. La perméabilité relative pour le modèle de van Genuchten a été estimée à l'aide de l'expression (6) tandis que celle des trois autres l'a été grâce à l'équation (22). Les cercles correspondent aux valeurs obtenues à 54% HR (valeur retenue pour l'analyse inverse, voir ci-après). Il est intéressant de noter que pour cette HR unique, les valeurs de saturation sont toutes différentes en raison des différentes fonctions utilisées pour décrire l'isotherme (Figure 7). En outre, les évolutions de k_r sont elles-mêmes très différentes d'une fonction à l'autre. A 54% HR, la valeur obtenue pour le polynôme est environ un ordre de grandeur plus faible que celle obtenue à l'aide l'équation de van Genuchten. Dans le cas du polynôme, la chute rapide de k_r pour une saturation proche de 1 est induite par la concavité de l'isotherme (telle que décrite par le polynôme) entre 75% et 100% HR. Dans le modèle de Mualem, cette concavité est indicative de la présence d'une famille de pores de grands diamètres (et donc fortement perméables) qui se désaturent à forte HR et contribuent donc fortement à la baisse de la perméabilité relative. Ce point illustre la forte dépendance de l'approche de Mualem-van Genuchten à l'isotherme.

La perméabilité intrinsèque a ensuite été déterminée par analyse inverse sur la base d'un essai de séchage isotherme de cylindres de béton (Ø60×h1150 mm). Les éprouvettes initialement saturées en eau ont été placées dans une enceinte climatique à 25°C et 54% HR, voir [26] pour plus de détail. Il est important de remarquer que, dans ces conditions et quelle que soit la fonction retenue pour décrire l'isotherme, la perméabilité relative k_r est comprise entre 10^{-1} et 10^{-3} (Figure 10-a) et donc supérieure à la valeur seuil de 10^{-4} qui permet de s'assurer que l'erreur induite par l'approximation numérique reste limitée (Figure 9).

Les calculs pour l'analyse inverse ont été menés sur un quart des cylindres en conditions axisymétriques. L'équation (5) a été résolue à l'aide du code de calculs Cast3m[7]. Les conditions initiales étaient pression nulle et les conditions aux limites étaient de type Dirichlet : pression imposée sur le contour (-83,3 MPa en accord avec la valeur d'HR : 54%), pour plus de détail se reporter à [26]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 6. Il est intéressant de remarquer ici que les valeurs de perméabilité intrinsèque K présentent un ordre de grandeur de différence environ à l'instar de la perméabilité relative (Figure 10-a) mais l'ordre est inversé.

[7] http://www-cast3m.cea.fr/

La Figure 10-b présente quant à elle l'évolution de la perméabilité effective pour chacune des fonctions. Cette figure montre très clairement que l'analyse inverse a en fait permis d'ajuster une perméabilité effective à 54% HR globalement similaire pour toutes les fonctions : entre $5{,}5\times10^{-24}$ et $8{,}3\times10^{-24}$ m² (Tableau 6). La valeur de la perméabilité intrinsèque est alors conditionnée par les variations de la fonction k_r : par exemple, valeur élevée pour le polynôme en lien avec une courbe très pentue autour de S = 1 et *a contrario* valeur plus faible pour van Genuchten en lien avec une pente plus faible.

Tableau 6 : valeur de la perméabilité intrinsèque estimée par analyse inverse en fonction de la fonction retenue pour décrire l'isotherme

Fonction	van Genuchten	Droite	Polynôme	Pickett
k_r à 54% HR	$26{,}4\times10^{-3}$	$4{,}1\times10^{-3}$	$2{,}0\times10^{-3}$	$6{,}8\times10^{-3}$
K_e à 54% HR (m²)	$5{,}5\times10^{-24}$	$8{,}3\times10^{-24}$	$7{,}8\times10^{-24}$	$6{,}8\times10^{-24}$
K (m²)	$2{,}1\times10^{-22}$	$20{,}0\times10^{-22}$	$39{,}0\times10^{-22}$	$10{,}0\times10^{-22}$

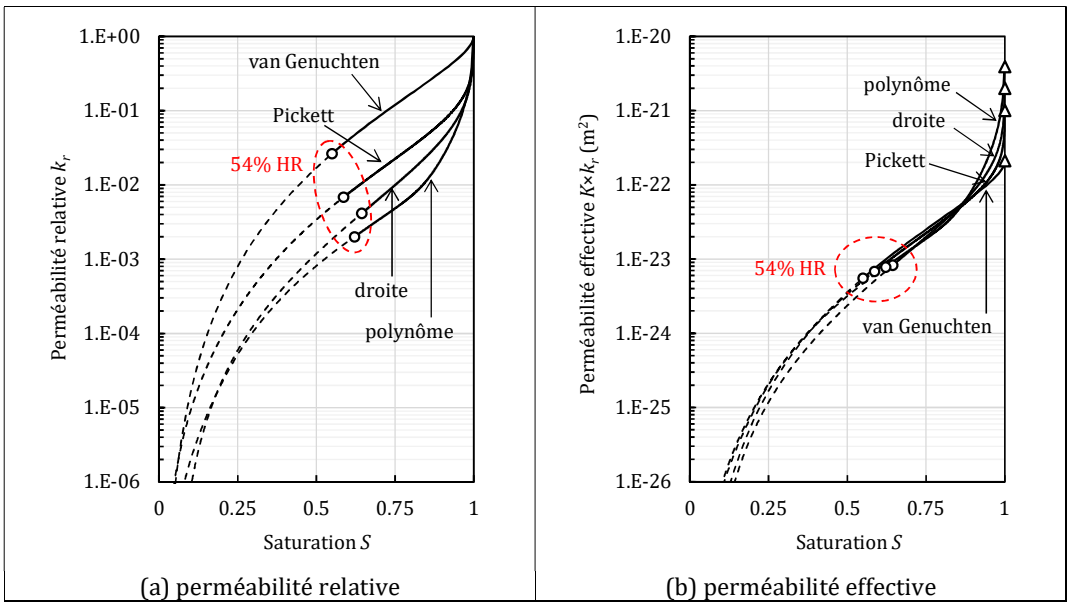


Figure 10 : perméabilité relative en fonction de la fonction retenue pour l'isotherme

Bilan

Le premier apport de cette étude est de démontrer la forte dépendance de l'analyse inverse à l'isotherme car cette dernière, en plus de définir l'état d'équilibre à atteindre, sert de donnée d'entrée pour l'évaluation de la perméabilité relative k_r. Ce point met en exergue la nécessité d'une caractérisation expérimentale de l'isotherme dans le but d'évaluer la perméabilité intrinsèque dans un premier temps et de mener des simulations numériques dans un deuxième temps. De plus, cette caractérisation doit permettre de limiter au maximum l'incertitude expérimentale.

Par extension, la forte dépendance à l'isotherme met en évidence la sensibilité de l'analyse inverse aux données d'entrée ainsi qu'au modèle utilisé. L'analyse inverse ne peut donc pas être considérée comme une méthode fiable de caractérisation de la perméabilité intrinsèque. Dans cet exemple, la valeur de la perméabilité intrinsèque varie d'un ordre de grandeur en ne faisant varier que la fonction utilisée pour interpoler l'isotherme expérimentale. Dans l'analyse inverse, la valeur de la perméabilité intrinsèque est le seul degré de liberté de l'approche. L'ajustement fait porter toutes les incertitudes du processus (liées aux mesures, au modèle utilisé voire aux

simulations) sur cette valeur. Il est donc *a priori* vain d'essayer de comparer les valeurs de perméabilité mesurées expérimentalement aux valeurs recalées par analyse inverse.

Enfin, cette étude démontre la robustesse de l'analyse inverse, non pas pour évaluer la perméabilité intrinsèque, mais pour identifier un jeu de données permettant de décrire le transport d'eau en conditions insaturées. Quelle que soit les données d'entrée de l'analyse inverse (la fonction décrivant l'isotherme dans notre cas), cette dernière fournit *in fine* un jeu de données qui permet de décrire correctement la vitesse de séchage dans les conditions de l'essai (54% HR dans notre cas).

I-3.2. Importance du pore-interaction factor α

Comme vu précédemment, l'utilisation du modèle de Mualem [14] permet de d'estimer les variations de la perméabilité relative k_r et de s'affranchir d'une caractérisation expérimentale. Le modèle fait toutefois intervenir un paramètre empirique α appelé « pore-interaction factor » qui contient l'ensemble des informations de connectivité et de tortuosité du réseau poreux. Une valeur par défaut ($\alpha = +0{,}5$) a été proposée par Mualem en minimisant l'erreur sur un jeu de données regroupant 45 sols différents. Cette valeur est depuis couramment utilisée comme valeur universelle. Cependant, il est connu que la valeur de ce paramètre peut présenter des variations importantes en fonction du matériau considéré. Par exemple, en travaillant sur 20 sols différents, Wösten et van Genuchten [32] ont obtenu des valeurs comprises entre -16,0 et +2,2. Ils ont noté de plus, que dans certains cas, l'utilisation de la valeur proposée par Mualem ($\alpha = +0{,}5$) donnait des résultats inacceptables. De la même manière, Schuh et Cline [33] ont montré une grande variabilité de la valeur de α - entre -8,7 et +14,8 - la moyenne géométrique étant toutefois proche de celle proposée par Mualem $\alpha = +0{,}6$. A partir d'un groupe de 200 sols, Kosugi [34] a obtenu des résultats similaires (compris entre -14,0 et + 14,0) et a finalement proposé une valeur universelle alternative ($\alpha = -0{,}3$). Dans le cas des matériaux cimentaires, les résultats sont beaucoup plus rares et la valeur par défaut ($\alpha = +0{,}5$) reste couramment utilisée. Sur la base d'essais de perméabilité au gaz, la valeur $\alpha = +5{,}5$ a été proposée [35,36]. Leech et coll. [16] ont quant à eux obtenus des valeurs comprises entre $-1{,}2$ et $-0{,}2$ et ont proposé $\alpha = -0{,}5$ comme valeur par défaut.

Une étude portant sur la valeur du pore-interaction factor α a été menée dans le cadre du projet CIMETAL soutenu par le CEA. Le matériau de l'étude était le béton de la grande soufflerie de l'ONERA dans laquelle des carottes avaient été prélevées dans le cadre d'un projet de recherche financé par le PNRCC[8]. Le béton a été prélevé dans une zone ajoutée au cours des années 50. La composition du béton n'est pas connue mais elle a été jugée représentative d'un béton courant de cette époque. Il faut noter de plus que les carottes sont presque totalement carbonatées. La grande soufflerie étant un monument historique, seul un nombre restreint de carottages a pu être mené. Au final, quinze cylindres de béton, sans armature et de diamètre 40 mm ont pu être utilisées pour cette étude. Compte tenu de la variabilité attendue (en fonction de leur aspect notamment) toutes les carottes ont été regroupées en un seul lot et l'isotherme de désorption ainsi que la perméabilité à l'eau ont été caractérisées au cours d'un même essai. Pour cela, les cylindres ont été saturés puis soumis à des paliers d'HR décroissants (Figure 11).

[8] Programme national de recherche sur la connaissance et la conservation des matériaux du patrimoine culturel (ministère de la culture)

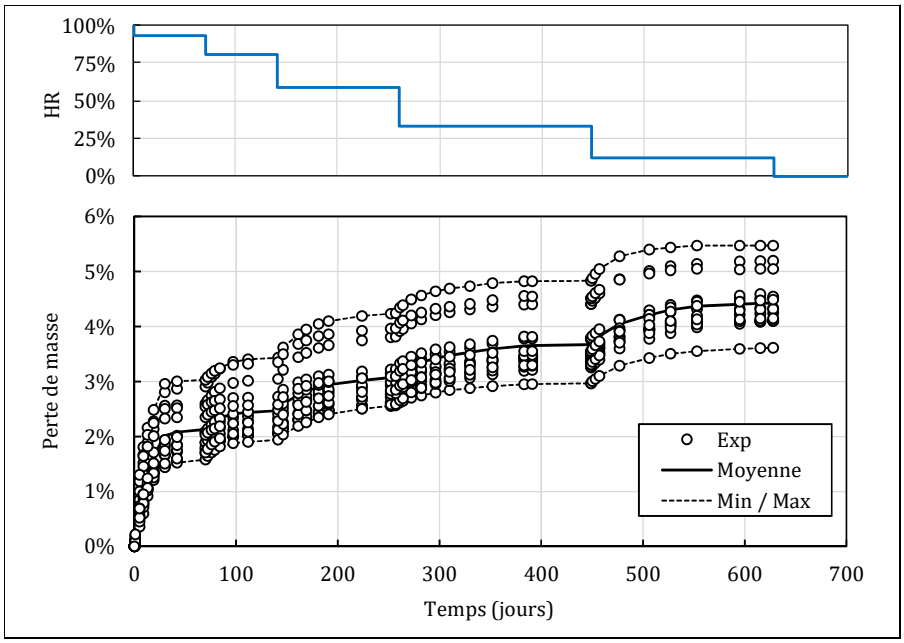


Figure 11 : perte de masse des éprouvettes de béton de la grande soufflerie de l'ONERA

Un soin particulier a été apporté au maintien des conditions environnementales (température et HR) ce qui a permis de post-traiter les cinétiques de perte de masse pour évaluer les propriétés de transport de l'eau [37–41]. Pratiquement, on a utilisé la solution analytique de la deuxième loi de Fick [42] pour évaluer la diffusivité de l'eau (supposée constante sur chaque palier d'HR) ainsi que la perte de masse à l'équilibre. Les résultats sont présentés sur la Figure 12.

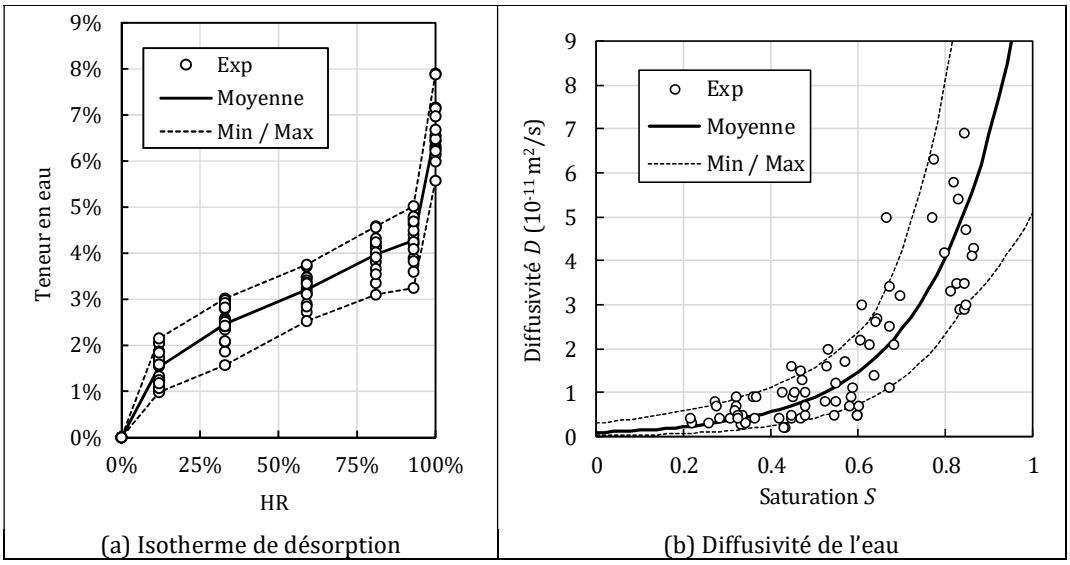


Figure 12 : isotherme de désorption et diffusivité du béton de la grande soufflerie de l'ONERA

Finalement, la perméabilité effective (le produit $K \times k_r$) a été calculée simplement suivant [24] :

$$(Kk_r) = \eta\phi\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)D \tag{23}$$

où D est la diffusivité de l'eau (Figure 12), pour les calculs on a supposé que la diffusivité pouvait s'écrire sous la forme d'une loi exponentielle $D(S) = D_0 exp(-\beta S)$ (cf. Tableau 8) [37,43–45].

La Figure 13(a) compare les résultats ainsi obtenus avec la perméabilité effective évaluée avec les hypothèses habituelles (modèle de Mualem-van Genuchten avec $\alpha = +0{,}5$ - Tableau 7) : des différences significatives sont évidentes. En revanche, en laissant libre la valeur de α, il est possible d'obtenir une bonne correspondance entre la perméabilité mesurée et celle décrite par le modèle de Mualem-van Genuchten (Figure 13(b)). Dans ce dernier cas, les valeurs de α sont toutes négatives à l'instar de celles obtenues par Leech et coll. [16]. Il est à noter de plus que les valeurs de perméabilité intrinsèque sont alors plus faibles et moins dispersées qu'en utilisant la valeur par défaut ($\alpha = +0{,}5$).

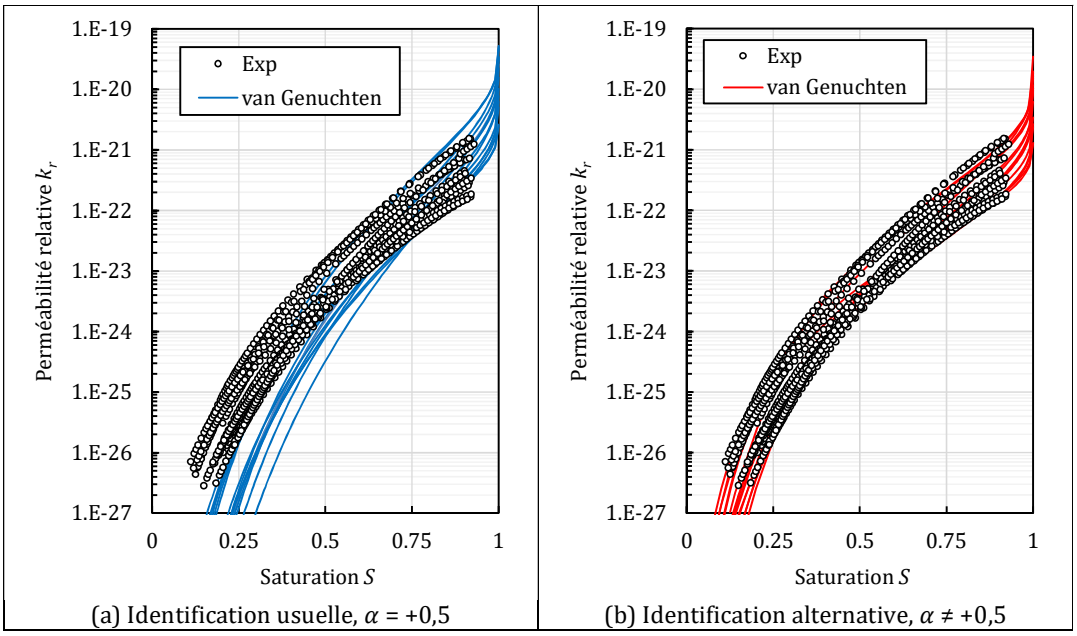


Figure 13 : perméabilité effective ($K \times k_r$) du béton de la grande soufflerie de l'ONERA

Pour estimer un ordre de grandeur de l'erreur potentiellement induite par le pore-interaction factor, la perméabilité intrinsèque a été calculée pour chaque éprouvette sur tous les intervalles d'HR en utilisant la valeur par défaut ($\alpha = +0{,}5$). Les valeurs obtenues ont ensuite été comparées à celles obtenues en laissant α libre :

$$R_K = \frac{K_i}{K} \tag{24}$$

où K_i est la perméabilité intrinsèque estimée sur l'intervalle d'HR i en utilisant $\alpha = +0{,}5$ et K est la valeur de la perméabilité obtenue en laissant α libre. Les résultats sont présentés sur la Figure 14. La valeur de R_K augmente quand la valeur de α s'écarte de la valeur par défaut et lorsque l'HR diminue. La valeur maximale atteinte est égale à 100 environ (deux ordres de grandeur). Cela signifie que l'utilisation de l'analyse inverse avec la valeur par défaut pour estimer la perméabilité intrinsèque peut entraîner des erreurs d'un ou deux ordres de grandeur suivant l'HR utilisée. La conséquence principale est de mal évaluer la cinétique de transport de l'eau. Il apparaît donc nécessaire de caractériser la valeur du pore-interaction factor conjointement à la perméabilité. Bien évidemment ceci complique et allonge les essais et ne s'avère pas toujours possible. Les valeurs de α ont donc été confrontées aux autres résultats (porosité $\emptyset$, perméabilité K et pression P_0) et aucune corrélation n'a pas être mise en évidence. En revanche et de manière inattendue, une tendance a pu être observée en reliant α avec l'exposant m de van Genuchten (Figure 15) : α augmente avec m et les valeurs négatives sont rencontrées pour des faibles valeurs de m (valeurs assez inhabituelles). Ce point mériterait d'être consolidé car l'absence de lien entre α et m a déjà

mise en évidence dans le cadre des sols [33]. Cependant et en l'absence de données sur α, sa valeur peut être estimée sur la base des résultats reportés dans la Figure 15 à partir de l'exposant de van Genuchten.

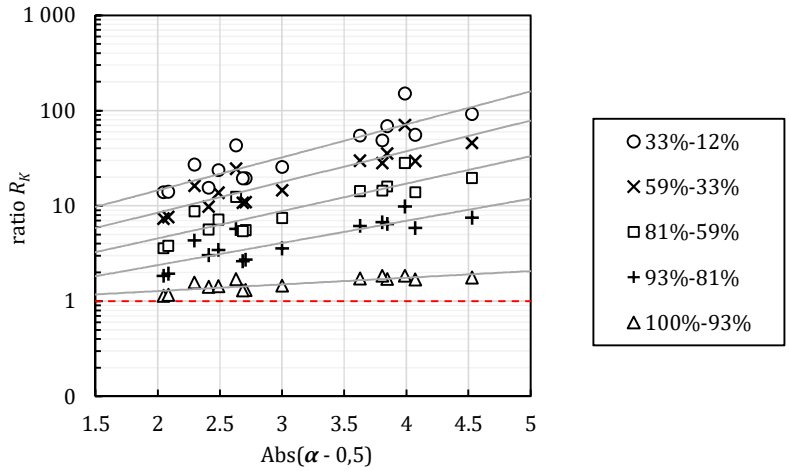


Figure 14 : erreur sur la valeur de la perméabilité intrinsèque

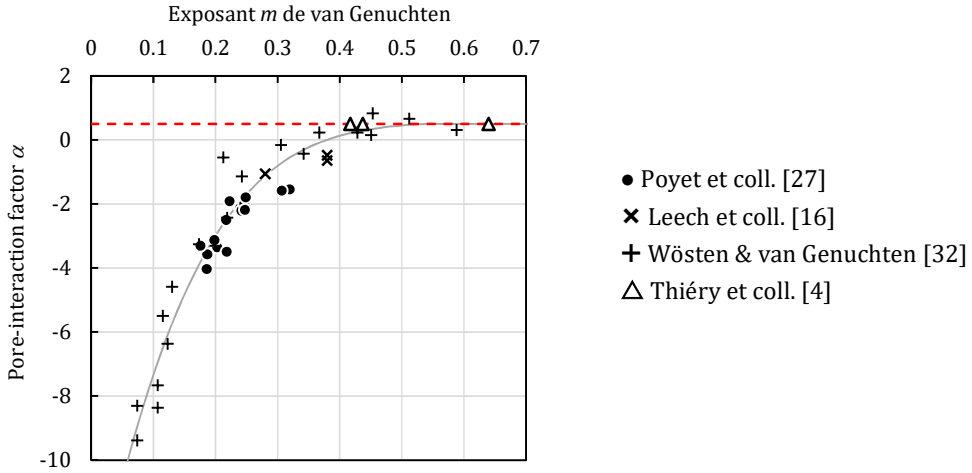


Figure 15 : recherche de lien entre l'exposant m de van Genuchten et le pore-interaction factor.

Bilan

A l'instar de l'étude précédente sur l'influence de l'isotherme de désorption, cette étude confirme la grande dépendance de l'analyse inverse aux données d'entrée. En utilisant la valeur par défaut du pore-interaction factor et en fonction du palier d'HR utilisé pour le recalage, l'erreur sur la valeur de la perméabilité intrinsèque peut atteindre deux ordres de grandeur. Ces résultats montrent une nouvelle fois que l'analyse inverse fait reporter l'ensemble des incertitudes sur la valeur de la perméabilité intrinsèque. Ceci peut expliquer au moins en partie les différences de perméabilité obtenues par mesure directe (avec de l'eau) et par analyse inverse. D'un point de vue pratique, il apparaît donc nécessaire de caractériser le pore-interaction factor conjointement aux autres données (porosité, isotherme, perméabilité). Par défaut, il est envisageable d'estimer sa valeur à partir de l'exposant de van Genuchten.

Tableau 7 : porosité, densité et paramètres de van Genuchten du béton de la grande soufflerie de l'ONERA

Ep.	Porosité ϕ	Densité saturée d_{sat}	Teneur en eau w_{sat}	Paramètres de van Genuchten	
				P_0 (MPa)	m
1	17,1%	2,330	7,90%	2,58	1,254
2	13,9%	2,345	6,32%	4,04	1,278
3	14,0%	2,370	6,27%	2,28	1,248
4	12,6%	2,394	5,57%	3,72	1,286
5	15,7%	2,349	7,16%	2,46	1,229
10	16,8%	2,294	7,88%	2,13	1,279
11	15,6%	2,346	7,14%	2,10	1,315
13	14,2%	2,351	6,43%	6,33	1,319
14	13,7%	2,366	6,14%	4,02	1,327
15	13,5%	2,381	5,99%	2,56	1,331
16	15,1%	2,324	5,99%	6,83	1,329
17	13,8%	2,363	6,22%	12,76	1,470
18	14,5%	2,356	6,55%	11,24	1,443
23	14,5%	2,385	6,48%	2,66	1,230
24	14,8%	2,356	6,68%	1,65	1,214
Moy.	14,7%	2,354	6,58%	4,49	1,303
Ecart-type	1,2%	0,025	0,67%	3,41	0,041
COV	8%	1%	10%	76%	18%

Tableau 8 : propriétés de transport de l'eau du béton de la grande soufflerie de l'ONERA

Ep.	Diffusivité		Perméabilité (α constant)		Perméabilité (α variable)	
	D_0 (m²/s)	β	α	K (m²)	α	K (m²)
1	$2{,}0\times10^{-12}$	4,13	+0,5	$52{,}4\times10^{-21}$	-3,3	$19{,}8\times10^{-21}$
2	$8{,}1\times10^{-13}$	5,27	+0,5	$26{,}1\times10^{-21}$	-2,5	$10{,}3\times10^{-21}$
3	$7{,}0\times10^{-13}$	4,79	+0,5	$31{,}4\times10^{-21}$	-3,1	$11{,}7\times10^{-21}$
4	$1{,}9\times10^{-13}$	6,44	+0,5	$15{,}8\times10^{-21}$	-1,9	$6{,}2\times10^{-21}$
5	$1{,}5\times10^{-12}$	3,50	+0,5	$22{,}4\times10^{-21}$	-4,0	$9{,}4\times10^{-21}$
10	$3{,}0\times10^{-12}$	3,33	+0,5	$33{,}5\times10^{-21}$	-3,5	$14{,}9\times10^{-21}$
11	$5{,}4\times10^{-13}$	5,91	+0,5	$49{,}9\times10^{-21}$	-2,1	$18{,}3\times10^{-21}$
13	$4{,}4\times10^{-13}$	5,07	+0,5	$6{,}4\times10^{-21}$	-2,2	$2{,}7\times10^{-21}$
14	$2{,}4\times10^{-13}$	5,70	+0,5	$7{,}7\times10^{-21}$	-2,0	$3{,}4\times10^{-21}$
15	$4{,}6\times10^{-13}$	6,46	+0,5	$47{,}0\times10^{-21}$	-1,8	$16{,}2\times10^{-21}$
16	$4{,}4\times10^{-13}$	5,00	+0,5	$5{,}1\times10^{-21}$	-2,2	$2{,}4\times10^{-21}$
17	$7{,}4\times10^{-13}$	5,02	+0,5	$2{,}5\times10^{-21}$	-1,5	$1{,}3\times10^{-21}$
18	$5{,}2\times10^{-13}$	5,12	+0,5	$2{,}6\times10^{-21}$	-1,6	$1{,}3\times10^{-21}$
23	$9{,}2\times10^{-13}$	4,36	+0,5	$23{,}9\times10^{-21}$	-3,6	$10{,}3\times10^{-21}$
24	$6{,}4\times10^{-13}$	5,52	+0,5	$115{,}7\times10^{-21}$	-3,3	$34{,}8\times10^{-21}$
Moy.	$8{,}8\times10^{-13}$	5,04	+0,5	$29{,}5\times10^{-21}$	-2,6	$10{,}9\times10^{-21}$
Ecart-type	$7{,}5\times10^{-13}$	0,93	-	$29{,}3\times10^{-21}$	+0,8	$9{,}2\times10^{-21}$
COV	86%	18%	-	100%	32%	84%

I-4. Influence de la température

L'effet de la température sur la rétention et le transport d'eau dans les matériaux cimentaires a été abordé dans le cadre d'un partenariat avec Andra et EDF et plus particulièrement dans le cadre du stockage géologique des déchets MAVL[9]. L'exothermie des déchets pourrait entraîner une augmentation modérée de la température. Cette dernière ne devrait pas excéder 40-50°C en fonction des déchets et de la cinétique de remplissage des alvéoles. Cependant et de manière conservative, il a été envisagé une température maximale de fonctionnement de 80°C.

Au moment du démarrage de ces études, l'influence de la température sur la rétention d'eau dans les matériaux cimentaires était peu étudiée. La principale étude disponible dans la littérature montrait peu d'influence entre 20°C et 55°C [46], mais ces résultats n'étaient pas réellement informatifs dans la mesure où seule l'adsorption avait été considérée (tous les échantillons avaient été préalablement séchés à 80°C). *A contrario*, il y avait plus d'études concernant l'effet de la température sur le transport d'eau [47–54]. Bien que tous les résultats montraient une thermoactivation du transport d'eau, cette dernière apparaissait plus ou moins marquée selon les auteurs et les méthodes d'essai. De plus, la plupart de ces résultats pouvaient difficilement être utilisés pour des calculs opérationnels pour cause d'ancienneté des matériaux testés et/ou de formalisme utilisé (description du transport d'eau par la deuxième loi de Fick par exemple). Pour ces raisons, des études ont été lancées sur l'effet de la température sur la rétention d'eau dans un premier temps, puis sur le transport d'eau en conditions insaturées dans un deuxième temps.

I-4.1. Isothermes de désorption

Les essais dont les résultats sont présentés ci-après ont été réalisés avec des éprouvettes de béton de référence Andra à base de CEM I (Tableau 9). Il s'agit d'un béton à hautes performances étudié dans le cadre des actions de R&D menées par l'Andra.

Tableau 9 : composition du béton de référence Andra à base de CEM I

Constituant		Quantité	Unité
Ciment	CEM I 52,5 Val d'Azergues	400	kg/m³
Sable	Calcaire 0/5	858	kg/m³
Gravier	Calcaire 5/12,5	945	kg/m³
Eau	Eau potable	172	L/m³
Adjuvant	Superplastifiant Masterglenium® 27	10.0	kg/m³

Des cylindres (Ø40×40 mm) ont été prélevés par carottage et sciage au cœur de cylindres Ø11×22 cm conservés sous eau (avec de la chaux) pendant une année. Les échantillons ont ensuite été utilisés pour caractériser les isothermes de désorption du béton à 30°C et 80°C à l'aide de la méthode des dessiccateurs (voir la partie I-6.1. Isothermes d'adsorption/désorption). Les points expérimentaux sont présentés sur la Figure 16 ainsi que deux courbes de tendance identifiées à l'aide du modèle GAB [55,56]. Ce dernier est une évolution du modèle BET [31] ayant un domaine de validité plus large sur la gamme d'HR [57–60] et il a déjà utilisé pour les matériaux cimentaires [61]. Le modèle GAB s'écrit simplement sous la forme suivante :

$$w(h) = \frac{Ckw_m h}{(1-kh)[1+(C-1)kh]} \quad (25)$$

[9] Les déchets de moyenne activité à vie longue (MAVL) seraient stockés dans des alvéoles en béton dans la couche argileuse du callovo-oxfordien en Haute-Marne.

avec $w(h)$ est la teneur en eau massique à l'équilibre avec l'humidité relative h
C et w_m ont la même signification que dans le modèle BET : la valeur de C est reliée à l'énergie d'adsorption de la première couche et w_m correspond à la teneur en eau nécessaire pour compléter la monocouche
k est un réel positif inférieur à l'unité

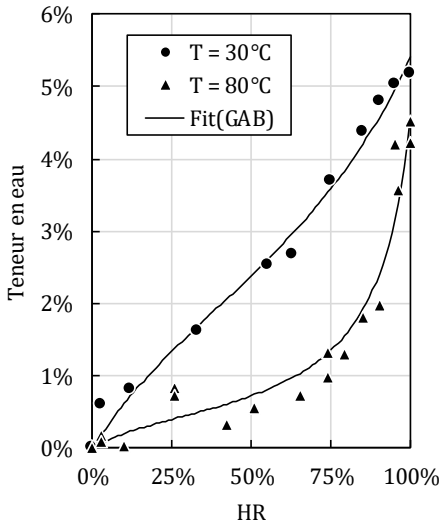
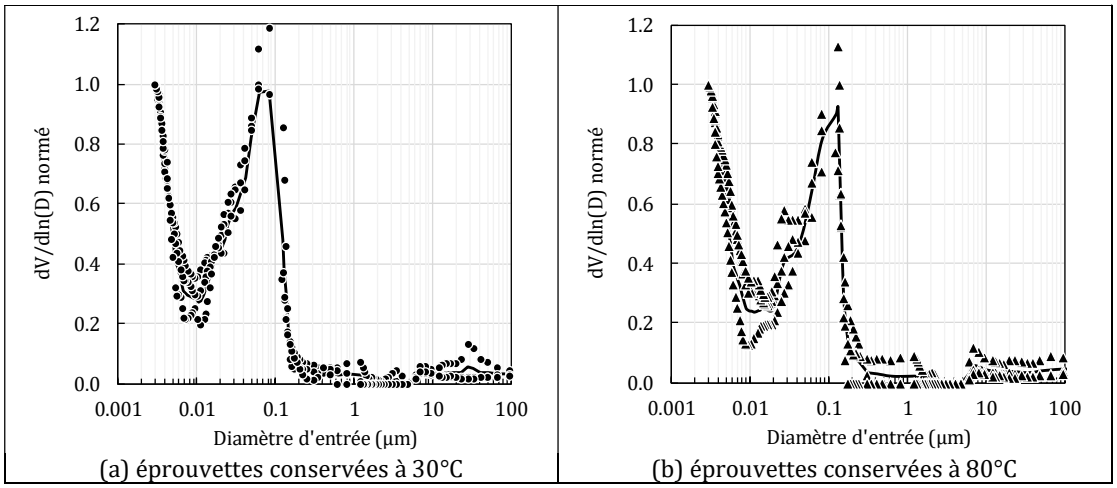


Figure 16 : effet de la température sur l'isotherme de désorption du béton de référence Andra à base CEM I

L'isotherme à 30°C est proche de la linéarité et malgré une dispersion expérimentale assez importante l'isotherme à 80°C montre des différences significatives : la morphologie de la courbe est modifiée et s'écarte fortement de la linéarité ; la quantité d'eau retenue est significativement plus faible sur toute la gamme d'HR, y compris pour la monocouche. La surface spécifique a d'ailleurs été estimée avec le modèle BET à 41 et 13 m^2/g pour 30°C et 80°C respectivement. Ces résultats sont compatibles avec une éventuelle modification du réseau poreux induite par la température : réorganisation des C-S-H entrainant une chute de leur surface spécifique [62,63] et dissolution partielle des sulfo-aluminates de calcium générant des pores de grand diamètre [64,65].

Des essais de porosimétrie par intrusion de mercure ont donc été effectués sur des échantillons conservés à 30°C et 80°C pour vérifier ce point et les résultats sont présentés sur la Figure 17. Aucune différence significative n'a été mise en évidence : pas de modification de la distribution, pas de création porosité capillaire, pas de diminution de la porosité liée aux C-S-H. De plus, les variations des propriétés de l'eau (tension superficielle et masse volumique) induites par la température n'ont qu'un effet très limité sur l'isotherme de désorption [66]. Ces points laissent penser qu'un autre mécanisme est à l'œuvre.



(a) éprouvettes conservées à 30°C (b) éprouvettes conservées à 80°C

Figure 17 : distributions des tailles de pores par porosimétrie par intrusion de mercure (les résultats ont été normés par rapport à la valeur à 3 nm pour s'affranchir de la variabilité induite par la présence des granulats)

L'adsorption d'une molécule sur une surface est un phénomène exothermique [67]. Or selon le principe de Le Chatelier toute modification des conditions extérieures sur un système en équilibre provoque une évolution qui s'oppose aux modifications. Dans le cas particulier de la température (loi expérimentale de Van't Hoff), une augmentation de la température entraîne donc un déplacement de l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens de la désorption. Cet effet peut être décrit simplement avec la relation de Clausius-Clapeyron [68,69] :

$$q_{st}(w) = -R\left[\frac{\partial ln(p_v)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}\right]_w \tag{26}$$

avec q_{st} chaleur isostérique d'adsorption, elle représente l'énergie de liaison des molécules d'eau avec le substrat cimentaire (kJ/mol)
p_v pression de la vapeur d'eau (Pa) à l'équilibre avec la température absolue T (K) et la teneur en eau w
R constante des gaz parfaits (8,3145 J/mol/K)

Dans notre cas, l'énergie isostérique q_{st} a pu être estimée simplement à partir des isothermes expérimentales obtenues à 30°C ($T_1 = 303{,}15\ K$) et 80°C ($T_2 = 353{,}15\ K$) en intégrant l'équation (26) :

$$q_{st}(w) = R\left(\frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2}\right) ln\left[\frac{p_v(T_1, w)}{p_v(T_2, w)}\right] \tag{27}$$

Il est à noter que cette approche néglige implicitement toute modification du réseau poreux ainsi que toute influence des variations des propriétés de l'eau. Le résultat est présenté sur la Figure 18. Les valeurs de q_{st} sont comprises entre 43 kJ/mol et 70 kJ/mol, ce qui est représentatif de la physisorption. Les valeurs de q_{st} décroissent logiquement avec la teneur en eau : plus une molécule est éloignée du substrat et moins elle subit son influence. Pour de fortes teneurs en eau q_{st} tend vers 43 kJ/mol qui correspond à la valeur moyenne de l'enthalpie de vaporisation/condensation de l'eau entre 30°C et 80°C. Cela signifie que loin du substrat l'eau se comporte comme de l'eau libre. *A contrario*, pour de faibles teneurs en eau, q_{st} présente un maximum peu habituel qui pourrait être un artefact induit par le manque de précision des isothermes à faible HR (Figure 16).

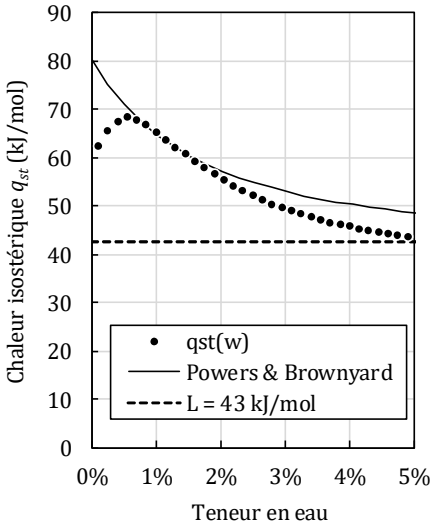


Figure 18 : énergie isostérique q_{st} du béton de référence Andra à base CEM I estimée à l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron

A titre de validation, la Figure 16 présente l'évolution de q_{st} obtenue par calorimétrie par Powers & Brownyard [70]. Leurs résultats s'écrivent simplement sous la forme suivante :

$$q_{st}(w) = L + \frac{64{,}6}{\left[1{,}31 + \left(\frac{w}{w_m}\right)\right]^2} \tag{28}$$

avec L chaleur latente de condensation de l'eau (environ 43 kJ/mol entre 30 et 80°C)
w_m teneur en eau à la monocouche, le rapport (w/w_m) représente le nombre de couches d'eau adsorbées

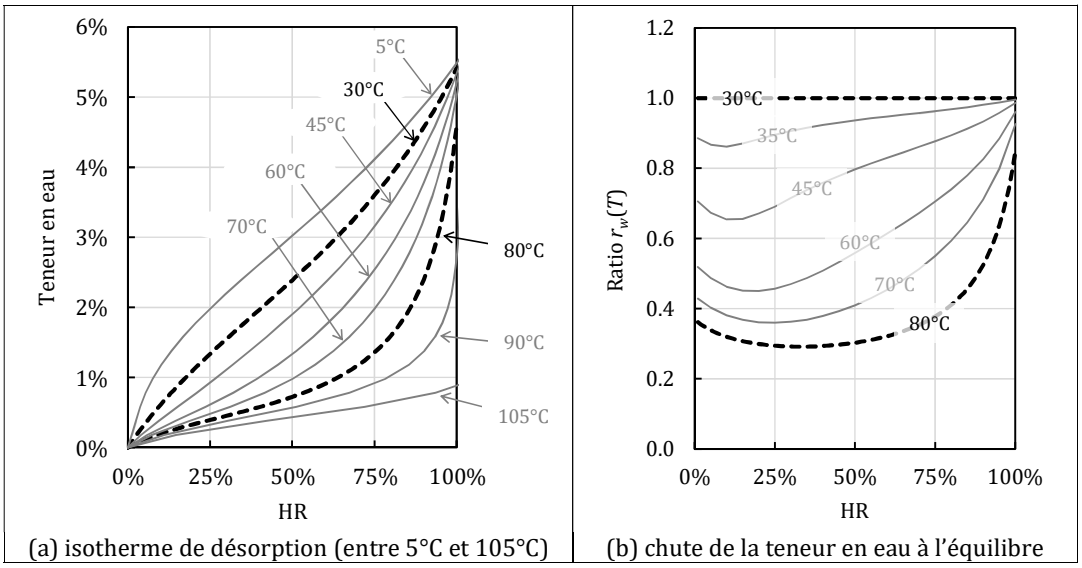
Les résultats de Powers & Brownyard [70] et ceux obtenus sur le béton Andra [71] restent comparables malgré la différence d'approche expérimentale car dans les deux cas les isothermes ont été décrites à l'aide de modèles similaires : BET et GAB. Les deux évolutions sont globalement proches même s'il existe des différences à faible et forte teneur en eau.

Une fois l'énergie isostérique q_{st} connue, il est facile d'évaluer l'isotherme de désorption du béton pour n'importe quelle température arbitraire. Il suffit pour cela d'intégrer l'équation de Clausius-Clapeyron entre deux états d'équilibre de température différentes [72] :

$$h(w, T_2) = h(w, T_1)\frac{p_{vs}(T_1)}{p_{vs}(T_2)} exp\left[q_{st}(w)\left(\frac{T_2 - T_1}{RT_2T_1}\right)\right] \tag{29}$$

avec $h(w, T)$ est l'HR en équilibre avec la teneur en eau w à la température absolue T
$p_{vs}(T)$ pression de vapeur saturante à la température T
$q_{st}(w)$ valeur de l'énergie isostérique pour la teneur en eau w

La Figure 18(a) présente les isothermes de désorption ainsi estimées pour des températures comprises entre 5°C et 105°C. La Figure 18(b) présente quant à elle l'évolution du ratio $r_w(T) = w(T)/w(30°C)$ qui permet d'illustrer la non-linéarité de l'effet de la température sur les modifications de l'isotherme.



(a) isotherme de désorption (entre 5°C et 105°C) (b) chute de la teneur en eau à l'équilibre

Figure 19 : influence de la température sur l'isotherme de désorption du béton de référence Andra

I-4.2. Transport d'eau

Ces résultats ont par la suite été complétés dans le cadre de la thèse de doctorat d'**Emeline Drouet** [73]. Des essais ont été conduits sur quatre pâtes de ciment pour caractériser toutes les propriétés nécessaires pour décrire le transport d'eau en conditions instaurées (cf. partie I-2.2. Approche simplifiée). La composition des pâtes de ciment est rappelée dans le Tableau 10 : trois ciments commerciaux (avec des taux de substitution différents) ont été utilisés ainsi que le mélange à bas-pH T1(CV) [74]. Un rapport eau/liant unique et égal à 0,40 a été utilisé pour toutes les pâtes. Il est à noter de plus que la pâte de CEM I incorpore le même ciment que le béton étudié précédemment.

Tableau 10 : composition indicative des pâtes de ciment (g/L de pâte)

Composant	CEM I	CEM II/A	CEM V/A	T1(CV)
OPC/clinker	1396	1023	759	468
Filler calcaire	-	341	-	-
Laitier	-	-	298	-
Cendre volante	-	-	298	377
Fumée de silice	-	-	-	405
Eau	558	545	542	500
Rapport eau/liant	0,40	0,40	0,40	0,40
Superplastifiant	-	-	-	12,5

Les isothermes de désorption ont été caractérisées à 20°C, 50°C et 80°C par la méthodes des dessiccateurs (voir la partie I-6.1. Isothermes d'adsorption/désorption). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 20. Comme précédemment, la température impacte fortement les isothermes : réduction de la quantité d'eau adsorbée et modification de la morphologie de la courbe.

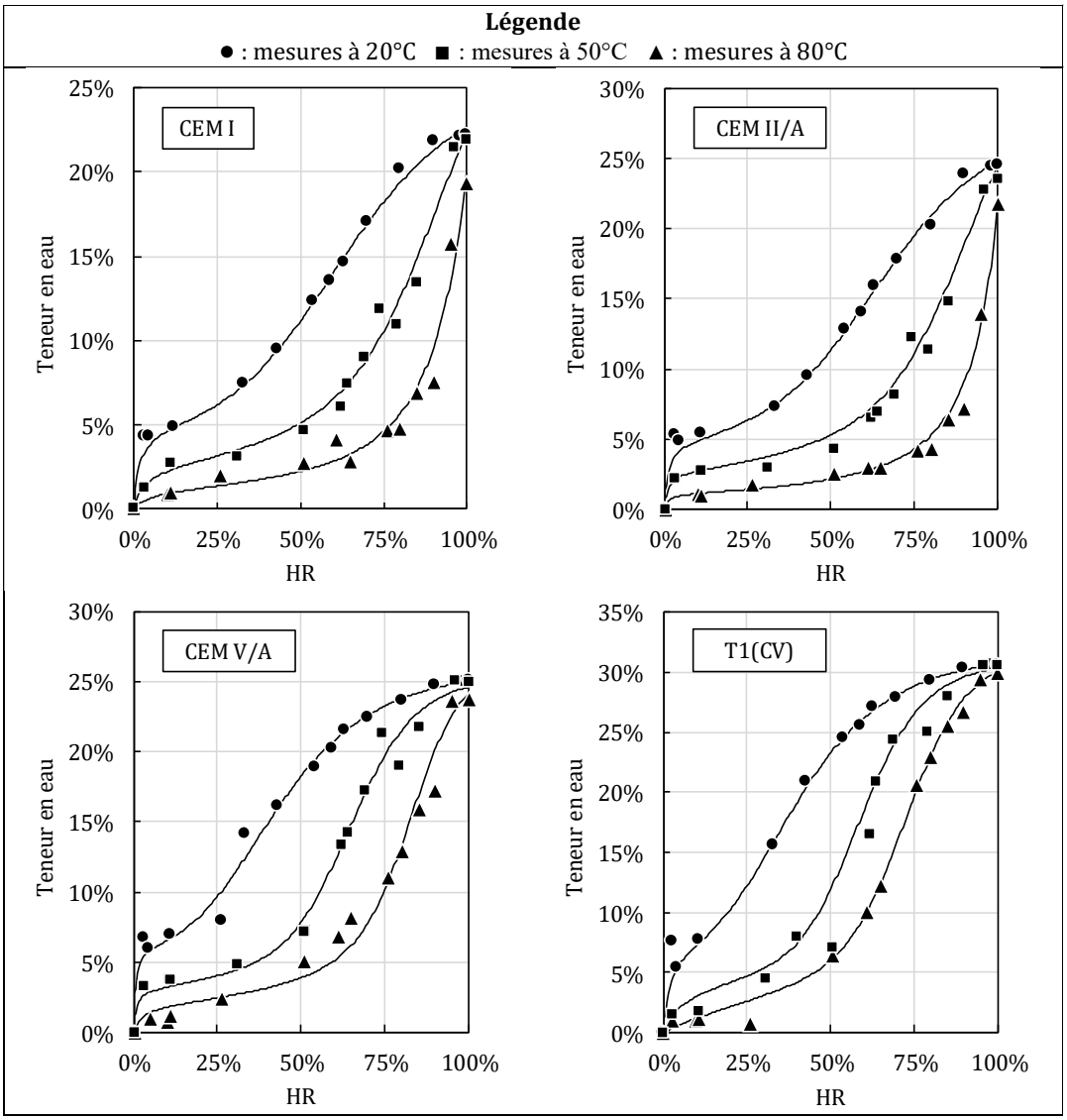


Figure 20 : influence de la température sur l'isotherme de désorption des pâtes de ciment

L'isotherme obtenue à 80°C avec la pâte de CEM I est comparée à celle du béton sur la Figure 21(a). A la variabilité expérimentale près, les résultats se superposent. Il faut rappeler ici que les deux matériaux ont été préparés avec le même ciment et présentent un rapport eau/liant très proche. De la même manière, la Figure 21(b) compare l'isotherme expérimentale à 30°C du béton à celle de la pâte estimée à l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron. Ici encore les résultats se superposent ce qui montre la cohérence des résultats acquis au cours des deux campagnes d'essais.

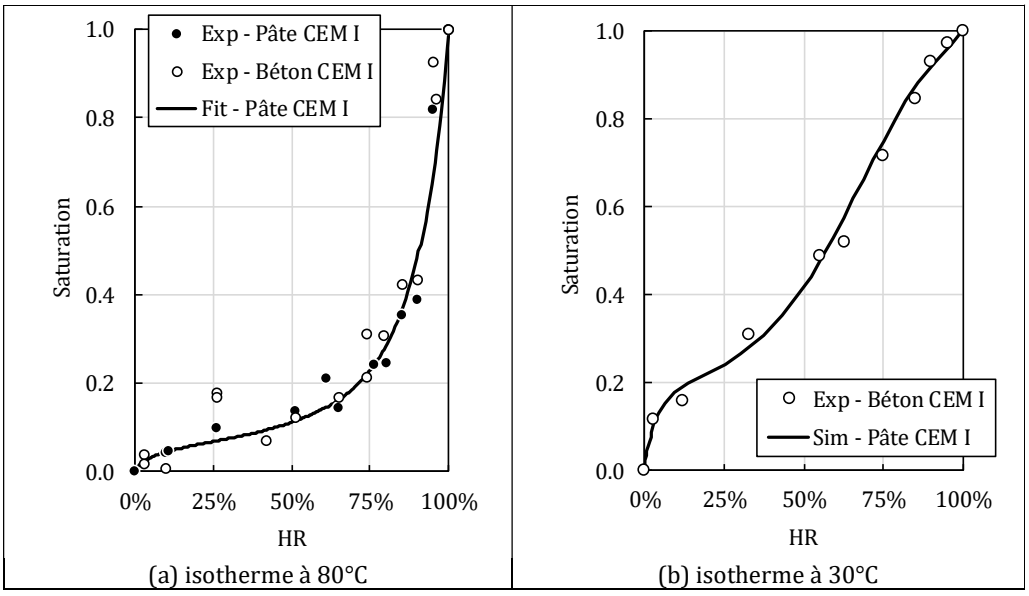


Figure 21 : comparaison des isothermes obtenues avec la pâte et le béton CEM I

La Figure 22(a) présente les chaleurs isostériques q_{st} pour les quatre pâtes obtenues avec l'équation de Clausius-Clapeyron. Ces résultats présentent les mêmes évolutions que celui obtenu sur béton (Figure 18) : décroissance de q_{st} avec la quantité d'eau adsorbée et forte incertitude sur les valeurs de q_{st} au sein de la monocouche ($w \leq w_m$) liée à l'imprécision expérimentale des isothermes dans cette zone. En revanche, les valeurs de q_{st} obtenues pour les pâtes sont plus élevées que pour le béton, ce qui semble en contradiction avec la cohérence exprimée plus haut (cf. Figure 22-b). En utilisant un modèle commun pour décrire l'isotherme des deux matériaux (modèle de Pickett dans notre cas) les évolutions de q_{st} pour la pâte et le béton se rejoignent. Ceci confirme la cohérence des résultats entre les deux études et montre la sensibilité de l'évaluation de q_{st} à la description des isothermes dans la monocouche.

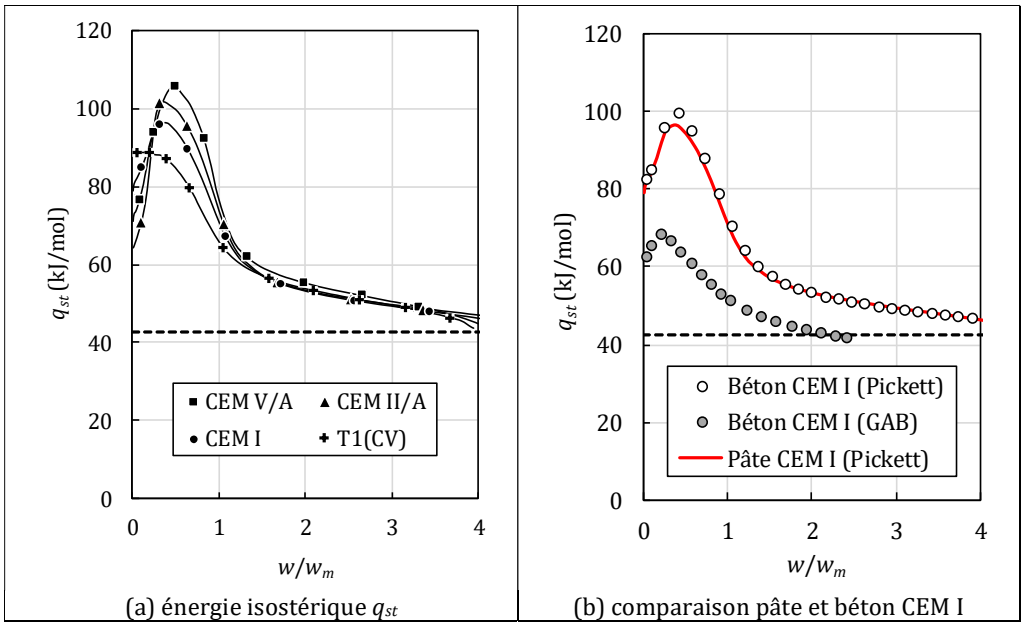
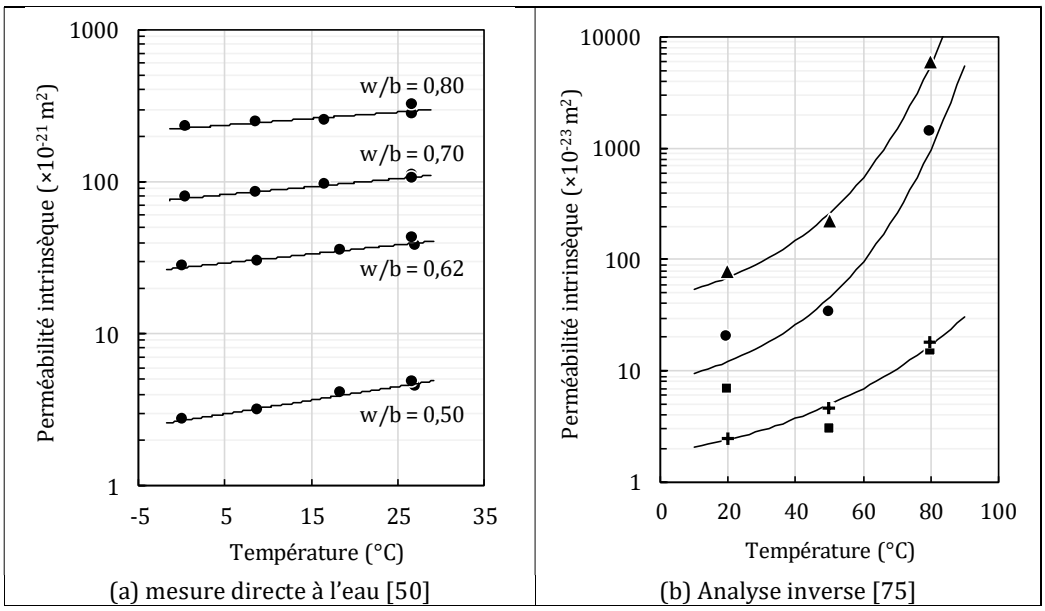


Figure 22 : influence de la température sur l'isotherme de désorption des pâtes de ciment

La perméabilité intrinsèque estimée par analyse inverse augmente avec la température ; l'augmentation est cependant trop forte pour pouvoir être décrite avec une exponentielle d'Arrhenius (Figure 23) contrairement aux mesures de Powers [50]. Partant du principe que le réseau poreux n'est pas modifié, cette augmentation peut être interprétée comme l'augmentation de la contribution du transport en phase gazeuse. Cette augmentation pourrait aussi être induite par de la microfissuration et/ou un élargissement du réseau poreux. Contrairement au béton, les résultats des essais de porosimétrie au mercure effectués sur les pâtes étaient moins facilement interprétables. Le lien entre la température, la minéralogie, le réseau poreux et l'isotherme reste à étudier dans le détail et mériterait une étude dédiée.



(a) mesure directe à l'eau [50] (b) Analyse inverse [75]

Figure 23 : influence de la température sur la perméabilité intrinsèque

A fins opérationnelles, la fonction suivante a été utilisée pour décrire les variations de la perméabilité intrinsèque avec la température :

$$K(T) = K(T_0)exp\left[exp\left(\frac{T - T_0}{T_c}\right) - 1\right] \quad (30)$$

Les valeurs des paramètres sont reportées dans le Tableau 11 ci-dessous.

Tableau 11 : paramètres de l'équation (31) pour les résultats de Drouet et coll. [75]

Liant	T_0	T_c	$K(T_0)$
CEM I	293,15 K	35,7 K	$12{,}2\times10^{-23}$ m²
CEM II/A	293,15 K	35,7 K	$69{,}1\times10^{-23}$ m²
CEM V/A	293,15 K	-	-
T1(CV)	293,15 K	55,6 K	$2{,}4\times10^{-23}$ m²

I-4.3. Vers une approche opérationnelle

L'équation de Clausius-Clapeyron est un moyen efficace pour estimer l'isotherme de désorption d'un matériau cimentaire pour n'importe quelle température. Au-delà des hypothèses implicites, cette approche présente deux défauts majeurs : (1) il est nécessaire de connaître la chaleur

isostérique q_{st} et (2) l'application de l'équation de Clausius-Clapeyron donne un résultat qui n'est pas immédiatement utilisable pour des calculs opérationnels (la donnée de sortie est l'HR à l'équilibre). Une formule décrivant explicitement l'effet de la température sur l'isotherme serait bien plus facile à utiliser comme cela existe pour dans le domaine agro-alimentaire [76–81] ou les carbones activés [82–85]. Pour les matériaux cimentaires, le seul modèle disponible a été proposé par Bažant et Thonguthai pour des températures élevées (feu) [86,87] et ne permet pas de décrire les variations observées jusqu'à 80°C. Une étude a donc été menée pour proposer une telle loi. L'équation de Mualem-van Genuchten a été utilisée pour faire le lien entre l'isotherme de désorption et la propriété de transport. La loi a été calée à partir des résultats de Drouet et coll. [75] présentés plus haut. Elle a ensuite été confrontée aux résultats disponibles dans la littérature [46,71,75,88–93]. Les études relatives à l'adsorption ont été écartées [46,89,92], de même que l'étude d'Hundt et Kantelberg [88] dont les échantillons sont soupçonnés d'être hors équilibre à 20°C et enfin l'étude de Wu et coll. [93] qui, assez étonnamment, n'a pas montré d'influence de la température. Les études sélectionnées sont listées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : bilan des études disponibles dans la littérature sur l'influence de la température

Référence	Matériau	Ciment	e/l	Température	Utilisation
Ishida et coll. [90]	Pâte	OPC	0,50	20, 40 & 60°C	Test modèle
Poyet [71]	Béton	CEM I	0,43	30 & 80°C	Test modèle
Brue et coll. [91]	Béton	CEM I	0,43	20, 50 & 80°C	Test modèle
Brue et coll. [91]	Béton	CEM V/A	0,39	20, 50 & 80°C	Test modèle
Drouet et coll. [75]	Pâte	CEM I	0,40	20, 50 & 80°C	Calage modèle
Drouet et coll. [75]	Pâte	CEM II/A	0,40	20, 50 & 80°C	Calage modèle
Drouet et coll. [75]	Pâte	CEM V/A	0,40	20, 50 & 80°C	Calage modèle
Drouet et coll. [75]	Pâte	T1(CV)	0,40	20, 50 & 80°C	Calage modèle

Dans un premier temps, les paramètres m et P_0 de l'équation de Mualem-van Genuchten (6) ont été calés sur la base des isothermes expérimentales à 20, 50 et 80°C ainsi que sur la base d'isothermes estimées avec la relation de Clausius-Clapeyron (29). Les résultats sont présentés sur la Figure 24. Il est apparu clairement que l'exposant m de l'équation de Mualem-van Genuchten ne varie pas significativement en fonction de la température (du moins lorsqu'elle reste inférieure à 90°C). Ainsi, il peut raisonnablement être considéré comme constant en fonction de la température et on peut obtenir un estimateur avec une mesure à température ambiante (20°C dans cet exemple). Le paramètre P_0 a quant à lui montré une diminution rapide en fonction de la température qui a pu être décrite à l'aide d'un polynôme de degré 2. Deux types de résultats ont été obtenus : d'un côté les ciments Portland (CEM et CEM II/A avec filler calcaire) et de l'autre les ciments avec ajouts pouzzolaniques (CEM V/A et mélange à bas-pH T1). Ces résultats peuvent être résumés par les deux fonctions suivantes décrivant les variations de m et P_0 en fonction de la température :

$$\begin{gathered} m(T) \approx m(T_0) \\ P_0(T) \approx P_0(T_0)\,[1 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2] \\ \text{avec } T_0 = 293{,}15\ \text{K} \end{gathered} \tag{31}$$

Les valeurs des paramètres correspondants sont reportées dans le Tableau 13.

Tableau 13 : paramètres de l'équation (31) pour les résultats de Drouet et coll. [75]

Liant	T_0	$P_0(T_0)$	$m(T_0)$	a_1	a_2
CEM I	293,15 K	53,0 MPa	0,47	$-1{,}90\times10^{-2}$ K^{-1}	$6{,}65\times10^{-5}$ K^{-2}
CEM II/A	293,15 K	43,3 MPa	0,44	$-1{,}90\times10^{-2}$ K^{-1}	$6{,}65\times10^{-5}$ K^{-2}
CEM V/A	293,15 K	98,5 MPa	0,53	$-1{,}30\times10^{-2}$ K^{-1}	$2{,}46\times10^{-5}$ K^{-2}
T1(CV)	293,15 K	113,3 MPa	0,57	$-1{,}30\times10^{-2}$ K^{-1}	$2{,}46\times10^{-5}$ K^{-2}

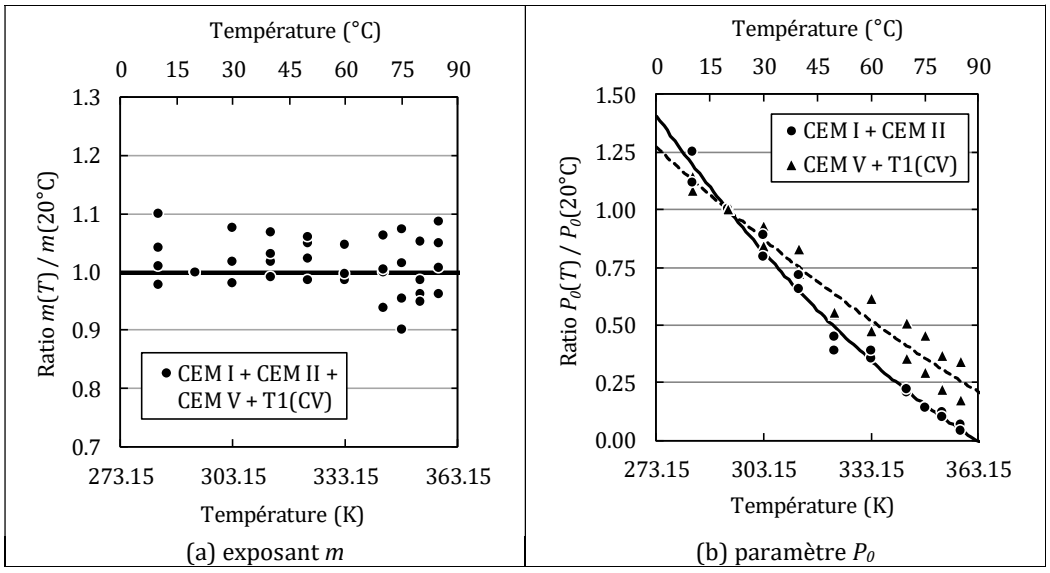


Figure 24 : influence de la température sur les paramètres de l'équation de Mualem-van Genuchten

La capacité de description de ce modèle a été testée sur les résultats des études présentées dans le Tableau 12 (Figure 25 et Figure 26). Dans tous les cas, le modèle permet de decrire globalement bien les évolutions induites par la température, même si des différences non négligeables apparaîssent clairement. Ces dernières sont contrebalancées par la grande simplicité de l'approche qui la rend utilisable par le plus grand nombre.

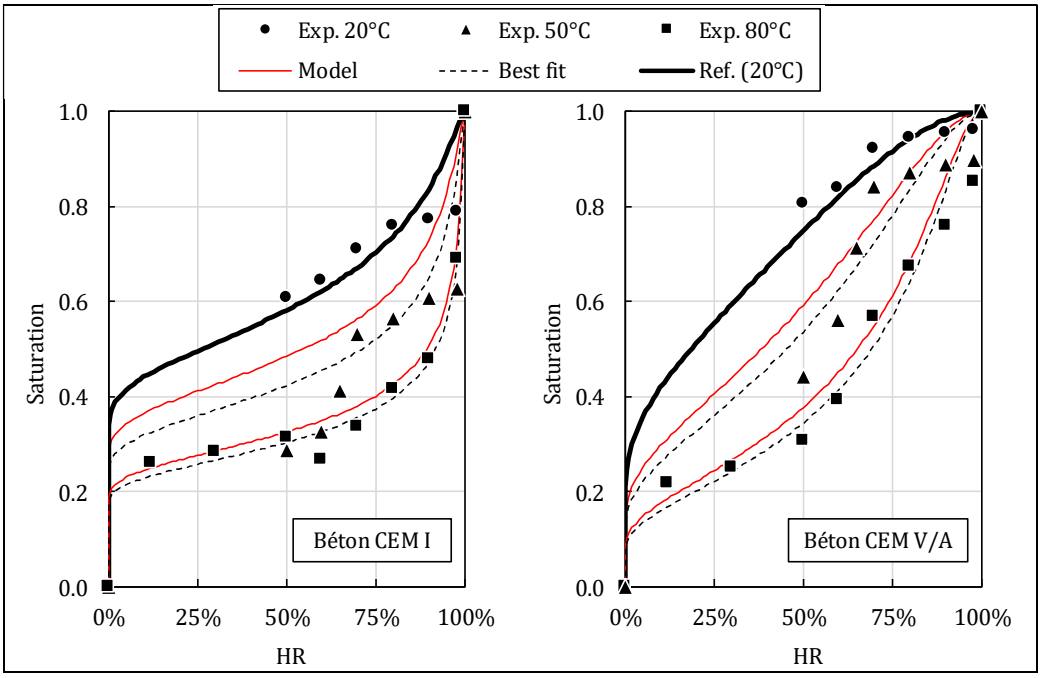


Figure 25 : confrontation du modèle aux résultats de Brue et coll. [91]

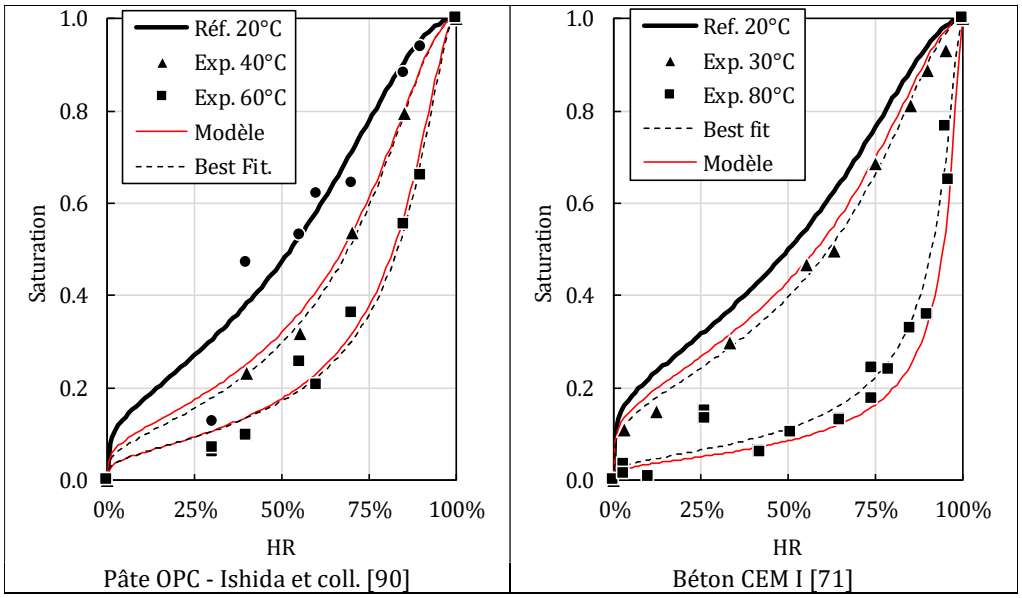


Figure 26 : confrontation du modèle aux résultats d'Ishida et coll. [90] et Poyet [71]

Les deux lois d'évolution des paramètres de l'équation de van Genuchten – équation (31) et Tableau 13 –permettent donc d'évaluer simplement l'effet de la température sur les isothermes de désorption des matériaux cimentaires. Utilisées conjointement avec les résultats obtenus précédemment sur l'évolution de la perméabilité intrinsèque en fonction de la température – équation (30) et Tableau 11 – ces résultats définissent une base de données succincte pour décrire l'influence de la température sur le transport d'eau dans les matériaux cimentaires insaturés avec une approche simplifiée (cf. partie I-2.2. Approche simplifiée).

Bilan

Du fait de l'exothermie des déchets radioactifs, la température dans les alvéoles de stockage MAVL pourrait être supérieure à l'ambiante, ce qui a motivé l'étude de l'effet de la température sur la rétention et le transport d'eau dans les bétons (jusqu'à 80°C). Ces résultats ont été acquis dans le contexte de l'industrie nucléaire mais ils sont cependant tout à fait transposables dans le domaine du génie civil classique.

Les résultats acquis ont montré de fortes modifications de l'isotherme de désorption (baisse de la teneur eau principalement) sans altération significative du réseau poreux. Il a été supposé que le déplacement de l'équilibre entre l'eau vapeur et l'eau adsorbée a été proposé était le seul mécanisme à l'origine des changements observés (pas de modifications microstructurales prises en compte). Cet effet peut être décrit simplement à l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron voire encore plus simplement en faisant évoluer la valeur de la pression de l'équation de van Genuchten en fonction de la température.

Du point de vue du transport, des essais de séchage en température ont permis d'évaluer l'augmentation de la perméabilité intrinsèque en fonction de la température de séchage. La thermoactivation plus forte qu'attendue semble indiquer une augmentation significative de la contribution du transport d'eau sous forme gazeuse.

I-5. Influence de la carbonatation

La carbonatation, induite par le contact entre le béton et le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère conduit à altérer superficiellement le béton (cf. chapitre II). La couche carbonatée constitue alors une frontière entre la partie non altérée de la structure et son environnement à travers laquelle l'eau peut être échangée. Il apparaît donc important de connaître les propriétés de cette zone dans l'optique de décrire les échanges d'eau entre la structure et son environnement.

La carbonatation est connue pour réduire la porosité totale des matériaux cimentaires [94–99] et la distribution des tailles des pores peut être modifiée [94,97,100,101]. L'isotherme est elle aussi modifiée : en raison de la baisse de la porosité et de la densification du solide (fixation du CO_2) la teneur en eau à l'équilibre est fortement réduite par la carbonatation : à titre d'exemple un résultat est présenté sur la Figure 27(a) [96]. Toutefois, une fois exprimées en taux de saturation de la porosité, les isothermes apparaissent très proches (Figure 27-b), ce qui signifie que les variations de porosité et de densité du solide sont les principales causes de modifications de l'isotherme et que la distribution des tailles de pores n'est pas significativement modifiée dans ce cas. Ces résultats sont contredits par ceux obtenus par Nicolas Hyvert [102] (Figure 28) qui montrent des modifications majeures sur l'isotherme de désorption pour différents ciments (CEM I, CEM II et CEM III).

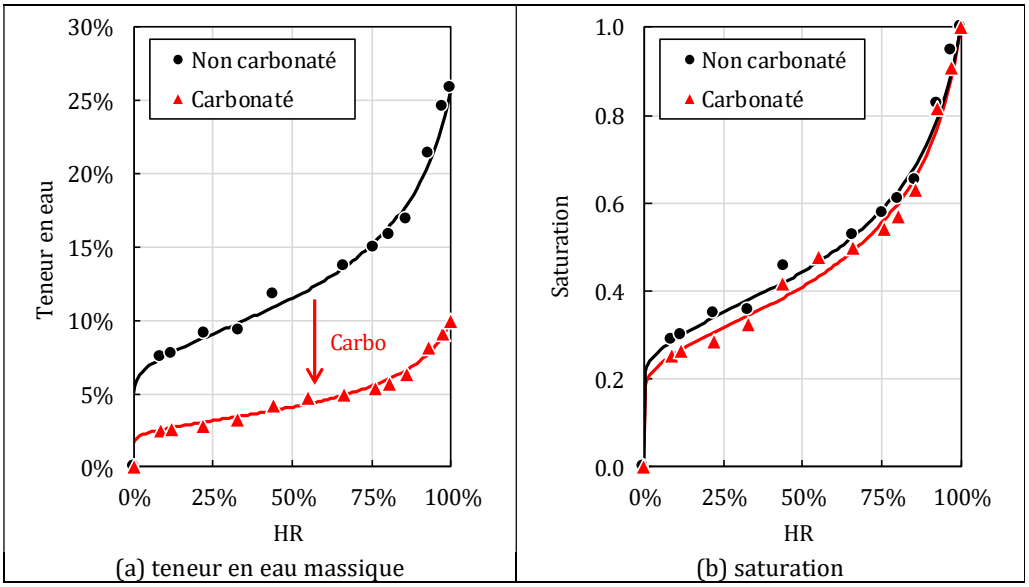


Figure 27 : effet de la carbonatation sur l'isotherme de désorption d'une pâte d'OPC (e/c = 0,5) [96]

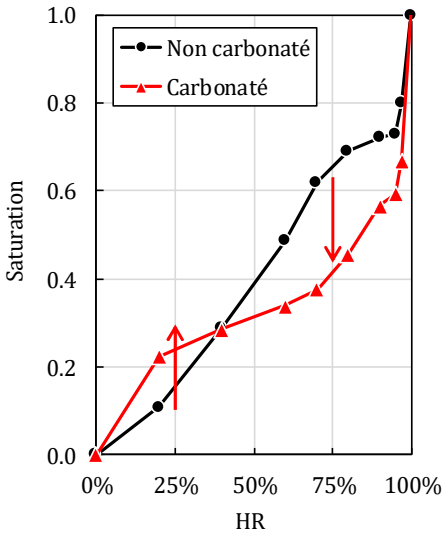


Figure 28 : effet de la carbonatation sur l'isotherme de désorption d'un mortier à base de CEM III/A (e/c = 0,5), d'après Hyvert [102]

Du point de vue du transport, il est généralement admis que la carbonatation entraîne la baisse de la perméabilité [98,103–105]. Ceci est habituellement vérifié dans le cas des ciments Portland, mais est parfois contredit dans le cas des ciments avec ajouts, voir l'exemple du laitier [106]. De plus, les résultats de Thiery et coll. [107,108] tendent à montrer que le rapport eau sur ciment jouerait aussi un rôle sur l'évolution de la distribution des tailles des pores. L'objectif de cette étude était d'essayer de clarifier l'effet de la carbonatation en apportant des éléments quantitatifs.

Trois des pâtes de ciment utilisées pour l'étude de l'influence de la température (voir la partie I-4.1. Isothermes de désorption) sur les isothermes de désorption ont pu être réutilisées ici : le CEM II/A a été remplacé par un CEM III/A à la demande de l'Andra (Tableau 14). Cette étude a été réalisée dans le cadre de la thèse de doctorat de **Martin AUROY**.

Tableau 14 : composition indicative des pâtes de ciment (g/L de pâte) pour l'étude de l'influence de la carbonatation sur les propriétés de transport de l'eau

Composant	CEM I	CEM III/A	CEM V/A	T1(CV)
OPC/clinker	1396	763	759	468
Filler calcaire	-	-	-	-
Laitier	-	300	298	-
Cendre volante	-	300	298	377
Fumée de silice	-	-	-	405
Eau	558	545	542	500
Rapport eau/liant	0,40	0,40	0,40	0,40
Superplastifiant	-	-	-	12,5

Des échantillons (disques de 50 mm de diamètre et 6 mm d'épaisseur) ont été carbonatés à 25°C, 55% HR et 3% CO_2 jusqu'à atteindre un état stabilisé caractérisé par la stabilisation de la quantité de carbonates de calcium. La carbonatation a conduit à la densification du solide (par incorporation de CO_2) et donc à la baisse de la porosité des pâtes (Tableau 15). Les isothermes de désorption sont significativement modifiées (Figure 30 et Figure 31) :

1. la teneur en eau est toujours plus faible après carbonatation en lien avec la baisse de porosité et l'augmentation de la densité du solide ;

2. la morphologie des courbes est modifiée et devient notamment plus pentue à forte HR même si aucune ouverture significative du réseau poreux n'a pu être observée par porosimétrie par intrusion de mercure (Figure 29) ;
3. la modification dépend du type de ciment utilisé.

Tableau 15 : influence de la carbonatation accélérée sur les propriétés des pâtes de ciment

Propriétés		**CEM I**	**CEM III/A**	**CEM V/A**	**T1(CV)**
Porosité	Sain	36,3%	39,8%	36,9%	41,0%
	Carbo	21,1%	29,3%	27,6%	35,5%
Densité (saturée)	Sain	2,05	2,00	1,93	1,77
	Carbo	2,29	2,19	2,16	1,91
Exposant *m*	Sain	0,46	0,56	0,53	0,58
	Carbo	0,33	0,34	0,34	0,43
Pression P_0 (MPa)	Sain	51,4	86,5	96,9	108,7
	Carbo	26,8	14,9	20,8	14,9
Perméabilité intrinsèque (10^{-22} m²)	Sain	2,1	0,3	0,5	0,45
	Carbo	1,2	74,8	74,4	81,5

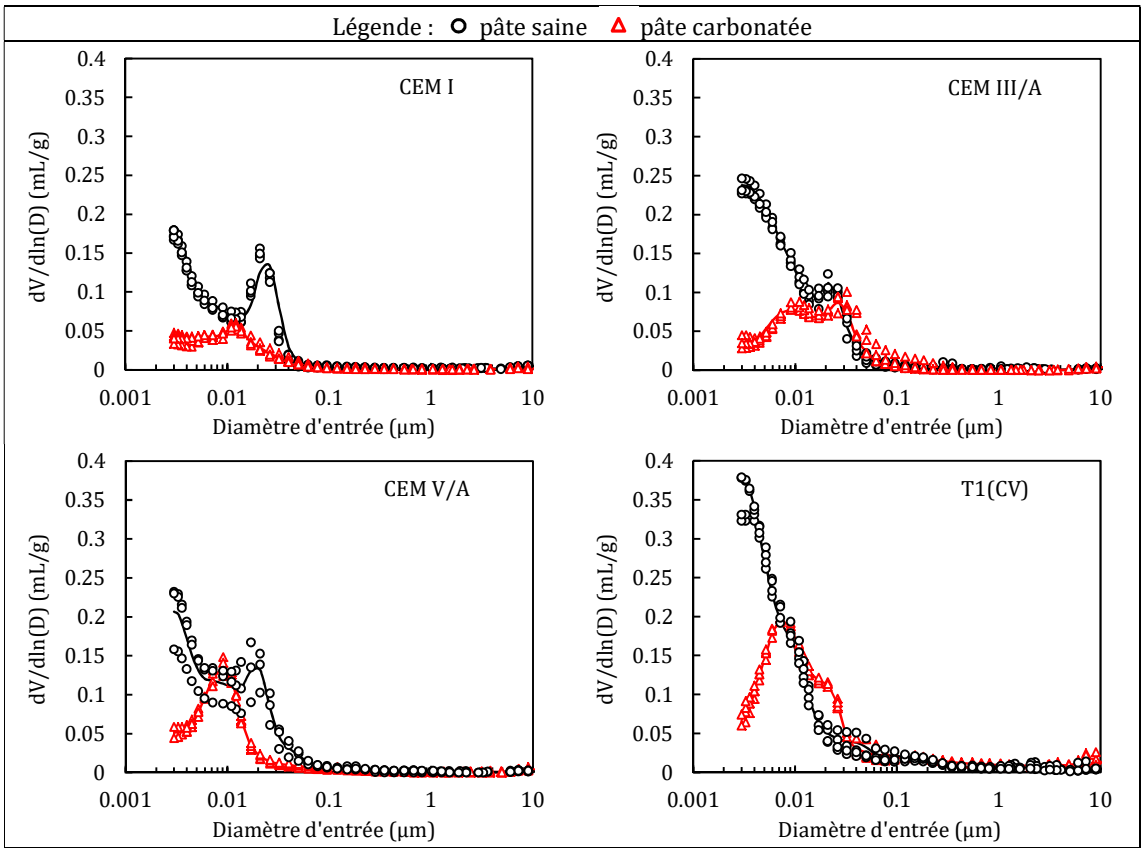


Figure 29 : distribution des tailles de pores obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure

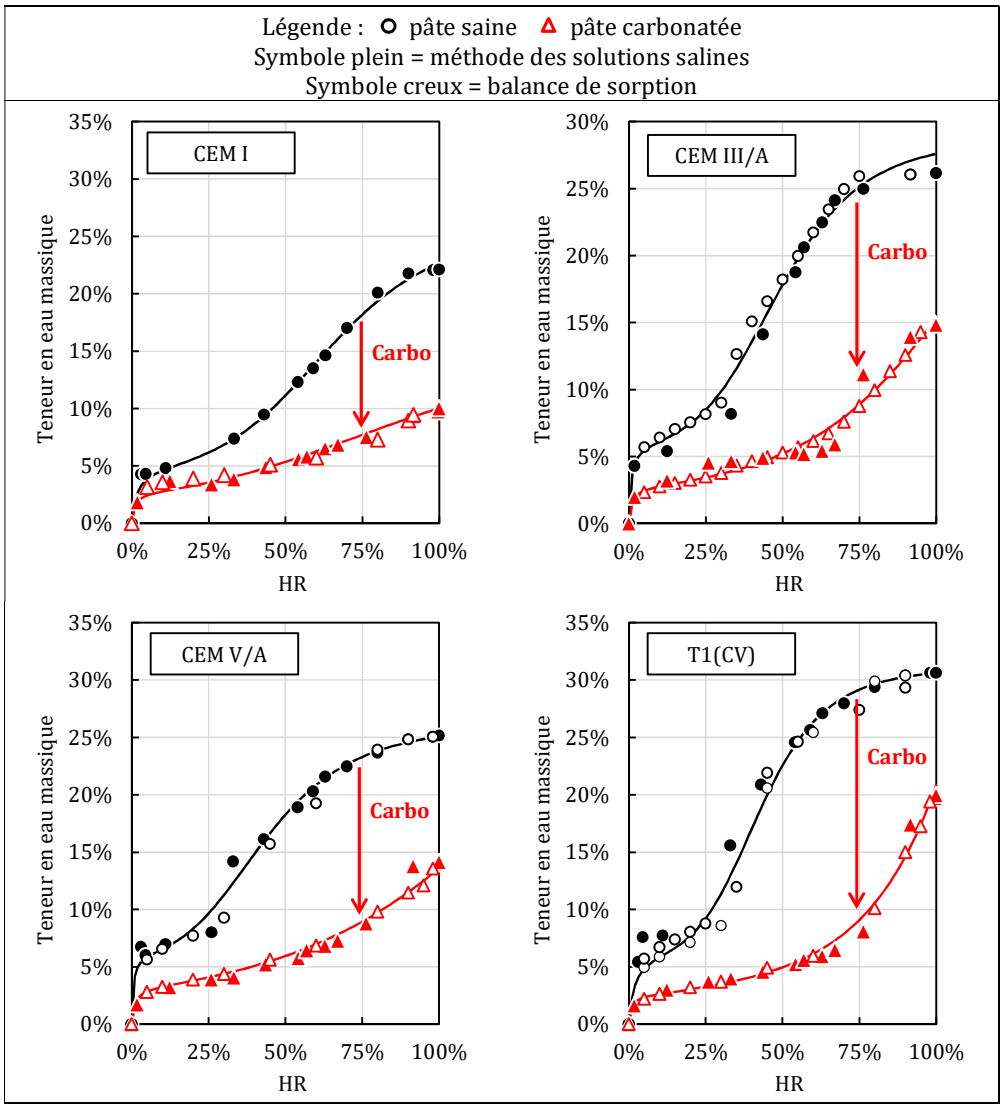


Figure 30 : influence de la carbonatation sur l'isotherme de désorption (teneur en eau)

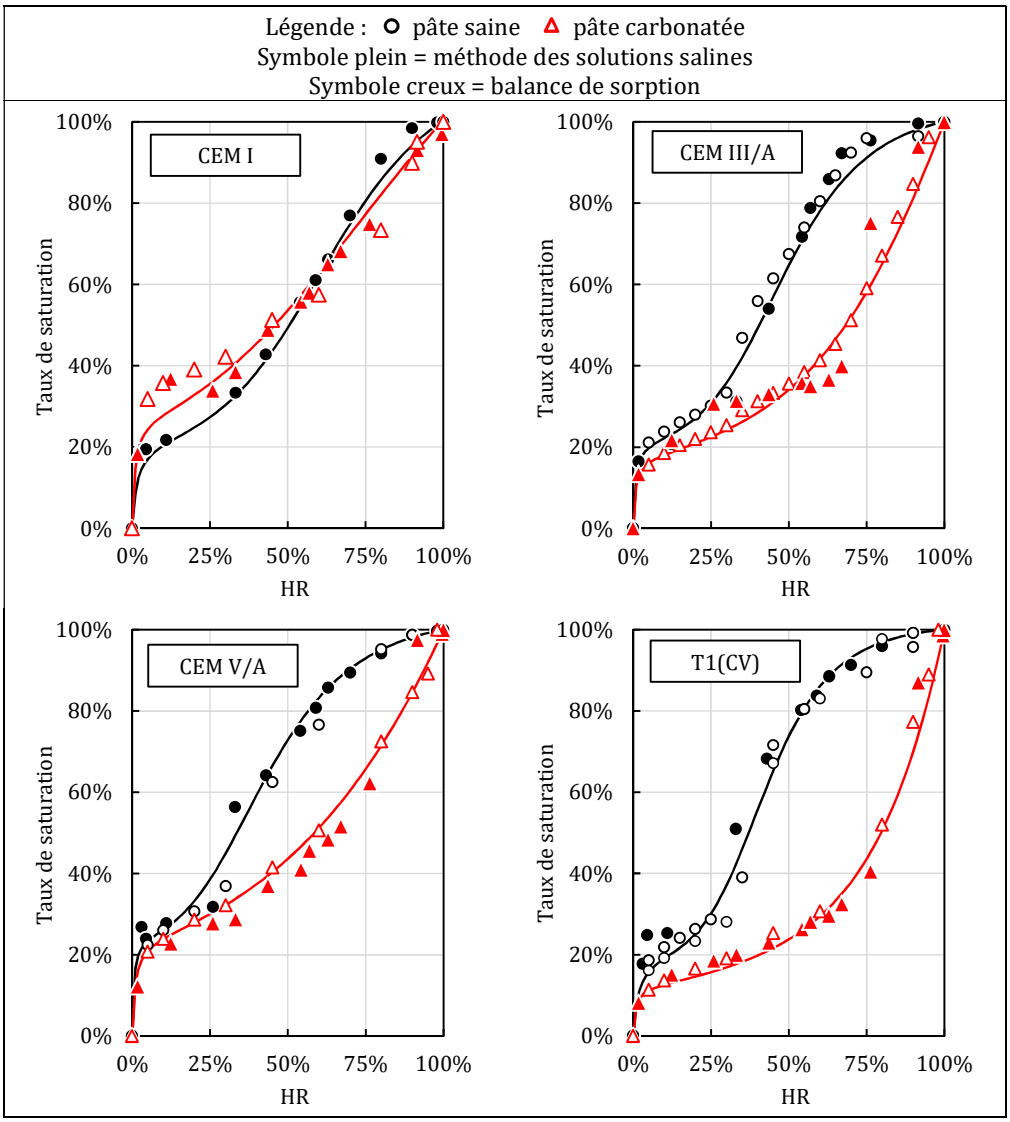


Figure 31 : influence de la carbonatation sur l'isotherme de désorption (taux de saturation)

La caractérisation expérimentale de l'effet de la carbonatation sur la perméabilité à l'eau a été rendue possible grâce à l'essai à la coupelle (voir la partie I-6.2. Perméabilité de l'eau en conditions insaturées). Des essais ont été réalisés sur des disques non-carbonatés ainsi que sur des disques carbonatés. Les résultats des essais sont présentés sur la Figure 32. Dans le cas de la pâte de CEM I, la carbonatation induit la baisse de la perméabilité alors que pour les ciments avec ajouts, la perméabilité est significativement augmentée par la carbonatation. Ces différences entre les quatre pâtes ne peuvent être expliquées par la modification du réseau poreux, car aucune ouverture significative n'a pu être mise en évidence. En revanche, l'augmentation de la perméabilité est à relier à la fissuration des disques générées par la carbonatation (Figure 33). Il faut noter que la carbonatation est connue pour générer de la fissuration [106,109,110].

De manière plus générale, ces résultats mettent en évidence la compétition entre le colmatage de la porosité et la fissuration induite par la carbonatation comme le montre la Figure 34 qui présente l'évolution du rapport de la perméabilité à l'état carbonaté divisée par celle à l'état non carbonaté. Sont aussi représentées, les valeurs de ce même rapport estimées à l'aide de la relation de Kozeny-Carman (32) qui est classiquement utilisée pour décrire l'influence du colmatage de la porosité sur la perméabilité [111,112] :

$$K_c^{KC} = K_{nc}\left(\frac{\emptyset_c}{\emptyset_{nc}}\right)^3\left(\frac{1-\emptyset_{nc}}{1-\emptyset_c}\right)^2 \quad (32)$$

avec K_{nc} valeur de la perméabilité intrinsèque de la pâte non-carbonatée (m^2)
$\emptyset_c$ et $\emptyset_{nc}$ porosités des pâtes carbonatées et non-carbonatées

Pour tous les ciments et en lien avec la baisse de porosité induite par la carbonatation (Tableau 15), la relation de Kozeny-Carman prévoit une baisse de la perméabilité (le rapport est inférieur à 1). Dans le cas des ciments avec ajouts, le rapport mesuré est très largement supérieur à 1, ce qui signifie que l'effet de la fissuration est prédominant. En revanche, pour le CEM I, le rapport est inférieur à 1 ce qui signifie que le colmatage de la porosité est prédominant. En revanche, le rapport reste supérieur à la valeur prévue par la relation de Kozeny-Carman ce qui indique un effet potentiel de la fissuration sur la perméabilité du matériau carbonaté.

L'origine de la fissuration peut être attribuée au retrait de carbonatation [113–117]. L'intensité de la fissuration s'est révélée augmenter avec la quantité de C-S-H présents mettant en exergue le rôle central des C-S-H dans le retrait [116]. Des essais de résonnance magnétique nucléaire du silicium (RMN ^{29}Si) ont permis de mettre en évidence une décalcification très importante des C-S-H après carbonatation (Figure 35). Or il est connu que la décalcification entraîne la polymérisation des chaînes de silice (et la formation de gel de silice) et que cette dernière ne se fait pas à volume constant. Les résultats de Chen et coll. [118] montrent que le retrait induit augmente lorsque les C-S-H sont décalcifiés (augmentation de la longueur moyenne des chaînes de silice, MCL) et que le retrait peut atteindre des valeurs significatives (plusieurs ‰, voir la Figure 36).

Pour être complet, il faut noter que la fissuration observée n'est pas un artefact dû à la carbonatation accélérée puisque elle a aussi été observée pour la carbonatation naturelle dans des proportions similaires (voir la partie II-3. « Représentativité » de la carbonatation accélérée).

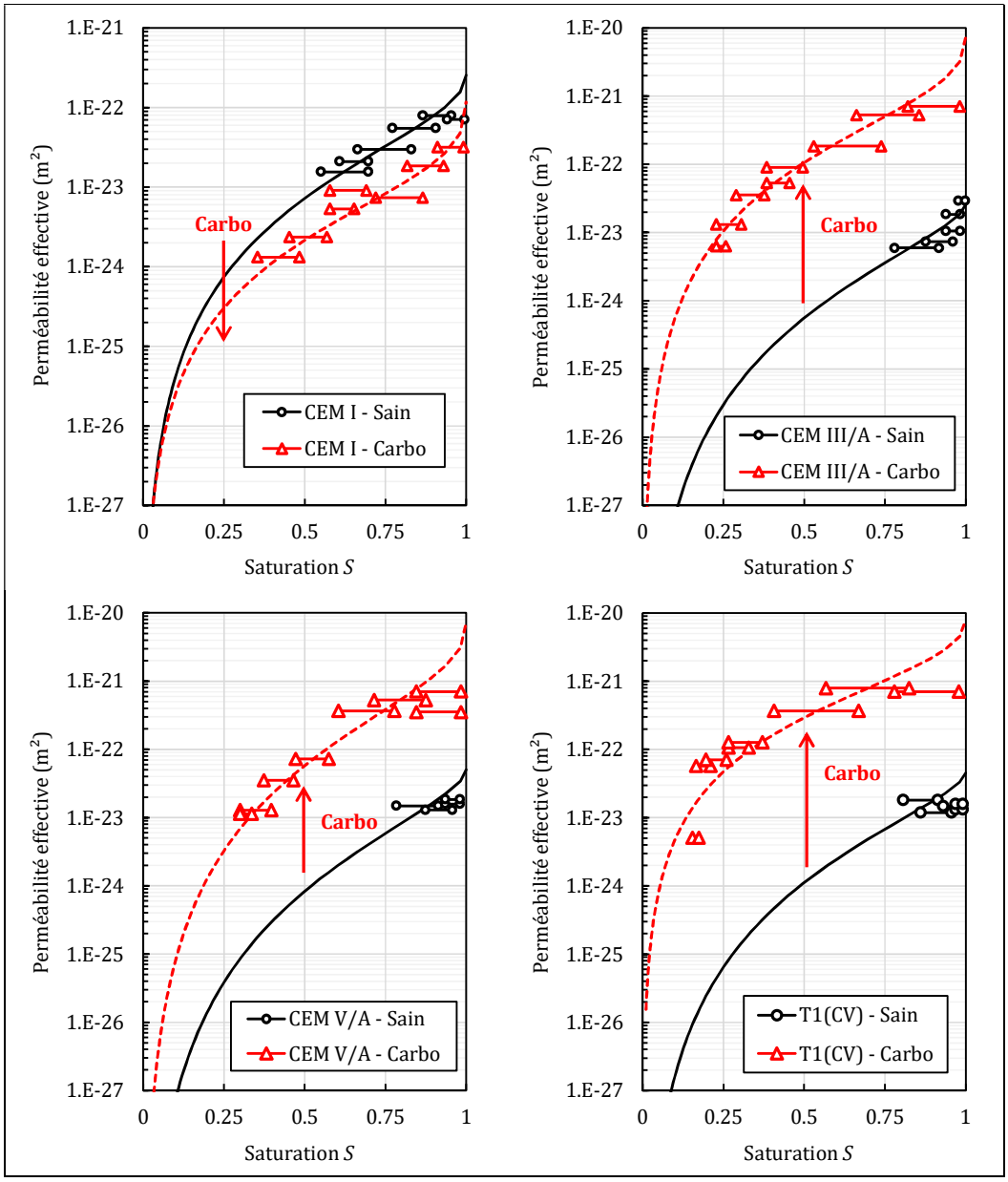


Figure 32 : influence de la carbonatation accélérée sur la perméabilité à l'eau des pâtes de ciment (résultats des essais à la coupelle)

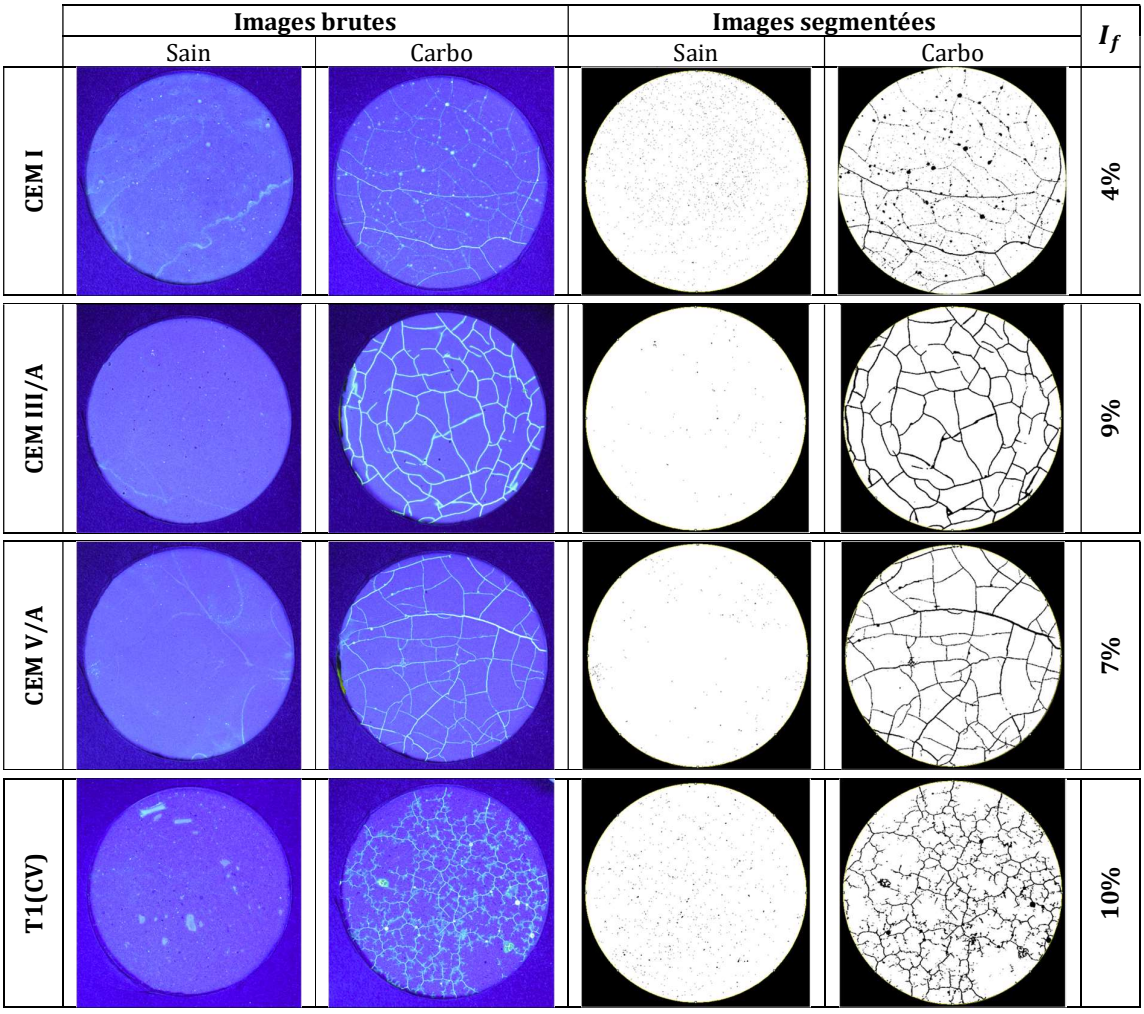


Figure 33 : état de fissuration des disques avant (sain) et après carbonatation accélérée (carbo). L'indice de fissuration I_f correspond à la fraction surfacique des fissures mesuré par traitement d'images.

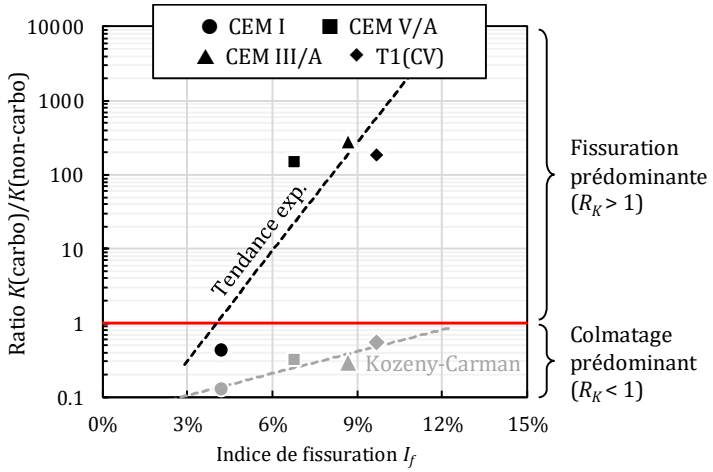


Figure 34 : évolution de la perméabilité intrinsèque après carbonatation. L'indice de fissuration I_f correspond à la fraction surfacique des fissures mesuré par traitement d'images.

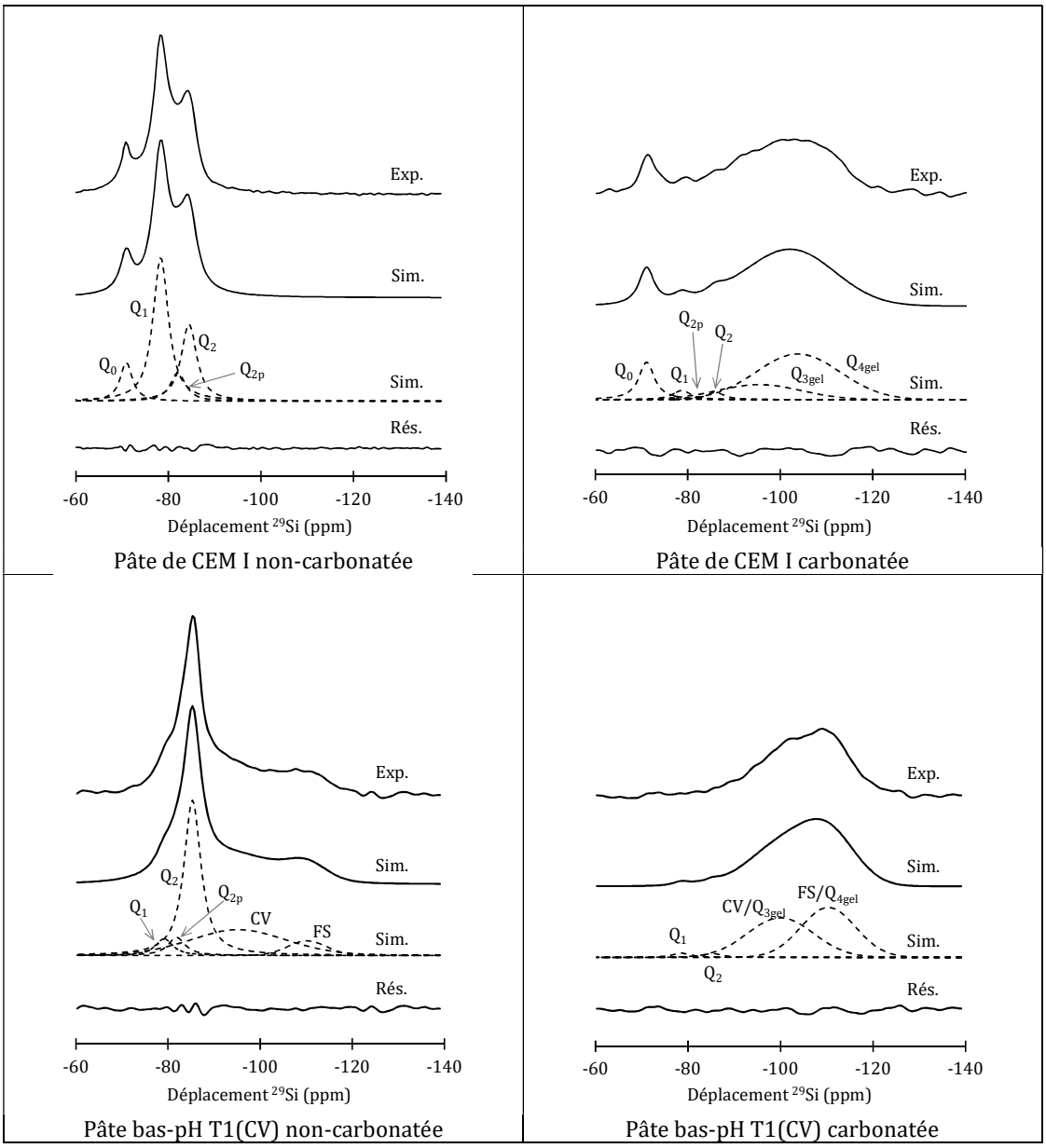


Figure 35 : exemples de spectres RMN ^{29}Si de pâtes de ciment avant et après carbonatation accélérée

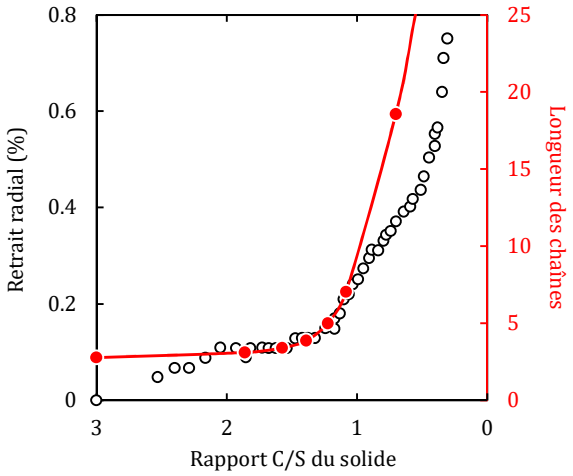


Figure 36 : retrait induit par la décalcification et la polymérisation des C-S-H, d'après Chen et coll. [118]

Bilan

Les résultats présentés ici ont montré une forte influence de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau dans les matériaux insaturés. La fixation de CO_2 d'origine exogène entraîne la baisse de la porosité. Les isothermes de désorption sont modifiées en conséquence (baisse de la teneur en eau massique en lien avec le colmatage et la densification du solide) mais leur morphologie est aussi modifiée en fonction du liant considéré : les modifications sont d'autant plus marquées que la quantité d'additions siliceuses est importante.

L'effet le plus spectaculaire a cependant été obtenu sur la perméabilité et illustre la compétition entre le colmatage du réseau poreux induit par la précipitation de carbonate de calcium d'une part et par la fissuration induite par la décalcification des C-(A-)S-H et la polymérisation de la silice d'autre part. La principale conséquence de cette différenciation a été un comportement différencié des matériaux cimentaires en fonction du liant considéré et donc de la composition minéralogique correspondante. La pâte de CEM I a montré une baisse de la perméabilité après carbonatation en lien avec le colmatage de la porosité et une fissuration limitée. Les ciments avec ajout ont quant à eux montré une augmentation significative de leur perméabilité (jusqu'à deux ordres de grandeur) en lien avec une fissuration importante et un colmatage limité.

Ces résultats mettent en évidence l'importance fondamentale de la composition minéralogique du matériau sur sa réponse à la carbonatation et plus particulièrement sur la répartition du calcium entre les C-(A-)S-H qui seraient responsables du retrait et les autres phases (portlandite principalement). D'un point de vue pratique, les fortes modifications observées montrent clairement la nécessité de s'affranchir de la carbonatation parasite lors des essais de désorption et justifient l'utilisation de la balance de sorption dans cette optique (cf. partie I-6.1. Isothermes d'adsorption/désorption).

I-6. Apports méthodologiques

I-6.1. Isothermes d'adsorption/désorption

La méthode de référence pour la caractérisation des isothermes est la méthode des dessiccateurs ou méthode des solutions salines [94,119–121]. L'essai consiste à placer des échantillons dans un dessiccateur au sein duquel une humidité relative est maintenue à l'aide d'une solution saline saturée [122–126] ou d'une solution acide ou basique [127,128]. L'échange d'eau entre les

échantillons et leur environnement peut être suivi facilement à l'aide de pesées régulières et l'équilibre est atteint lorsque la masse devient constante. Cette méthode présente l'avantage majeur de nécessiter peu de matériel et le mesurage est très simple, elle peut donc être mise en œuvre très facilement. Son principal défaut est qu'elle nécessite des durées généralement longues pour atteindre l'équilibre.

Alternativement, on peut utiliser une balance de sorption pour accélérer les caractérisations. Une balance de sorption est un dispositif expérimental très utilisé pour étudier la réactivité des surfaces et/ou mesurer des isothermes d'adsorption/désorption. Dans la pratique, une balance de sorption permet de mesurer en continu la masse d'un échantillon tout en le soumettant à des variations de conditions environnementales. L'accélération est obtenue en testant une petite quantité de matériau préalablement réduit en poudre. Ces dispositifs ne sont pas récents [129–133], cependant des modèles commerciaux fiables sont désormais disponibles auprès de divers fournisseurs [134]. Ils sont particulièrement utilisés dans l'industrie pharmaceutique, alimentaire ou pour l'étude des matériaux [135–150]. Dans ce cadre, il a été montré que les balances de sorption permettent d'obtenir des résultats similaires aux autres méthodes couramment employées. Pour les matériaux cimentaires et au cours de la dernière décennie, les balances de sorption ont vu une forte augmentation de leur utilisation [39,93,151–166].

Le dispositif utilisé ici est un DVS Advantage (Dynamic Vapour Sorption, Figure 37) de la société SMS Ltd[10]. Il se compose d'une balance Cahn de haute précision qui mesure en continu la masse d'un petit échantillon (quelques dizaines de mg) préalablement réduit en poudre. La balance est elle-même placée dans un incubateur qui régule la température entre l'ambiante et 80°C. Au cours de l'essai, l'échantillon est soumis à un mélange contrôlé de gaz sec et gaz humidifié par bullage dans de l'eau déminéralisée (Figure 38) permettant la régulation de l'HR. L'utilisation de gaz sec (pas de bullage) permet d'obtenir une HR de 0%. Le dispositif ne permet pas en revanche d'obtenir des HR supérieures à 98% HR. L'utilisation d'azote (pur à 99,995%) comme gaz porteur permet d'éviter tout risque de carbonatation parasite pendant les essais. Les capacités de régulation de l'appareil ont été vérifiées en insérant un thermo-hygromètre au plus près de l'échantillon (Figure 38). Les valeurs de température et d'HR sont apparues stables et proches de la consigne (± 0,1°C et ± 1% HR respectivement). La masse est quant à elle mesurée avec une résolution de 0,1 µg. Des essais répétés sur toute la gamme d'HR, sur des durées et avec des masses différentes (entre 1 et 100 mg) ont toutefois montré que la répétabilité et la stabilité de la mesure de masse sont de l'ordre de quelques µg.

Un essai avec la balance de sorption consiste à soumettre un échantillon à des paliers d'HR croissante (adsorption), décroissante (désorption) voire les deux (hystérésis) tout en attendant l'équilibre hydrique à chaque palier. Les données récoltées (masse à l'équilibre à chaque palier) permettent de calculer les isothermes d'adsorption/désorption. La première étape pour la réalisation d'un essai est la programmation de la séquence expérimentale dans le logiciel de pilotage. La séquence d'essai est alors réalisée automatiquement. La durée des paliers d'HR peut être imposée ou alors ajustée automatiquement par le logiciel de pilotage (mode 'dm/dt'). Dans ce cas, l'équilibre est déclaré atteint lorsque la cinétique de variation relative de masse devient inférieure à une valeur spécifiée par l'opérateur. Cette dernière option permet de limiter la durée de chaque palier et donc de réduire significativement la durée des essais.

[10] Surface Measurements Systems Limited, https://www.surfacemeasurementsystems.com/

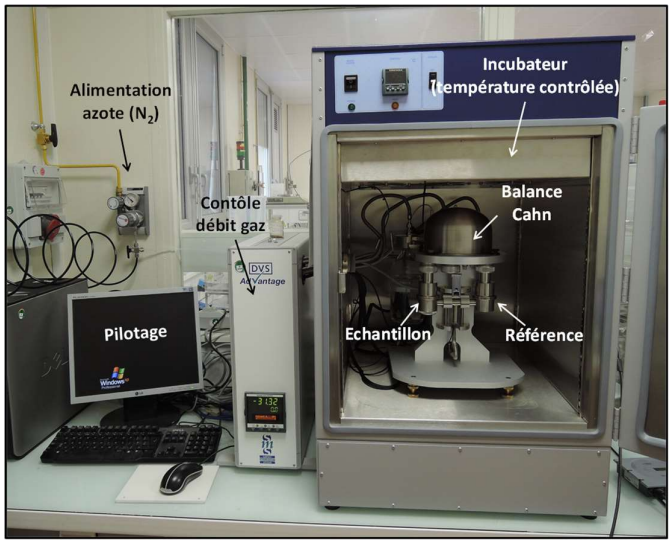


Figure 37 : vue de la balance de sorption

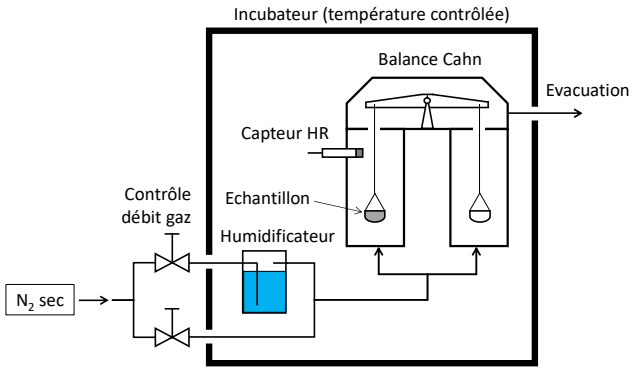


Figure 38 : principe de fonctionnement de la balance de sorption

La mise en place du dispositif ainsi que le développement de la méthodologie ont été réalisés dans le cadre d'actions financées par EDF et CEA et plus particulièrement pendant le DRT de **Karine TRENTIN**. Le mode opératoire pour la caractérisation d'une isotherme de désorption est synthétisé ci-dessous, pour plus de détails le lecteur se reportera à [167]. Des échantillons de pâtes sont broyés à la main avec un mortier et un pilon en agate dans une boîte à gants sous atmosphère inerte (azote) pour éviter toute carbonatation parasite. La poudre est ensuite tamisée pour retirer tous les grains plus grands que 200 µm. Juste avant l'essai une petite masse de poudre (une centaine de mg environ) est prélevée puis resaturée dans la boîte à gants en ajoutant de l'eau déminéralisée avec une micropipette jusqu'à l'apparition d'eau en excès. Le mélange est laissé au repos pendant une heure environ puis une masse de quelques dizaines de mg est prélevée et introduite dans la balance de sorption pour caractérisation de l'isotherme de désorption à 25°C. Ces essais sont réalisés en imposant aux échantillons une suite de paliers d'HR décroissante. Un premier palier (98% HR) est imposé pendant 24 heures pour favoriser l'évaporation de l'eau en excès (Figure 39). Les paliers suivants sont réalisés en mode 'dm/dt' (durée du palier ajustée par le logiciel) pour optimiser la durée de l'essai. Enfin, le dernier palier (0% HR) est lui aussi réalisé pendant 48 heures pour mesurer la masse sèche de l'échantillon. Un résultat typique de désorption est présenté sur la Figure 39. A chaque palier, la masse de l'échantillon décroît rapidement puis tend vers une valeur constante représentative de l'équilibre hydrique. On peut noter que chaque palier présente une durée propre qui a été ajustée automatiquement pour

respecter un critère défini par l'opérateur. On peut noter surtout que la durée totale d'un essai est de l'ordre d'une dizaine de jours. Cette durée dépend de la masse de l'échantillon, du nombre de paliers imposés et de la dureté du critère de stabilité du mode 'dm/dt', mais elle reste bien inférieure aux durées nécessaires pour les autres méthodes.

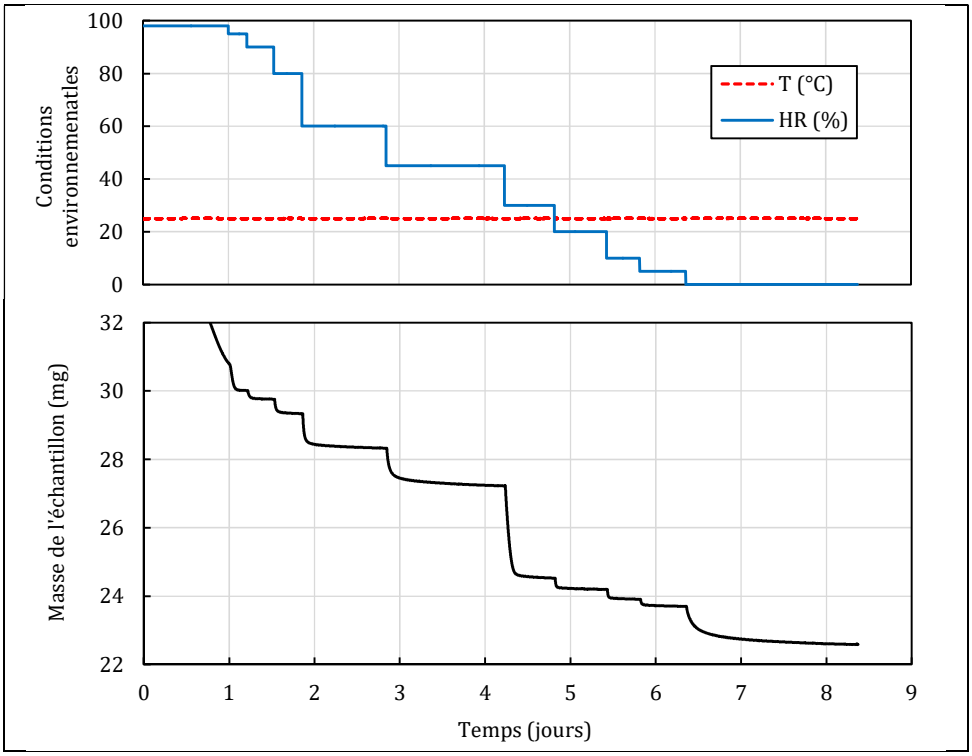


Figure 39 : séquence typique d'un essai de désorption

Cette méthodologie a été validée en comparant les isothermes obtenues d'une part avec la balance de sorption et d'autre part avec la méthode des solutions salines. Pour cela quatre pâtes de ciment avec un rapport eu-sur-liant unique (0,40) mais préparées avec quatre liants différents : CEM I, CEM III/A, CEM V/A et le liant bas-pH T1(CV) [74]. Ces quatre pâtes présentent des différences de minéralogie, porosité, microstructure et donc d'isotherme de désorption. Pour plus de détails sur la préparation des pâtes, leurs propriétés et sur les essais de désorption, le lecteur se reportera à [75] et [168]. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 40. La comparaison entre la balance de sorption et la méthode des solutions salines est globalement satisfaisante : les isothermes sont très similaires, même si des différences sont visibles pour la pâte de CEM I non carbonatée. Faute de meilleure explication, cette différence a été attribuée à la variabilité liée à la différence d'origine des pâtes testées : gâchées différentes, préparées par des opérateurs différents et ayant subi des durées de cure différentes [169,170].

La Figure 41 regroupe les teneurs en eau obtenues par les deux méthodes pour des valeurs d'HR proches. Tous les résultats s'alignent le long de la droite d'égalité et de part et d'autre de celle-ci. Cela confirme la bonne correspondance entre les deux méthodes. Ceci s'explique par la séparation d'échelles entre la taille caractéristique de la porosité (entre 1 nm et 1000 nm) et la taille des grains générés par le broyage (autour de 100 µm). La quantité d'eau adsorbée à la surface des grains est alors négligeable devant la quantité d'eau retenue au sein de la porosité. En revanche, la distance que doit parcourir une molécule d'eau pour entrer/sortir de la porosité est significativement réduite par rapport à des échantillons usuels (épaisseur de l'ordre du mm ou du cm) ce qui conduit à une très forte accélération de la mise à l'équilibre.

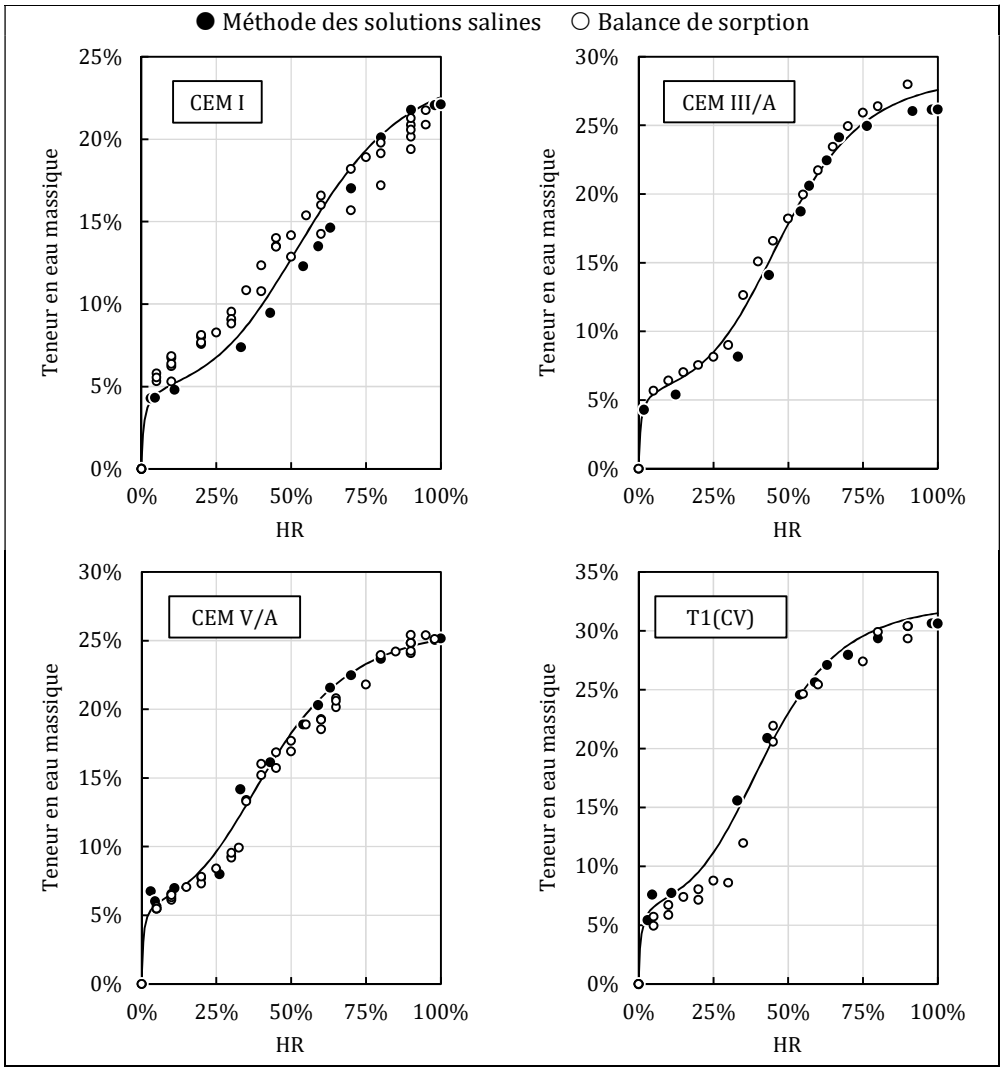


Figure 40 : comparaison entre la méthode des solutions salines et la balance de sorption

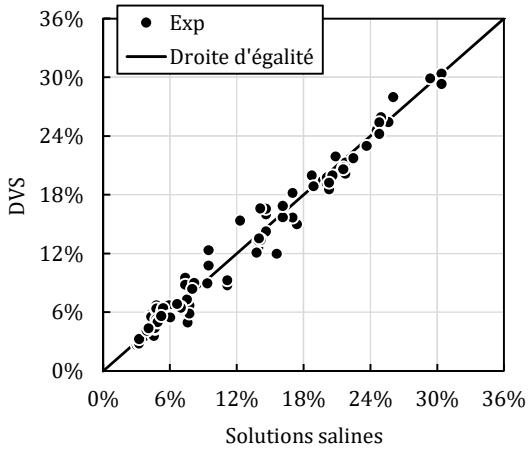


Figure 41 : comparaison entre les teneurs en eau à l'équilibre mesurées avec la balance de sorption et la méthode des solutions salines, d'après les résultats de la Figure 40

Application aux bétons

Dans le cas des bétons, il est *a priori* impossible en utilisant la balance de sorption de conserver la représentativité de la prise d'essai vis-à-vis du matériau à cause de la présence d'hétérogénéités dans le béton (granulats) à l'échelle du centimètre [171]. Ceci ne remet pas en cause la pertinence de l'utilisation de la balance de sorption, mais il convient de suivre une méthodologie adaptée décrite ci-après. Cette étude a été menée avec une carotte de béton (Ø95×250 mm) prélevée dans une tour aéroréfrigérante. Quatre disques fins ont été découpés dans la partie centrale de la carotte (Figure 42).

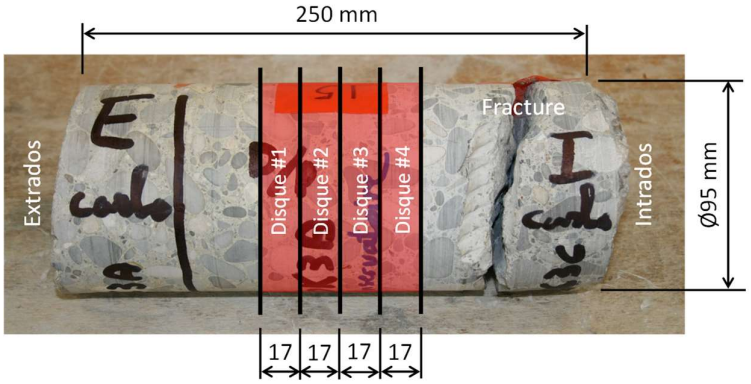


Figure 42 : vue de la carotte de béton et plan de découpage (non à l'échelle)

Les disques #2 et #3 ont été broyés en boîte à gants pour générer de la poudre à tester dans la balance de sorption tandis que les disques #3 et #4 ont été resaturés sous eau et sous vide puis placés dans une enceinte climatique à 25°C et 55% HR jusqu'à l'équilibre hydrique puis séchés complètement à 105°C pour estimer l'état hydrique à l'équilibre à 25°C et 55% HR. Il est important de remarquer que le volume cumulé des deux disques est supérieur au volume élémentaire représentatif pour les isothermes ($\approx 7D_{max}^3$) [172]. La Figure 43 présente les isothermes obtenues à l'aide de la balance de sorption avec cinq prises d'essai différentes mais provenant toutes de la poudre générée avec les disques #2 et #3. Les résultats font apparaître une dispersion expérimentale importante mais l'allure des courbes reste inchangée. Ce point va dans le sens de l'explication avancée plus haut sur la non-conservation de la fraction volumique de pâte (ou de granulats) dans la prise d'essai.

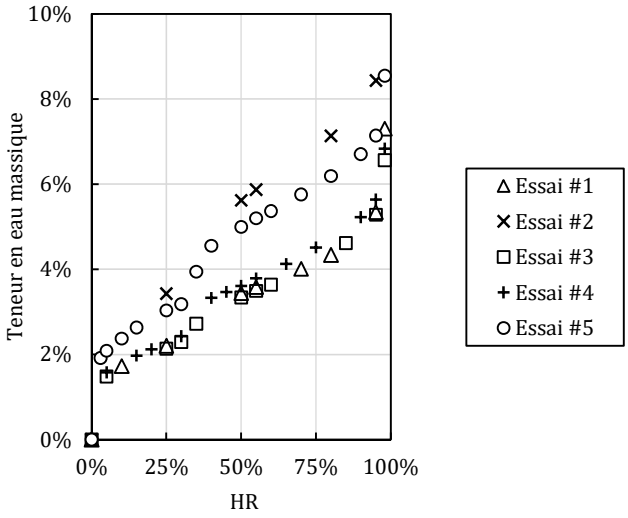


Figure 43 : isotherme de désorption à 25°C du béton avec la balance de sorption

La Figure 44 présente la perte de masse des disques #1 et #4 séchés à 25°C et 55% HR. Deux mois environ ont été nécessaires pour atteindre l'équilibre hydrique (pour s'en approcher suffisamment) mais l'essai a été poursuivi trois mois supplémentaires pour vérifier la stabilité de la masse. Cette phase est de loin la plus longue dans la méthodologie proposée, mais elle pourrait être aisément diminuée en utilisant des échantillons de dimensions réduites ; par exemple des disques plus fins [46,169,173–175]. Cela pose toutefois une problématique de carbonatation parasite qui pourrait nécessiter l'injection de gaz inerte [91,173,174]. Le séchage à 105°C a permis de calculer la teneur en eau correspondante $w_b(55\%)$:

$$w_b(55\%) = \frac{m(55\%)}{m_s} - 1 \tag{33}$$

avec $m(55\%)$ masse des disques à 55% HR (g)
m_s masse des disques après séchage à 105°C (g)

Puisque le volume des deux disques est supérieur au volume élémentaire représentatif du béton, cette teneur en eau $w_b(55\%)$ constitue un des points de l'isotherme de désorption du béton. Il est donc facile de corriger les isothermes brutes de la Figure 43 par une simple règle de proportionnalité :

$$w_b(h) = w_{DVS}(h)\frac{w_b(55\%)}{w_{DVS}(55\%)} \tag{34}$$

avec $w(h)$ teneur en eau du béton à l'équilibre avec l'HR h
$w_{DVS}(h)$ teneur en eau mesurée à l'aide de la balance de sorption à l'équilibre avec l'HR h

L'application de la formule (34) aux résultats bruts (Figure 43) permet de tracer l'isotherme de la Figure 45 pour laquelle la dispersion expérimentale a été considérablement réduite et l'ensemble des points définit une courbe qui caractérise l'isotherme de désorption du béton. Pour information, le Tableau 16 récapitule les fractions volumiques des granulats des cinq prises d'essai testées estimées sur la base des valeurs de teneur en eau mesurées à 55% HR. Ces données confirment la non-représentativité des prises d'essai et leur enrichissement en pâte ce qui conduit à mesurer des teneurs en eau plus élevées que celles du béton.

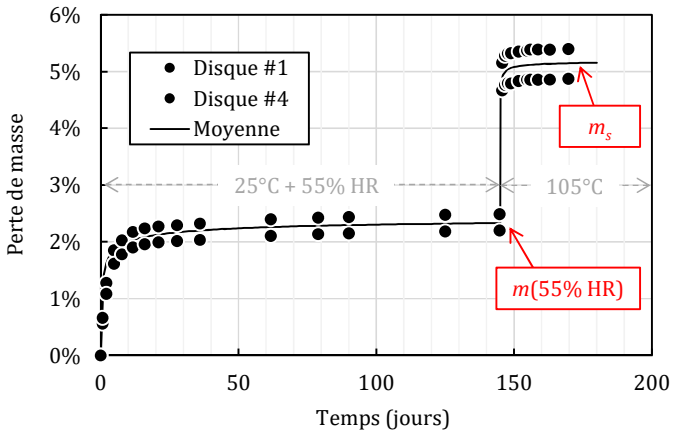


Figure 44 : essai de séchage à 25°C et 55% HR pour le recalage de l'isotherme de désorption du béton

Tableau 16 : fraction volumique des granulats dans les 5 prises d'essai testées avec la balance de sorption

Essai	#1	#2	#3	#4	#5	Béton
Teneur en eau à 55% $w_{DVS}(55\%)$	5,87%	5,16%	3,78%	3,58%	3,48%	3,04%
Fraction volumique des granulats	47%	53%	66%	68%	69%	71%

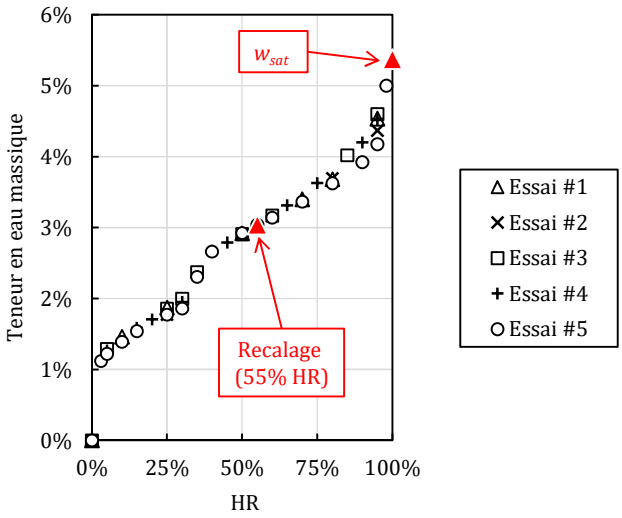


Figure 45 : isotherme de désorption à 25°C du béton avec la balance de sorption

Cette méthodologie a aussi été utilisée pour la caractérisation de l'isotherme de désorption du béton étudié dans le cadre de la thèse de François Soleilhet [176]. Il s'agit du béton de la maquette VeRCoRs[11] [177,178]. La Figure 46 compare l'isotherme de désorption caractérisée par le LML[12] dans le cadre du projet VeRCoRs [179] et celle obtenue avec la balance de sorption en utilisant du béton préparé dans le cadre de la thèse de doctorat de François Soleilhet [176]. Même s'il existe une différence non négligeable à 11% HR, la comparaison est plutôt bonne compte tenu du fait que les matériaux testés proviennent de gâchées différentes préparées par des opérateurs différents [169,170].

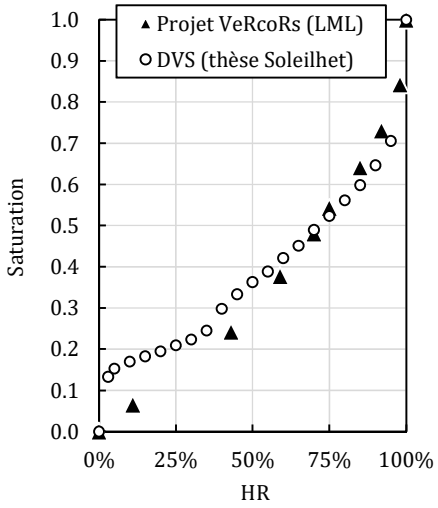


Figure 46 : isotherme de désorption du béton de la maquette VeRCoRs,

[11] VeRCoRs est une maquette à l'échelle 1/3 d'un bâtiment réacteur construit sur le site EDF des Renardières - https://www.edf.fr/edf/accueil-magazine/une-maquette-de-30-metres-de-haut-pour-la-recherche.
[12] LML : Laboratoire de Mécanique de Lille - http://mecanique.univ-lille1.fr/Recherche/LML/

Hystérésis

Dans le cas où le matériau est initialement saturé puis est soumis au séchage, tous les états d'équilibre sont décrits par l'isotherme de désorption (voir ci-dessus). De la même manière, l'isotherme d'adsorption définit tous les états d'équilibre lorsque le matériau, initialement sec, est progressivement resaturé. En revanche, lorsque le matériau cimentaire est soumis à des cycles d'humification-séchage l'état d'équilibre dépend du chemin emprunté. Ainsi pour une HR donnée, la teneur en eau à l'équilibre peut prendre une infinité de valeurs dans un intervalle défini par les isothermes d'adsorption et de désorption. Caractériser finement l'équilibre s'avère difficile car cela nécessite des essais extrêmement longs. Les données disponibles dans la littérature sont donc assez rares [29,171,173,180,181]. Dans ce cadre, la balance de sorption peut s'avérer extrêmement utile du fait de la forte accélération de la mise à l'équilibre et de la réalisation autonome des essais.

A titre d'illustration, les essais présentés ci-après ont été réalisés dans le cadre d'une action financée par EDF et CEA. Le matériau testé est un béton prélevé sur une tour aéroréfrigérante (autre que celle étudiée précédemment). La Figure 47 présente un exemple de séquence expérimentale utilisée pour la réalisation de cycles d'humidification-séchage. L'essai démarre après resaturation de l'échantillon et suit le chemin de désorption (ici à partir de 80% HR). Le matériau étant un béton, la méthodologie précédente a été employée pour s'affranchir de la non-représentativité des prises d'essai : séchage de disques à 25°C et 55% HR. La séquence d'essai inclut donc un palier à 55% HR sur le chemin de désorption pour recalage de tous les résultats. Cette première séquence permet de caractériser une partie de l'isotherme de désorption. Après séchage complet à 0%, l'échantillon est humidifié par paliers d'HR croissante jusqu'à 70% puis séché par paliers jusqu'à 0% HR. Cette deuxième séquence permet dans un premier temps de caractériser une partie de l'isotherme d'adsorption puis un cycle d'humidification-séchage (à partir de 70% HR - Figure 49-b). Il est intéressant de remarquer que la durée des paliers a été ajustée automatiquement par le logiciel (mode 'dm/dt') et que la durée totale de l'essai est de 17 jours environ. Cette durée est plus importante que pour les essais précédents qui ne visaient à caractériser que l'isotherme de désorption.

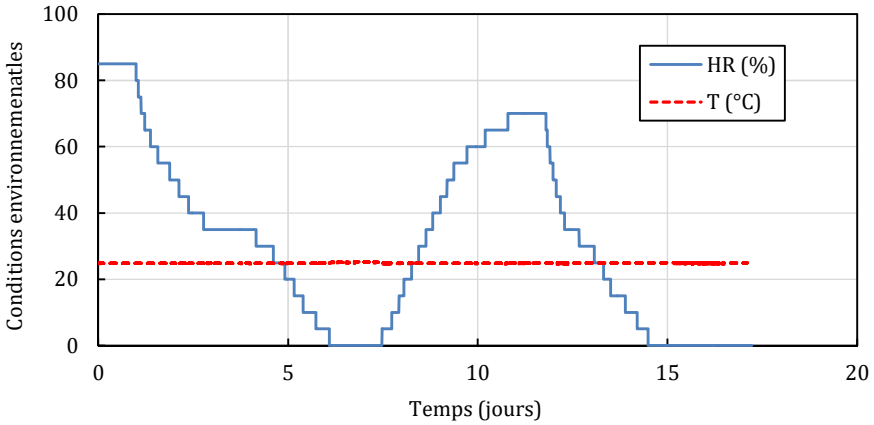


Figure 47 : exemple de séquence d'essai pour la caractérisation

La Figure 48 compile l'ensemble des résultats obtenus sur les chemins de désorption et d'adsorption uniquement. Les deux courbes font apparaître une hystérésis sur tout le domaine d'HR (y compris pour des valeurs d'HR faibles) avec une différence significative sur la teneur eau entre 30% et 55% d'HR. La Figure 49 compile les résultats obtenus au cours des cycles de séchage-humidification (Figure 49-a) et humidification-séchage (Figure 49-b). Il est intéressant de remarquer que tous les résultats présentés n'ont nécessité qu'une seule opération de recalage

similaire à celle décrite (sur le chemin de désorption à 55% HR). La caractérisation des hystérésis peut donc être réalisée de la même manière que pour les isothermes d'adsorption ou de désorption : elle n'est pas plus compliquée expérimentalement, elle est juste plus longue en raison d'un nombre plus important de paliers d'HR. La durée cumulée de tous les essais présentés dans les Figure 48 et Figure 49 est de trois mois environ.

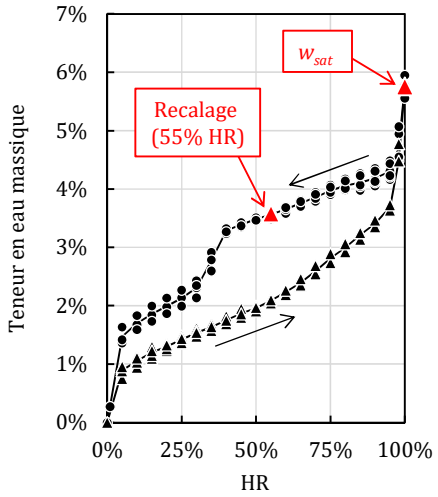


Figure 48 : isothermes d'adsorption et de désorption d'un béton

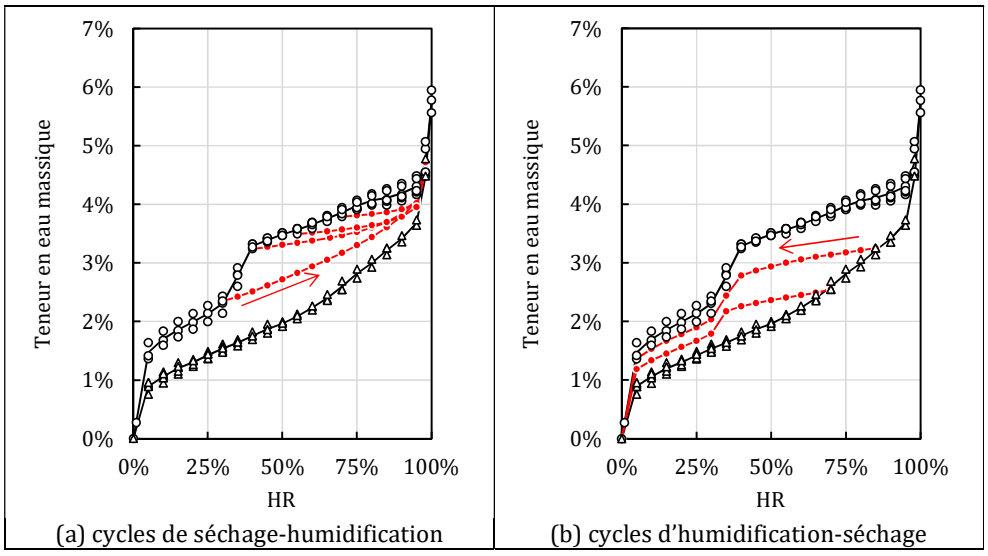


Figure 49 : mise en évidence du comportement hystérétique d'un béton à 25°C avec la balance de sorption

Bilan

L'isotherme d'adsorption/désorption représente une donnée doublement importante pour la description du transport d'eau en conditions insaturées : d'une part elle définit les états d'équilibre à atteindre et d'autre part elle est utilisée pour estimer la perméabilité relative k_r. La méthode classiquement utilisée (méthode des dessiccateurs) s'avère fastidieuse. Une approche alternative a été proposée. Elle repose sur l'utilisation d'une balance de sorption qui permet de : réduire considérablement le temps des essais ; automatiser les essais et ne plus nécessiter

d'interventions humaines et éviter toute carbonatation parasite pendant les essais. Cette approche a permis de rendre routinière la caractérisation des isothermes au laboratoire sur tous types de matériaux ; y compris hétérogènes comme les bétons. La balance s'avère de plus parfaitement adaptée aux essais cycliques. Elle présente toutefois quelques défauts : le coût de l'équipement est élevé ; son utilisation présente un niveau de technicité plus important que la méthode des dessiccateurs et nécessite une maintenance régulière.

I-6.2. Perméabilité de l'eau en conditions insaturées

La méthode de référence pour l'évaluation de la valeur de la perméabilité intrinsèque est l'analyse inverse (voire la partie I-2.3. Les données d'entrée). Bien que très efficace et simple, elle présente quelques défauts intrinsèques discutables (dépendance aux modèles et données d'entrée utilisées par exemple, voir la partie I-3. Analyse critique de l'approche) et d'autres plus spécifiques qui la rendent non adaptée à l'étude des effets de la carbonatation. En effet, la cinétique de carbonatation est faible et il n'est pas possible de générer des éprouvettes carbonatées de grandes dimensions utilisables pour l'analyse inverse avec des durées raisonnables. Par exemple, la carbonatation de disques fins de pâtes de ciment (6 mm d'épaisseur) a nécessité une durée d'une année environ (voir la partie I-5. Influence de la carbonatation).

Alternativement, il a été possible d'utiliser l'essai à la coupelle pour estimer la perméabilité. L'essai à la coupelle est connu et utilisé depuis de nombreuses années pour caractériser le transport de l'eau dans les milieux poreux [180,182–189] et est notamment codifié par les normes NF EN ISO 12572 et ASTM E96/E96M-05. L'originalité a été ici de dépouiller les essais à la coupelle avec le même formalisme que l'analyse inverse, ce qui a permis de comparer directement les deux approches.

L'essai à la coupelle consiste à utiliser un échantillon (sous la forme d'un disque peu épais) comme une membrane séparant deux environnements de même température, pression totale (pression atmosphérique) mais d'HR différentes (Figure 50). La différence d'HR induit un différentiel de pression (totale) d'eau sur les deux faces de l'échantillon et donc le transport de l'eau à travers le disque. L'humidité relative du premier environnement (h_1) est maintenue au moyen d'une solution saline saturée placée dans un récipient en forme de coupelle (d'où le nom de l'essai) qui est clos avec l'échantillon à tester. L'humidité relative à l'extérieur de la coupelle (h_2) est quant à elle régulée à l'aide d'une enceinte climatique qui sert aussi au maintien de la température (à l'instar des essais de séchage pour l'analyse inverse).

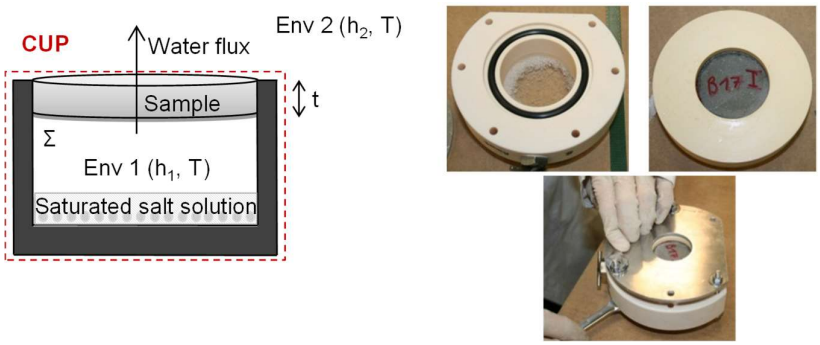


Figure 50 : illustration de l'essai à la coupelle [168]

Le suivi régulier de la masse de la coupelle renseigne sur le flux d'eau qui traverse l'échantillon. Un exemple de suivi est présenté sur la Figure 51 sur laquelle apparaît un transitoire de deux mois

environ suivi par une phase de régime permanent qui permet d'évaluer le flux d'eau traversant l'échantillon.

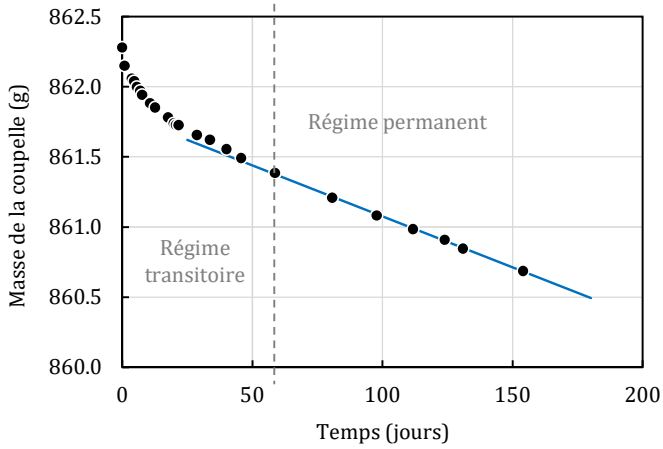


Figure 51 : exemple d'évolution de la masse au cours d'un essai à la coupelle

La perméabilité effective K_e, supposée constante sur l'intervalle d'HR testé, est alors estimée simplement en utilisant la loi de Darcy :

$$K_e = -\frac{\dot{m}\eta M e}{\rho^2 \Sigma R T ln\left(\frac{h_1}{h_2}\right)} \tag{35}$$

avec $\dot{m}$ la pente du régime permanent de la Figure 51
ρ, M et η la masse volumique (kg/m³), la masse molaire (kg/mol) et la viscosité (Pa s) de l'eau liquide
Σ et e la surface (mm²) et l'épaisseur du disque (mm)
h_1 et h_2 l'HR dans la coupelle (solution saline) et dans l'enceinte climatique.

La Figure 52(a) compare les évolutions de perméabilité effective obtenue par analyse inverse et au moyen de l'essai à la coupelle. Les résultats ont été obtenus avec une pâte de CEM I (cf. Tableau 10). Tout d'abord, ces résultats mettent en évidence un problème de fissuration parasite des pâtes pour des faibles valeurs d'HR. Cette fissuration, induite par le retrait de séchage empêché par le collage du disque dans des flasques (Figure 50), limite le domaine d'application de la méthode pour des pâtes. En revanche, la comparaison des données apparaît satisfaisante pour les autres résultats ce qui valide le protocole utilisé. Un des principaux avantages de l'essai à la coupelle est qu'il s'agit d'une mesure directe de la valeur de la perméabilité effective et qu'elle permet donc d'évaluer le pore-interaction factor α (voir la partie I-3.2. Importance du pore-interaction factor α) par simple recalage de l'équation de Mualem-van Genuchten (9) (Figure 52(b) et Tableau 17).

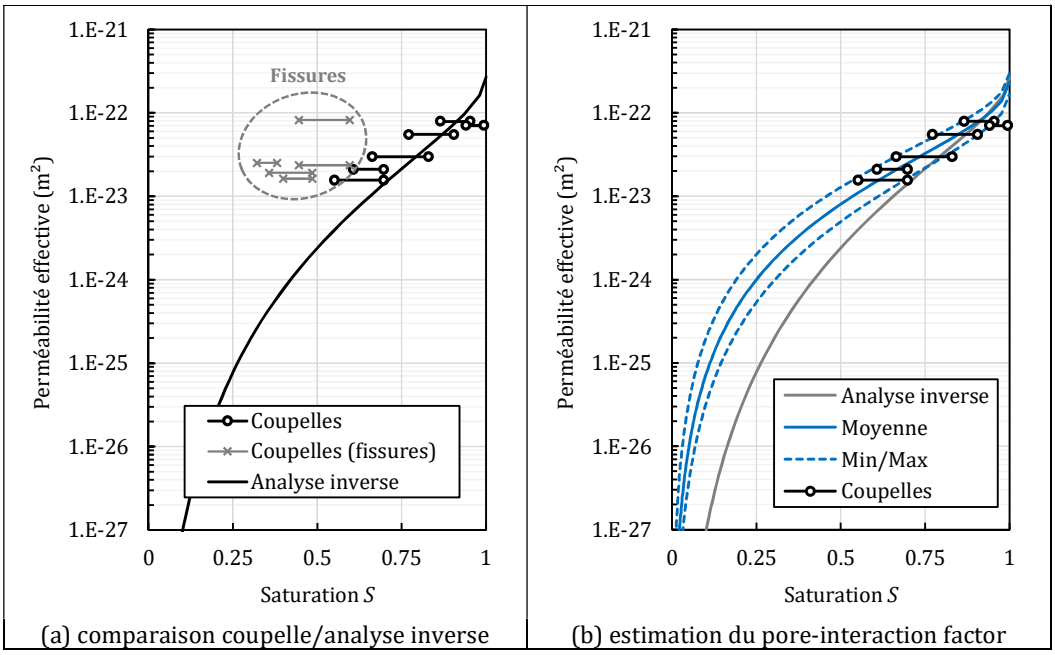


Figure 52 : comparaison essai à la coupelle et analyse inverse pour l'évaluation de la perméabilité effective d'une pâte de CEM I non carbonatée [168]

Tableau 17 : comparaison entre analyse inverse et essai à la coupelle

Paramètre/propriété	Analyse inverse	Calage alternatif		
		Moyenne	Min	Max
Perméabilité intrinsèque K (m^2)	$3{,}0\times10^{-22}$	$2{,}3\times10^{-22}$	$3{,}0\times10^{-22}$	$1{,}7\times10^{-22}$
Exposant de van Genuchten m (-)	0,465	0,465	0,465	0,465
Pore-interaction factor α (-)	+0,50	-1,45	-1,78	-1,24

Bilan

L'essai à la coupelle permet une mesure directe de la perméabilité à l'eau en conditions insaturées. En réalisant l'essai pour différents couples d'HR, il est ainsi possible d'obtenir une caractérisation de la perméabilité effective et donc d'estimer la perméabilité relative. Rappelons que cette dernière est une donnée d'entrée de l'analyse inverse et est généralement obtenue à l'aide d'un modèle. L'essai à la coupelle s'est donc avéré complémentaire à l'analyse inverse. Du point de vue pratique, l'essai à la coupelle ne nécessite pas de matériels spécifiques : il utilise les mêmes matériels que l'analyse inverse (enceinte climatique et balance). Il s'agit donc d'un essai relativement accessible. Il faut signaler cependant qu'il s'agit d'un essai long : la durée minimale est de 3 ou 4 mois (la durée de l'essai augmente avec la taille de l'échantillon à tester et avec l'inverse de la perméabilité). De plus, il est impératif de maintenir les conditions environnementales pendant toute la durée de l'essai. Enfin, cet essai s'avère très sensible à la fissuration ce qui rend très difficile la caractérisation du transport d'eau à faible HR.

I-7. Conclusion

Les études sur les transferts hydriques dans les bétons insaturés ont débuté avec le choix d'un cadre descriptif simplifié (c'est-à-dire basé sur la prise en compte d'un mécanisme unique de transport : la perméation de l'eau liquide). Ce choix n'est pas anodin (et il est donc discutable), il

a été guidé par la volonté de limiter la complexité du cadre théorique pour rendre le modèle utilisable par le plus grand nombre mais aussi et surtout pour limiter le volume des données d'entrée (c'est-à-dire le nombre de propriétés physiques à mesurer). Dans ce cadre, la courbe de rétention d'eau et la perméabilité sont les deux propriétés les plus importantes. En conséquence, l'effort a été porté sur la mise en place de méthodes expérimentales pour la caractérisation de ces deux propriétés : balance de sorption pour l'isotherme et essai à la coupelle pour la perméabilité effective. Il faut noter que des adaptations de l'analyse inverse sont aussi possibles : séchage par paliers d'HR pour recalage de la perméabilité effective et du pore-interaction factor (voir [190] pour plus de détails).

Du fait de l'exothermie des déchets radioactifs, l'influence de la température sur la rétention et le transport d'eau a été étudiée (jusqu'à 80°C). La température réduit la quantité d'eau retenue dans la porosité sans altération significative du réseau poreux. Fort de ce constat, un modèle simple basé uniquement sur le décalage de l'équilibre entre l'eau vapeur et l'eau adsorbée a été proposé pour décrire l'effet de la température à l'aide de la relation de Clausius-Clapeyron. L'effet de la température sur la perméabilité a été évalué par analyse inverse : les résultats montrent une très rapide augmentation avec la température qui pourrait indiquer l'augmentation de la contribution du transport de l'eau sous forme gazeuse.

Les études ont ensuite porté sur l'effet de la carbonatation atmosphérique car cette dernière se produit inévitablement à l'interface entre la structure et son environnement et donc peut jouer un rôle dans les échanges hydriques. Les courbes de rétention d'eau sont significativement modifiées par la carbonatation en lien avec les modifications microstructurales mais l'effet le plus spectaculaire a lieu sur la perméabilité. Il est apparu une compétition entre la baisse de porosité induite par la précipitation du carbonate de calcium (et entraînant la baisse de la perméabilité) et la fissuration induite par le retrait de carbonatation (lui-même induit par la décalcification des C-S-H et la polymérisation de la silice et entraînant l'augmentation de la perméabilité). Cette compétition met en exergue la grande influence de la composition du ciment et *in fine* le rapport de force entre la portlandite et les C-S-H dans le matériau hydraté. Ces résultats pourraient expliquer tout ou partie de la baisse de résistance à la carbonatation des ciments avec ajouts [191].

Chapitre II : La carbonatation atmosphérique

II-1. Introduction

La carbonatation désigne l'interaction entre le dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'atmosphère et les matériaux cimentaires. Plus précisément, elle correspond à la réaction chimique dans la solution porale entre les ions calcium et le CO_2 dissous. Elle conduit à la formation de carbonate de calcium ($CaCO_3$) et, de par l'équilibre solide-solution, à la dissolution des phases minérales contenant du calcium (principalement la portlandite et les C-S-H). Au-delà des modifications minéralogiques et microstructurales majeures induites, la carbonatation conduit à la baisse du pH de la solution porale et génère les conditions nécessaires à la corrosion active des armatures (corrosion généralisée). La carbonatation est un phénomène connu et étudié depuis longtemps (plusieurs dizaines d'années) : les mécanismes sont connus et la littérature regorge d'articles scientifiques présentant des résultats expérimentaux et des modèles, du plus simple au plus complexe, permettant de décrire la carbonatation et ses effets.

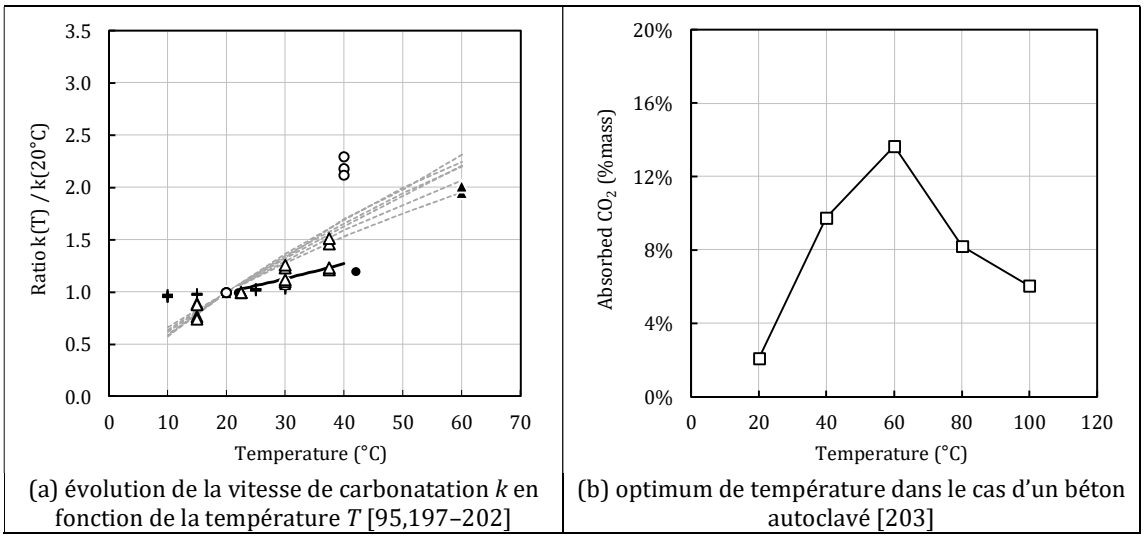
Cependant et malgré l'opulence d'études publiées sur le sujet, il reste des questions ouvertes qui sont abordées dans ce chapitre. A l'instar du chapitre précédent, l'effet de la température sur la carbonatation (du point de vue de la vitesse de carbonatation mais aussi des modifications minéralogiques) est présenté dans un premier temps. La « représentativité » des essais de carbonatation accélérée en laboratoire (par augmentation de la teneur en CO_2) par rapport à la carbonatation naturelle est ensuite discutée. Enfin, le chapitre se termine par la présentation du dispositif développé pour la réalisation des essais de carbonatation accélérée en laboratoire.

II-2. Influence de la température

L'effet de la température sur la carbonatation est difficile à évaluer de prime abord du fait de l'influence différenciée sur ses principaux mécanismes. Premièrement, la température modifie la solubilité des réactifs : plus la température augmente et plus les concentrations en calcium [192,193] et en CO_2 [194,195] diminuent dans la solution porale. Une augmentation de température réduit donc la probabilité de réaction entre les ions calcium et le CO_2. *A contrario*, le transport gazeux du CO_2 est thermo-activé [196] ce qui favorable l'augmentation de la vitesse de carbonatation. De plus, la température modifie la rétention d'eau dans (cf. la partie I-4. Influence de la température), ce qui peut impacter significativement le transport et la réactivité du matériau. Les résultats disponibles dans la littérature montrent globalement une augmentation de la vitesse de carbonatation avec la température (Figure 53-a) [95,197–202].

Les résultats de Liu et coll. [203] présentent toutefois un optimum de température dans le cas de la carbonatation de béton autoclavé – composé de tobermorite 14 Å - (Figure 53-b). L'existence d'une température optimale a aussi été mise en évidence dans le cadre des travaux de modélisation d'Ishida et coll. [204] qui prenaient en compte l'effet de la température sur le transport et la solubilité des réactifs. Des simulations numériques menées pour des températures comprises entre 10 et 50°C ont ainsi prévu une augmentation de la cinétique de carbonatation entre 10 et 30°C suivies par une baisse au-delà. Ce résultat est important car il montre que la

compétition entre la baisse de solubilité et la thermoactivation du transport peut entrainer la présence d'un optimum de température comme observé par Liu et coll. [203].



(a) évolution de la vitesse de carbonatation *k* en fonction de la température *T* [95,197–202]

(b) optimum de température dans le cas d'un béton autoclavé [203]

Figure 53 : influence de la température sur la carbonatation d'après la littérature

A priori, tous ces résultats peuvent apparaître contradictoires mais cela restait à confirmer car la grande majorité des résultats disponibles ont été obtenus pour des températures inférieures à 60°C (optimum de température obtenu par Liu et coll. [203]). Il s'agissait de plus de résultats provenant d'études différentes menées par des équipes différentes avec des protocoles expérimentaux différents. L'influence de la température sur la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires a donc été étudiée dans le cadre de la thèse de doctorat d'**Emeline Drouet** [73] et a été soutenue financièrement par l'Andra.

Quatre pâtes de ciment d'intérêt pour l'Andra ont été testées (Tableau 10). Seuls les résultats des pâtes de CEM I et CEM V/A sont présentés par la suite pour ne pas surcharger inutilement cette partie. Il faut noter que les résultats des deux autres pâtes (CEM II/A et mélange bas-pH T1) confirment les résultats du CEM I et du CEM V/A respectivement. Des cylindres de pâte (mature et saturée en eau) ont tout d'abord été équilibrés à différentes HR et à trois températures différentes (20, 50 et 80°C). Ces essais ont notamment permis de caractériser les isothermes de désorption des pâtes présentées dans la partie I-4.2. Transport d'eau. Une fois à l'équilibre, les cylindres ont été placés dans l'enceinte de carbonatation accélérée (voir la partie II-4. Apports méthodologiques) pour y être carbonatés pendant 7 jours dans les mêmes conditions environnementales avec un taux de CO_2 de 50%. Bien qu'imposé par la norme française XP P18-458 (2008), ce taux est trop élevé et est connu pour être trop agressif envers les matériaux cimentaires. Il permet en revanche d'augmenter significativement la vitesse de carbonatation et a notamment permis de réaliser tous les essais prévus dans le cadre de la durée de la thèse.

L'analyse par diffraction des rayons X (RDX) des échantillons après carbonatation a mis en évidence des mécanismes identiques à ceux décrits à température ambiante : dissolution des phases contenant du calcium et précipitation de carbonate de calcium. Elle a en revanche mis en évidence la présence quais-systématique des trois polymorphes de carbonate de calcium en proportions apparemment variables : calcite, aragonite et vatérite (Figure 54). Il faut noter que la calcite est le minéral thermodynamiquement stable [205] mais que les trois polymorphes de carbonate de calcium sont couramment observés au cours de la carbonatation des matériaux cimentaires [206–210].

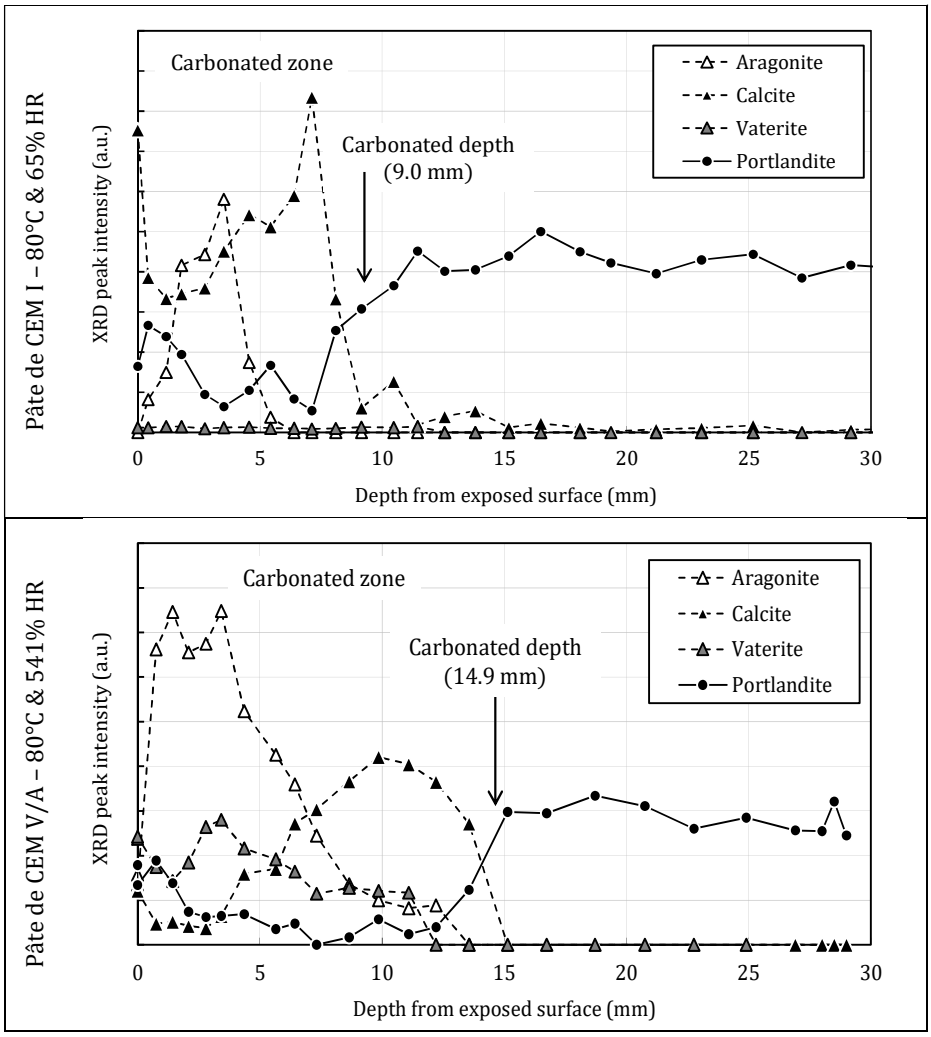


Figure 54 : intensité des pics majeurs des carbonates de calcium et de la portlandite après 7 jours de carbonatation accélérée à 50% CO_2

Dans le but de quantifier les trois polymorphes de carbonate de calcium, tous les diffractogrammes ont été post-traités de manière à estimer la proportion de vatérite et d'aragonite relativement au composé stable (la calcite). Pour on a utilisé la méthode RIR (Reference Intensity Ratio) étendue à l'ensemble de la zone carbonatée. L'approche utilisée n'est pas détaillée dans ce document, pour plus de détail on pourra se référer aux travaux de Chung [211,212] pour la méthode RIR et à [213] pour son extension à l'épaisseur carbonatée. L'idée de base de cette approche est que l'intensité des pics de diffraction est proportionnelle à la fraction massique du minéral considéré [214]. Ainsi, en comparant les intensités des pics principaux des trois polymorphes de carbonate de calcium, il est possible d'estimer l'abondance polymorphique. Cette dernière s'exprime sous la forme du rapport entre les masses du polymorphe considéré (aragonite ou vatérite) et la masse de calcite dans toute la zone carbonatée. Une valeur nulle indique l'absence du polymorphe considéré et une valeur égale à 1 indique que la masse du polymorphe est strictement égale à la masse de calcite. Ainsi, une valeur supérieure à 1 indique qu'il y a plus d'aragonite/vatérite que de calcite.

Les résultats sont présentés sur la Figure 55. Les valeurs du rapport sont globalement nulles à forte HR et augmentent lorsque l'HR diminue. Les résultats obtenus à 20°C sont légèrement discordants principalement du fait du très faible niveau de carbonatation obtenu après 7 jours

(Figure 56). Ces résultats indiquent que la calcite est le principal carbonate présent (voire le seul) à forte HR tandis que l'aragonite et dans une moindre mesure la vatérite dominent à faible HR. La présence des polymorphes a été considérée comme une conséquence de l'augmentation de température [215,216] mais aussi de la carbonatation des C-S-H et des sulfoaluminates [208,217–221] (voir aussi la partie II-3. « Représentativité » de la carbonatation accélérée). La transformation polymorphique (de l'aragonite/vatérite vers le minéral stable, la calcite) [215,222,223] a été inhibée à faible HR du fait du manque d'eau (le milieu réactionnel indispensable pour les réactions de dissolution/précipitation) dans les pores [224].

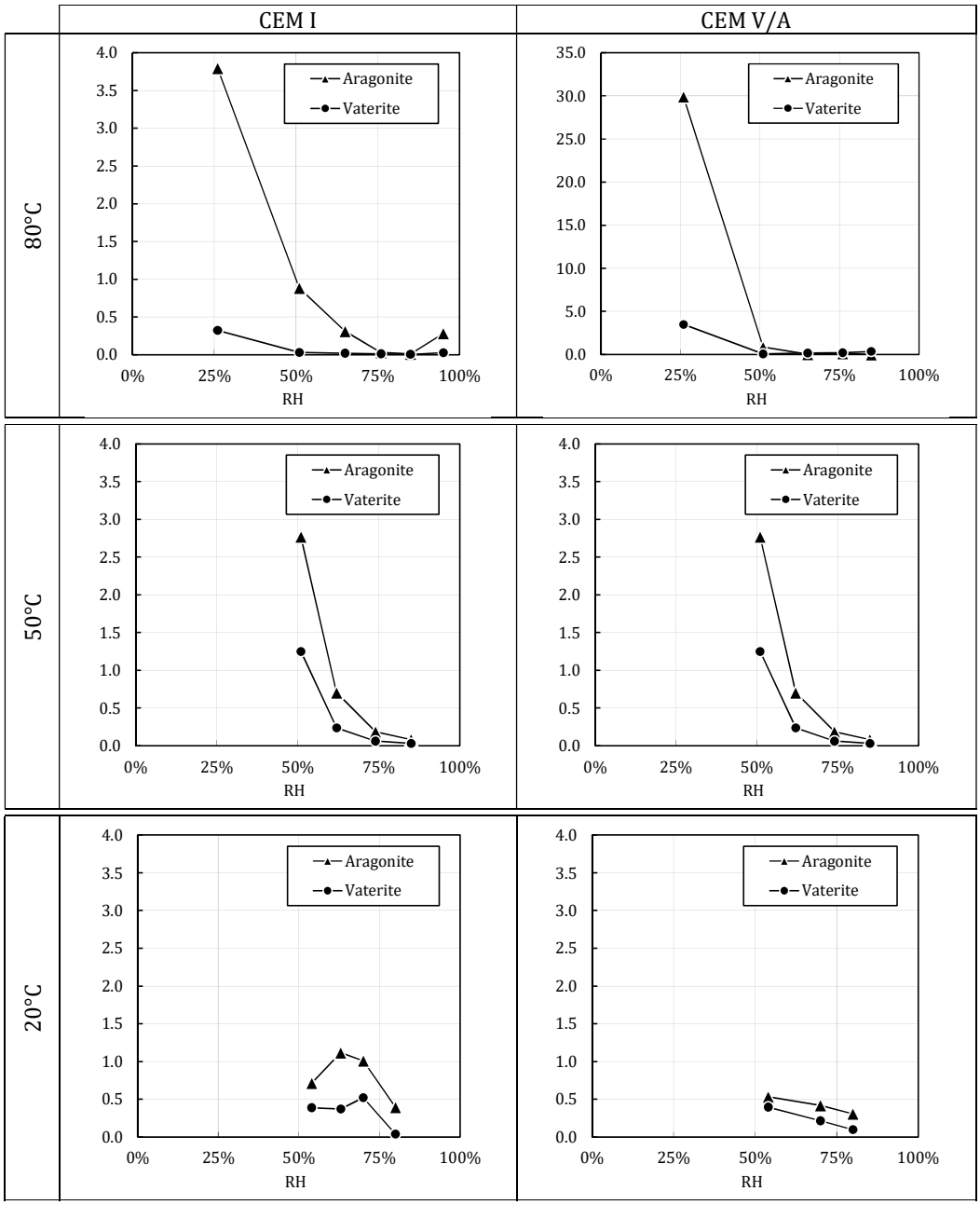
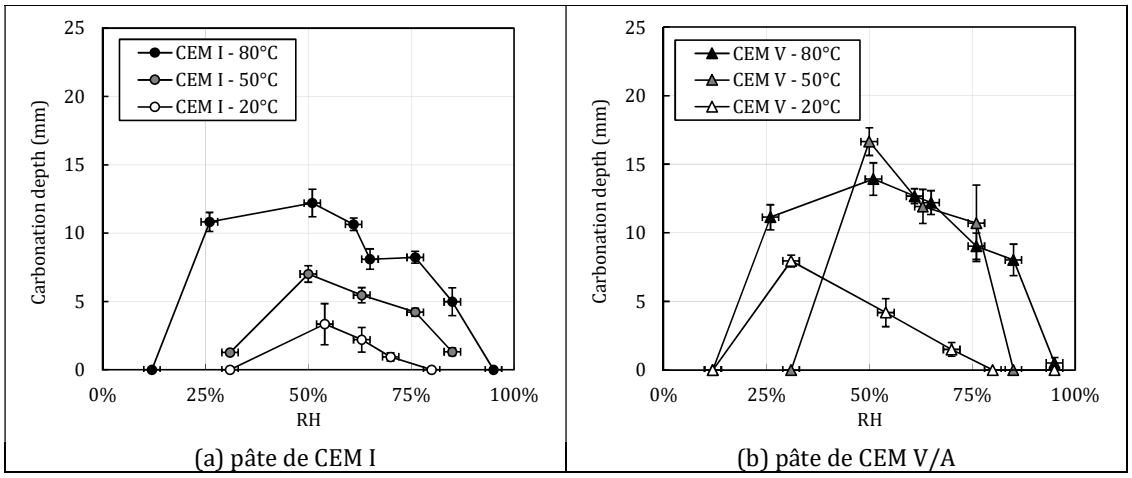


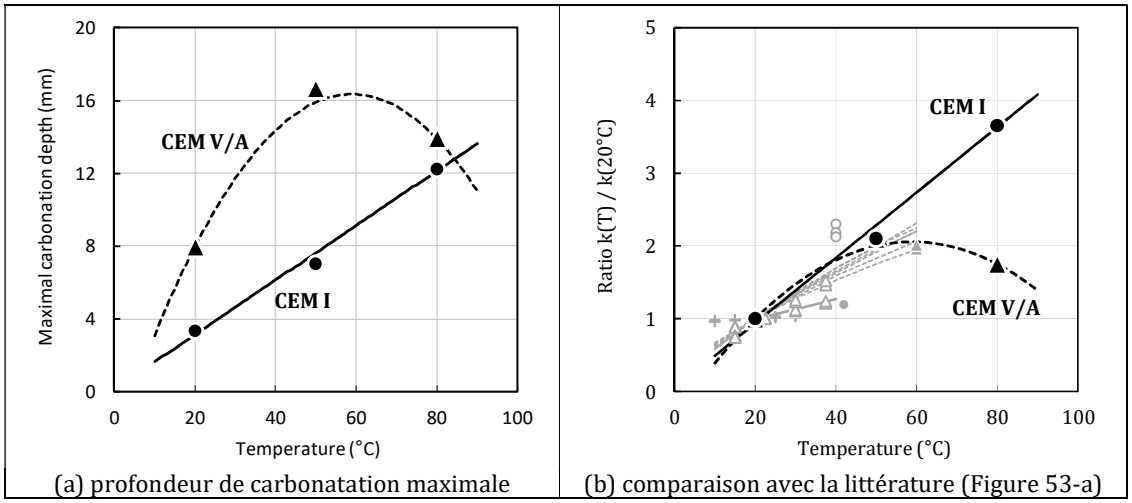
Figure 55 : abondance polymorphique du carbonate de calcium en fonction de la température et de l'HR. L'abondance polymorphique est décrite au moyen du rapport entre la masse du polymorphe et la masse de calcite dans la zone carbonatée.

Du point de vue de la vitesse de carbonatation, les résultats présentaient les courbes en cloche habituellement observées avec un maximum autour de 50% HR [95,113,225,226]. Il faut noter cependant que la pâte de CEM V/A présentait à 20°C un maximum pour une HR plus basse (35% environ) en lien avec un point d'amorçage de la condensation capillaire plus précoce (voir les isothermes à 20°C sur la Figure 20). La vitesse de carbonatation de la pâte de CEM V/A s'est révélée plus forte que celle du CEM I comme déjà décrit dans la littérature [101,227–230], et ce quelle que soit la température. Dans le cas de la pâte de CEM I, la température a eu un effet accélérant : augmentation de la vitesse de carbonatation avec la température (Figure 57-a). Dans le cas de la pâte de CEM V/A, la température a eu un effet globalement accélérant : la vitesse de carbonatation à 50°C et 80°C était supérieure à celle obtenue à 20°C. En revanche, la vitesse de carbonatation la plus importante a été obtenue à 50°C (et non pas 80°C). Ce dernier résultat est à rapprocher de ceux de Liu et coll. [203] et Ishida et coll. [204] et, sans meilleure explication, à relier à la compétition entre la thermoactivation du transport et la baisse de solubilité des réactifs. Il faut noter de plus que la différence de minéralogie entre les deux pâtes – notamment la quantité de portlandite et le rapport C/S des C-A-S-H [231–234] – a pu jouer un rôle. La comparaison des résultats avec les données de la littérature s'est avérée étonnamment bonne (Figure 56-b) pour les deux liants.



(a) pâte de CEM I (b) pâte de CEM V/A

Figure 56 : influence de la température et de l'HR sur la carbonatation des pâtes de ciment



(a) profondeur de carbonatation maximale (b) comparaison avec la littérature (Figure 53-a)

Figure 57 : influence de la température sur la carbonatation des pâtes de ciment

Bilan

Les résultats des essais de carbonatation ont permis de montrer que les mécanismes mis en jeu en température (jusqu'à 80°C) sont les mêmes qu'à température ambiante : dissolution des phases minérales contenant du calcium et précipitation de carbonate de calcium. La présence de polymorphes de carbonate de calcium (aragonite et dans une moindre mesure vatérite) a cependant été observée. Cette dernière est fort probablement une conséquence directe de l'augmentation de la température de l'essai mais aussi de la composition minéralogique des pâtes. La variation de l'abondance polymorphique en fonction de l'HR de l'essai (prédominance des polymorphes à faible HR et prédominance de la calcite à forte HR) a permis d'illustrer l'inhibition de la transformation polymorphique (aragonite/vatérite vers calcite) induite par le manque d'eau dans les pores (milieu réactionnel).

Du point de vue de la cinétique, la température présente un effet globalement thermo-activateur : la vitesse de carbonatation à 50°C et/ou 80°C est supérieure à celle obtenue à 20°C. En revanche, un comportement différencié a été observé en fonction du liant utilisé. Une augmentation de la vitesse de carbonatation a été observée pour la pâte de CEM I tandis que la pâte de CEM V/A présente un maximum à 50°C. Ce comportement a été attribué à la compétition entre la thermoactivation du transport et la baisse de solubilité sans avoir pu être vérifié. Il serait donc plus qu'intéressant d'effectuer de nouveaux essais pour confirmer ces résultats, les compléter et approfondir les mécanismes mis en jeu.

II-3. « Représentativité » de la carbonatation accélérée

En conditions naturelles, la carbonatation est un phénomène lent ; il faut généralement quelques dizaines d'années pour carbonater quelques centimètres [225,235–240]. Pour les études en laboratoire, la carbonatation est couramment accélérée en augmentant la concentration en CO_2 [95,241–246]. Différentes valeurs ont été et sont utilisées pour les essais accélérés jusqu'à 100% [247] même si aucune accélération significative n'a été observée au-delà de 20% [245,248]. Il faut noter de plus qu'il n'existe pas à ce jour de consensus international et que différentes valeurs sont imposées par les normes nationales [249]. La vitesse de carbonatation augmente avec la racine carrée de la concentration en CO_2 ; il est donc possible d'évaluer la vitesse de carbonatation naturelle sur la base d'essais accélérés en laboratoire [230,241,244,246,250,251]. Cependant, augmenter la concentration en CO_2 n'est pas anodin et des études ont démontré des problèmes de différences entre carbonatation naturelle et accélérée tant sur la minéralogie que sur la microstructure [210,217,248,252–255]. Il a ainsi été proposé de ne pas dépasser 3% [255]. Cette partie aborde donc la « représentativité » de la carbonatation accélérée vis-à-vis de la carbonatation naturelle.

II-3.1. La carbonatation comme précurseur de la corrosion

Dans un premier temps, la carbonatation a été envisagée uniquement comme précurseur de la corrosion des armatures. Dans ce cadre, on pourrait penser de prime abord que l'état de carbonatation est plus important que la manière utilisée pour l'atteindre et qu'il serait donc envisageable d'accélérer la phase préliminaire de carbonatation en augmentant la concentration en CO_2 jusqu'à 50% (valeur imposée par la norme NF P18-458). Ce point a été abordé dans le cadre de l'étude de l'influence de la fissuration sur la corrosion des armatures (thèse de doctorat de **Rita Maria GHANTOUS** [256,257], voir la partie III-2. Influence de la fissuration). Des prismes (7×7×28 cm renforcés par une armature HA6 placée au centre de la section) ont été fissurés par flexion trois-points puis carbonatés pour dépassiver l'armature au voisinage de la fissure. Deux concentrations de CO_2 ont été testées : 3% et 50%.

Le suivi de la profondeur de carbonatation (par projection de phénolphtaléine) sur les surfaces externes des prismes (Figure 58) a permis de mettre en évidence l'accélération liée à l'augmentation de la concentration en CO_2 de 3% à 50% (Figure 58-a). En parallèle, le suivi de la longueur de mortier carbonaté le long de l'interface acier-mortier de part et d'autre de la fissure (Figure 58) a fourni des informations précieuses. Dans le cas de la carbonatation à 3% CO_2, cette longueur augmentait logiquement avec le temps mais semblait se stabiliser autour de quelques dizaines de mm environ au-delà de 30 jours de carbonatation (Figure 58-b). Cette durée était donc nécessaire pour carbonater toute la zone d'interface endommagée par la fissuration. Au-delà de 30 jours, l'augmentation a été attribuée à la diffusion du CO_2 dans l'interface non-endommagée générant de la carbonatation supplémentaire. Dans le cas de la carbonatation à 50%, la longueur carbonatée le long de l'interface a augmenté beaucoup plus rapidement et surtout a atteint très rapidement la longueur totale non protégée de l'armature (25 cm). Ce comportement particulier a été expliqué par une agressivité accrue de la carbonatation à 50% CO_2 qui a propagé l'altération de la liaison acier-mortier au-delà de la zone initialement altérée par la fissuration, sur toute la longueur de l'éprouvette. La principale conséquence de la propagation de la carbonatation le long de l'armature est la dépassivation de l'acier conduisant à l'initiation de la corrosion sur une zone plus grande que celle altérée mécaniquement par la fissuration, comme déjà observé par Dang et coll. [258]. Ces résultats ont clairement confirmé la trop grande agressivité de la carbonatation accélérée à 50% CO_2 y compris dans le cas particulier de la corrosion pour lequel la carbonatation n'est qu'une condition nécessaire. Les résultats confirment de plus qu'il convient de plus de privilégier une concentration en CO_2 beaucoup plus faible, par exemple 3% par défaut.

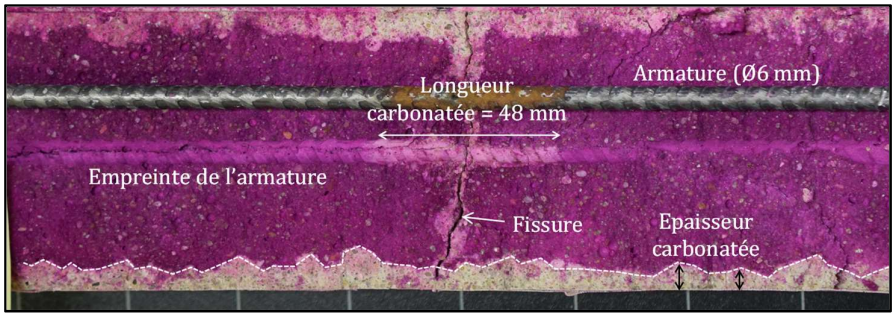


Figure 58 : suivi de carbonatation sur des prismes 7×7×28 cm armés et fissurés

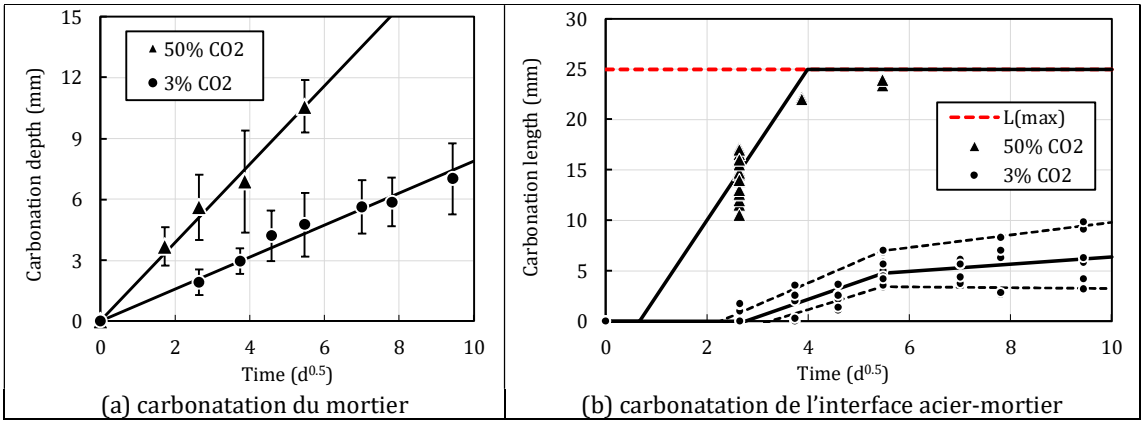


Figure 59 : influence de la concentration en CO_2 (3% et 50%) sur la vitesse de carbonatation d'un mortier à base de CEM I

II-3.2. La carbonatation à 3% CO_2

La pertinence d'un essai de carbonatation accélérée avec 3% de CO_2 a par la suite été étudiée dans le cadre de la thèse de doctorat de **Martin AUROY** [259]. L'idée de base a été de comparer les conséquences de la carbonatation naturelle et de la carbonatation accélérée à 3% CO_2. Deux approches complémentaires ont été menées : (1) étude des évolutions minéralogiques sur les principaux constituants de la pâte de ciment (C-S-H, portlandite et ettringite de synthèse) et (2) étude des évolutions minéralogiques et microstructurales sur des pâtes de ciment (CEM I et CEM V) [260].

Pour la première approche, la diffraction des rayons (DRX) a permis de mettre en évidence l'influence du minéral carbonaté sur le polymorphisme du carbonate de calcium. La carbonatation de la portlandite conduit principalement à la précipitation de calcite (Figure 60), l'ettringite à l'aragonite (Figure 61) et les C-S-H à la vatérite (Figure 62). Ceci est apparu vrai pour la carbonatation naturelle comme pour la carbonatation accélérée à 3%. Il n'a pas été possible de caractériser l'origine du polymorphisme mais elle pourrait être liée à des différences de sursaturation [215,216], pH [261], surface de nucléation [262] voire à la composition de la solution porale (presence de sulfate et/ou de silicate par exemple) [263,264].

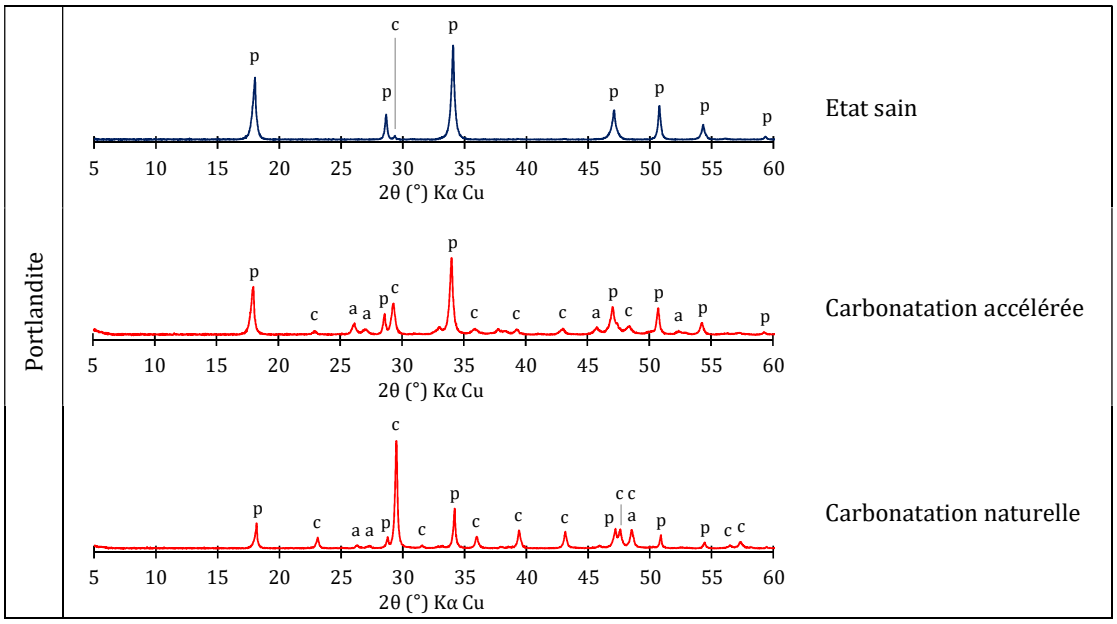


Figure 60 : comparaison de la carbonatation naturelle et accélérée de portlandite (DRX)

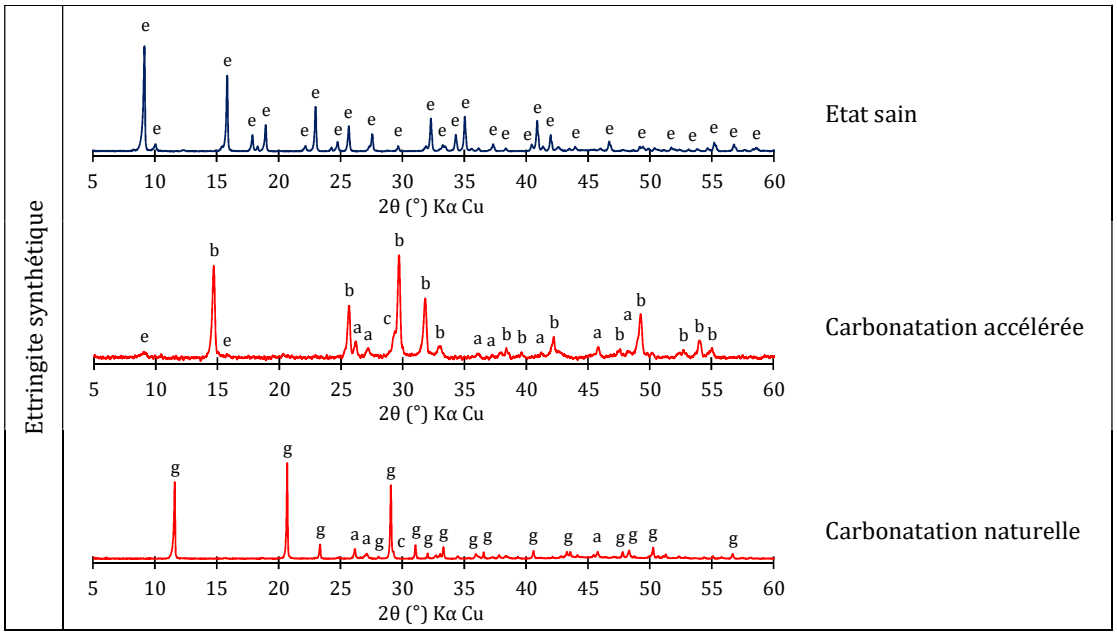


Figure 61 : comparaison de la carbonatation naturelle et accélérée d'ettringite synthétique (DRX)

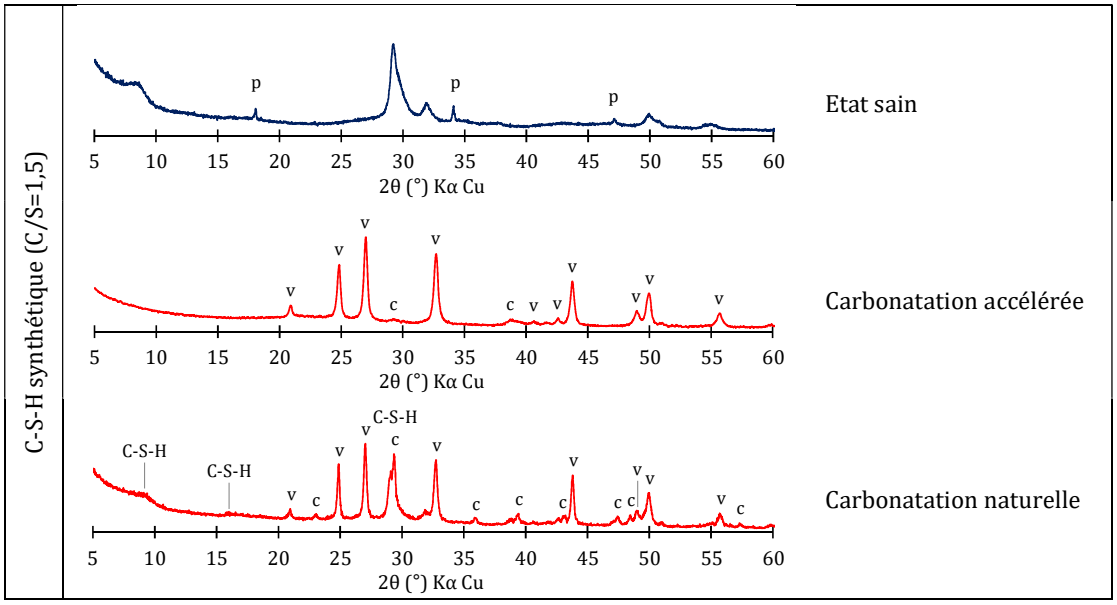


Figure 62 : comparaison de la carbonatation naturelle et accélérée d'un C-S-H synthétique de C/S=1,5 (DRX)

Les analyses minéralogiques ont été complétées avec des essais de résonnance magnétique nucléaire[13] (RMN ^{27}Al et ^{29}Si) sur les pâtes. Les résultats ont montré la décalcification quasi-totale des C-S-H (de l'ordre de 80% à 90%) pour former un produit siliceux amorphe : gel de silice, voire plus probablement un gel d'alumino-silicate (Figure 63).

[13] Essais réalisés dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (LSDRM, Thibault Charpentier et Mélanie Moskura) du CEA Saclay.

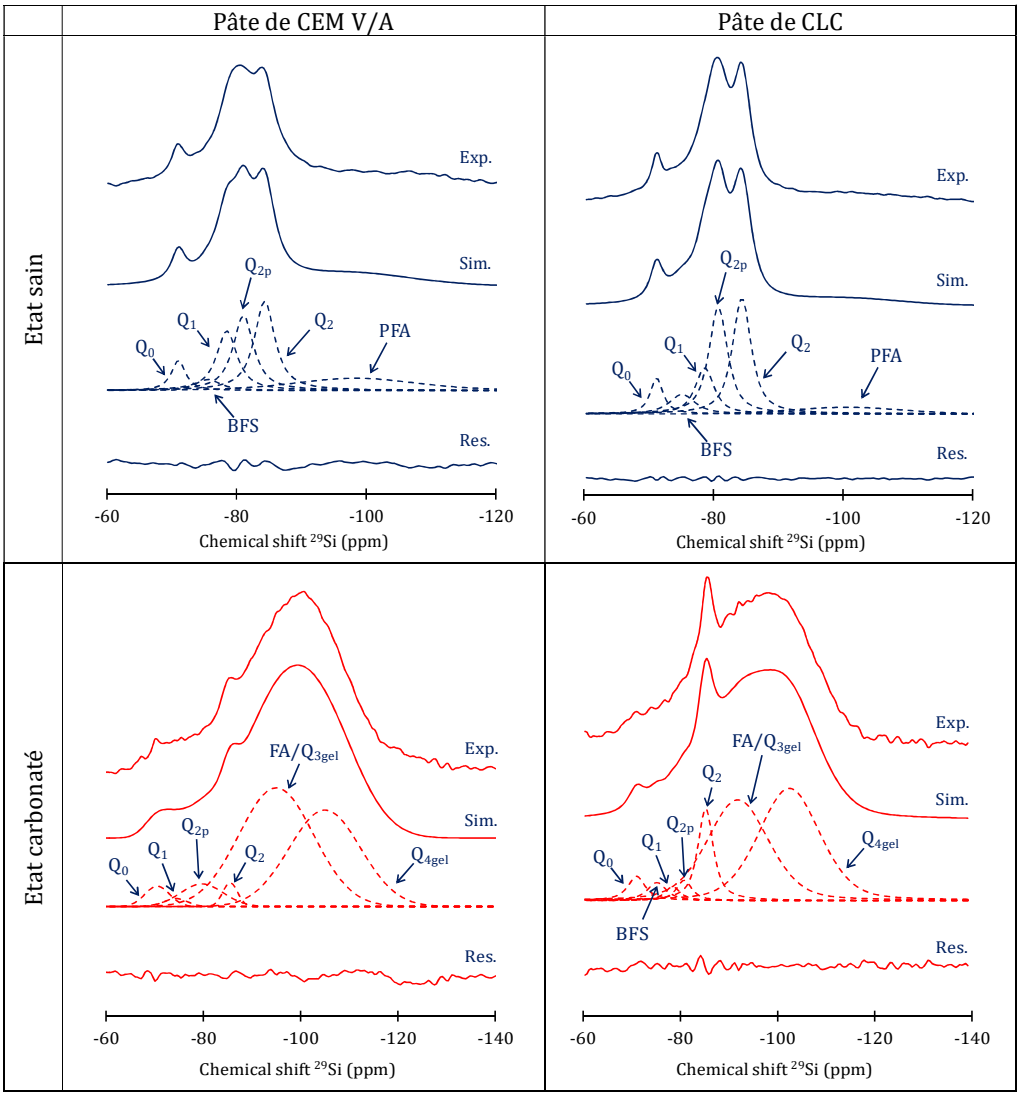


Figure 63 : comparaison de la carbonatation naturelle et accélérée de pâtes de ciment CLC et CEM V/A (RMN MAS ^{29}Si)

Du point de vue de la microstructure, la distribution des tailles de pores (caractérisée par porosimétrie par intrusion de mercure) est modifiée de manière globalement similaire pour les deux types de carbonatation : passage d'une distribution bimodale à l'état sain à une distribution monomodale autour de 10-20 nm de diamètre (Figure 64). Les résultats diffèrent quand même en intensité et position principalement parce que les distributions initiales sont différentes (ciment et rapport eau sur ciment différents). En accord avec la porosimétrie par intrusion de mercure, les isothermes de désorption des deux pâtes sont modifiées de façon très similaire (Figure 65), sauf pour les fortes HR probablement en lien avec la zone de prélèvement de la matière carbonatée : dans la partie supérieure de l'éprouvette dont les propriétés sont connues pour être moins bonnes que dans le reste du volume [265–268].

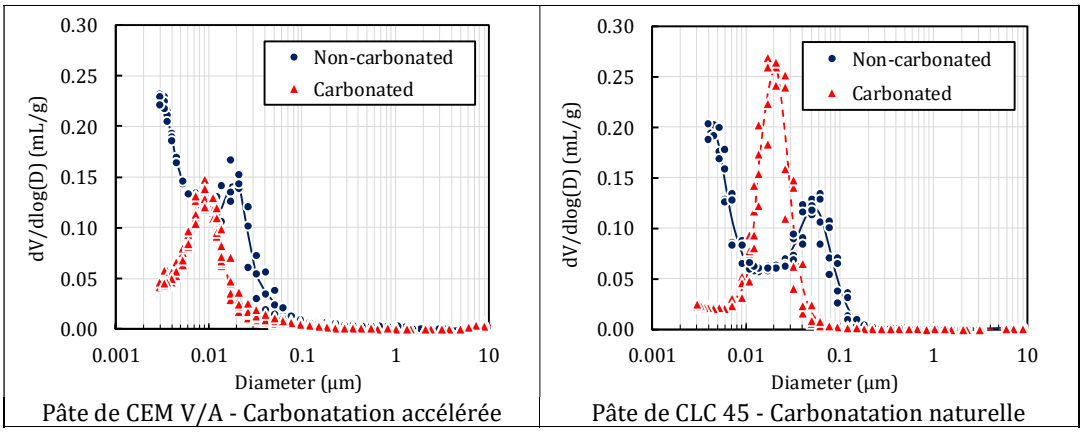


Figure 64 : distribution des tailles des pores de pâtes de CEM V/A et CLC après carbonatation naturelle et accélérée à 3% (porosimétrie par intrusion de mercure)

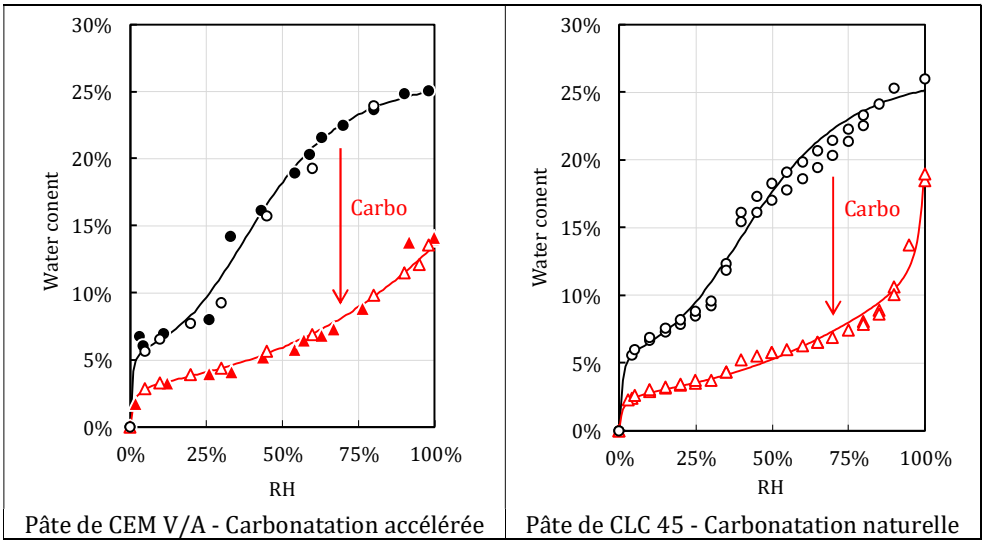


Figure 65 : isotherme de désorption des pâtes de CEM V/A et CLC 45 après carbonatation naturelle et accélérée à 3%

Enfin, la pâte de CLC carbonatée naturellement montre elle aussi un réseau de fissures (faïençage) dans la sa partie carbonatée qui présente de fortes similitudes (en matière d'ouverte des fissures et d'organisation spatiale) avec la pâte de CEM V/A carbonatée de manière accélérée (Figure 66). Ceci a montré sans équivoque que la fissuration est une composant intrinsèque de la carbonatation et pas un artefact induit par l'accélération. Ce dernier permet notamment de donner de la confiance dans les résultats présentés dans la partie I-5. Influence de la carbonatation.

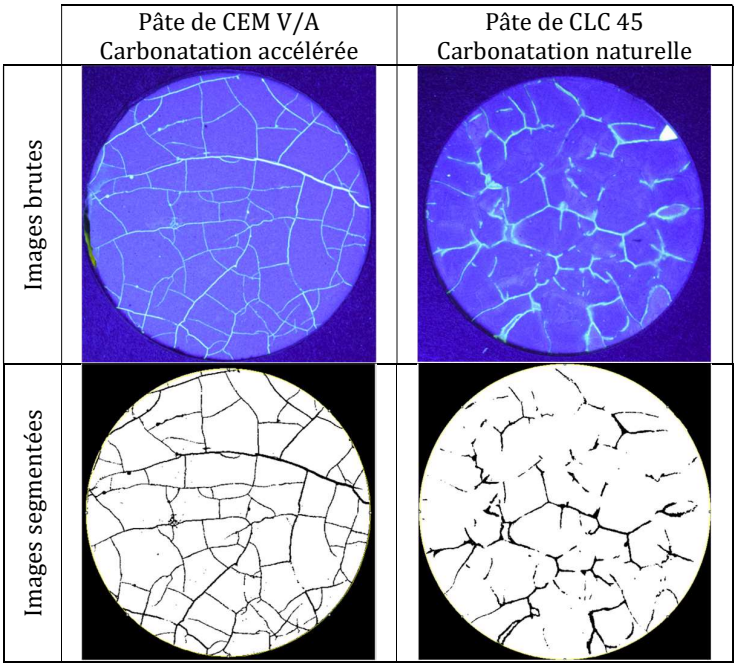


Figure 66 : état de fissuration des échantillons de pâtes de CEM V/A et CLC 45 après carbonatation naturelle et accélérée à 3%

Bilan

L'effet de l'accélération de la carbonatation par augmentation de la concentration à 3% CO_2 a été étudié en utilisant d'une part des pâtes de ciment et d'autre part leurs principales phases minérales (C-S-H, portlandite et ettringite). La comparaison des conséquences minéralogiques et microstructurales ont permis de montrer que la carbonatation accélérée à 3% CO_2 est globalement représentative de la carbonatation naturelle. De manière plus spécifique les résultats ont montré que :

- la présence de polymorphes de carbonate de calcium est induite par la nature des minéraux carbonatés. La carbonatation de la portlandite conduit à la précipitation de calcite (le carbonate thermodynamiquement stable) tandis que l'ettringite et les C-S-H conduisent à la formation d'aragonite et de vatérite respectivement.
- Pour les pâtes de ciment, la décalcification des C-S-H est presque totale dans les deux cas et conduit à la formation d'un produit alumino-silicaté amorphe de type gel. Du point de vue microstructural, les distributions des tailles de pores et les isothermes de désorption sont modifiées de manière par la carbonatation naturelle et accélérée. Il faut noter de plus dans les deux cas la présence d'une fissuration de type faïençage, induite par la décalcification des C-S-H et la polymérisation de la silice. La fissuration n'est donc pas une conséquence de l'accélération.

II-4. Apports méthodologiques

Les études sur la carbonatation ont débuté dans le cadre de la thèse de doctorat d'**Emeline DROUET** [73] avec la conception puis la mise en œuvre d'un dispositif permettant de réaliser des essais de carbonatation accélérée. L'objectif était de se mettre en capacité de réaliser des essais de carbonatation en laboratoire dans des conditions environnementales attendues dans les structures pour la gestion des déchets MAVL. La principale caractéristique de ces structures serait

la température de fonctionnement ; plus élevée que l'ambiante en raison de l'exothermie des déchets. Conventionnellement et pour couvrir de manière enveloppe le champ des possibles, l'intervalle de température à tester était compris entre 20°C et 80°C. Pour des valeurs de température aussi élevées, il est apparu indispensable d'utiliser une enceinte climatique commerciale (Vötsch) qui permet de définir un volume d'essai (340 L) au sein duquel les conditions environnementales sont régulées avec précision (Figure 67).

La régulation de la concentration en CO_2 dans l'enceinte climatique a quant à elle été effectuée à l'aide d'un système d'analyse et de régulation semi-commercial (Siemens) basé sur l'expérience acquise au CERIB[14]. Il se compose d'un analyseur CO_2 (mesure par absorption infrarouge) et d'un système de régulation de la concentration en CO_2 dans l'enceinte climatique (ensemble de pompes et d'électrovannes). Le dispositif est alimenté en CO_2 pur (pour la régulation et pour la calibration) et en air (pour la calibration). Dans la pratique, le mélange gazeux dans l'enceinte climatique est analysé en continu et, lorsque sa concentration devient inférieure à la consigne, du CO_2 est injecté jusqu'à atteindre la consigne. Le lien entre l'enceinte climatique est réalisé à l'aide de tubulures souples et de raccords Swagelok. Des vannes ont été ajoutées de manière à isoler chaque section du circuit de gaz pour localiser et solutionner facilement d'éventuelles fuites. Un pot de condensation par effet Peltier a été positionné entre l'enceinte climatique et le système de mesure et de régulation CO_2 de manière à réduire la quantité de vapeur d'eau dans le mélange gazeux envoyé dans la cellule de mesure pour éviter toute condensation qui pourrait endommager la cellule de mesure. Pour être complet, il faut signaler que des détecteurs (O_2 et CO_2) ont été installés au voisinage du dispositif pour des questions de sécurité des personnels : risques d'anoxie et toxicité du CO_2[15].

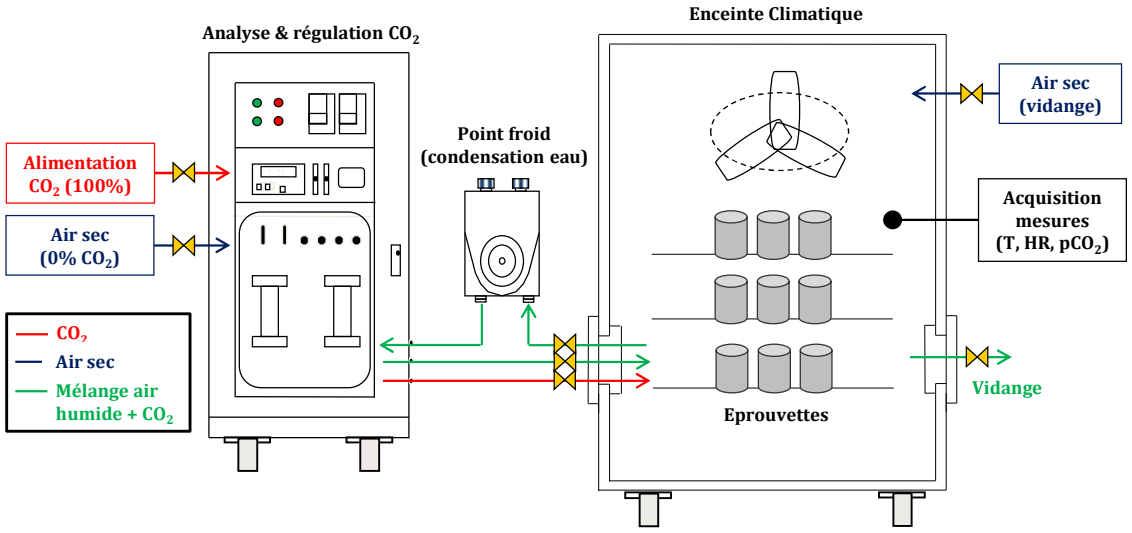


Figure 67 : schéma de principe du dispositif de carbonatation accélérée conçu et mis en œuvre dans le cadre de la thèse de doctorat d'Emeline Drouet [73]

Les capacités du dispositif sont illustrées sur la Figure 68 avec le suivi de température, HR et concentration en CO_2 lors d'un essai accéléré réalisé à 20°C, 70% HR et 50% CO_2. Le CO_2 est introduit 1 jour après le choix des consignes : la montée en concentration est très rapide vis-à-vis de la durée d'un essai. Ensuite, la concentration en CO_2 est maintenue avec un écart-type faible autour de la consigne. L'utilisation de l'enceinte climatique permet de réguler efficacement la température et l'HR malgré l'introduction d'une grande quantité de gaz sec. Il faut noter que la

[14] https://www.cerib.com/expertises/materiau-beton-constituants/
[15] http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_238

légère baisse de l'HR ainsi que l'augmentation de la variabilité de la mesure observées après 1 jour ne traduisent pas une difficulté de régulation de l'enceinte climatique. Elles sont liées à la modification de la permittivité diélectrique du mélange (air + 50% CO_2) qui influence la mesure d'HR par l'intermédiaire du capteur capacitif utilisé.

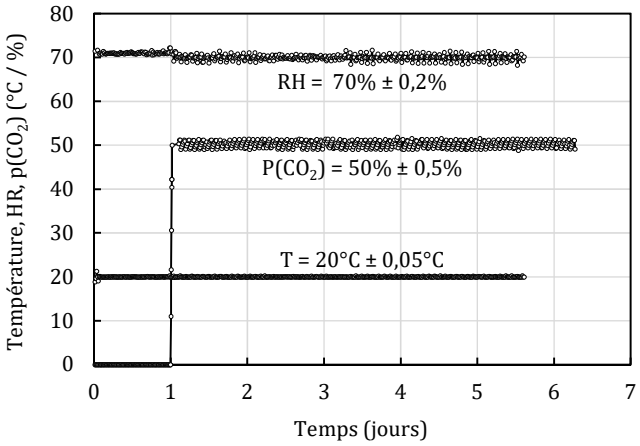


Figure 68 : maintien des consignes au cours d'un essai de carbonatation accélérée (50% CO_2)

Bilan

L'enceinte de carbonatation accélérée a été utilisée avec succès pour réaliser les essais en température de la thèse d'Emeline Drouet (voir la partie II-2. Influence de la température). Dans ce cadre, elle s'est révélée parfaitement adaptée aux essais de courte durée (7 jours) nécessitant un strict respect des consignes. Elle a de plus présenté une grande adaptabilité qui a permis d'enchaîner relativement facilement les essais de carbonatation pour différentes conditions environnementales (entre 20°C et 80°C et 12% et 90% HR) ainsi que pour différentes concentrations en CO_2 (voir la partie II-3. « Représentativité » de la carbonatation accélérée). L'enceinte de carbonatation est depuis lors utilisée de manière continue pour divers programmes de R&D ce qui prouve sa robustesse. Une deuxième enceinte de plus grand volume (600 L) a d'ailleurs été mise en service basée sur la même technologie/configuration. Malgré ces avantages, ces enceintes présentent un coût et un niveau de technicité importants et nécessitent une maintenance régulière. Le principal désavantage reste toutefois la difficulté de suivi de la carbonatation des échantillons placés dans l'enceinte de carbonatation accélérée. Il s'avère nécessaire d'ouvrir l'enceinte pour prélever des échantillons.

II-5. Conclusion

L'étude de la carbonatation atmosphérique des bétons a débuté par la mise en œuvre d'un dispositif permettant de réaliser des essais de carbonatation accélérée en température (jusqu'à 80°C). Bien que présentant un niveau de technicité un peu supérieur aux moyens habituels, ce dispositif ne présente pas de nouveauté particulière. Il a en revanche été utilisé pour réaliser nombre d'essais dont les résultats ont permis d'apporter quelques éléments nouveaux.

La première campagne expérimentale a porté sur l'effet de la température dans le cadre du stockage des déchets nucléaires. Les résultats montrent la thermoactivation de la carbonatation : la vitesse de carbonatation augmente quand la température augmente en lien avec la thermoactivation du transport. De manière assez inattendue, un comportement différencié a été

mis en évidence selon la nature du liant. Les ciments Portland testés voient leur vitesse de carbonatation augmenter linéairement avec la température entre 20 et 80°C tandis que les ciments composés présentent un optimum de vitesse autour de 50-60°C. Les différences minéralogiques - principalement la concentration en C-(A-)S-H et leur rapport C/S – semblent jouer un rôle. En parallèle, les résultats ont mis en évidence la présence systématique d'aragonite et de vatérite à côté de la calcite qui est le composé stable.

Des résultats ultérieurs acquis sur minéraux modèles (C-S-H, ettringite, portlandite) et sur pâtes de ciment carbonatées naturellement ont confirmé d'une part que la présence des polymorphes de $CaCO_3$ est une caractéristique intrinsèque de la carbonatation et qu'elle n'est pas induite par l'accélération et d'autre part qu'elle est (au moins en partie) reliée à la composition minéralogique du matériau carbonaté : la présence de vatérite peut être vue comme un traceur de la carbonatation des C-S-H comme l'aragonite pour l'ettringite. La persistance de ces polymorphes à plus ou moins long terme est due à l'inhibition des réactions de transformation polymorphique (aragonite/vatérite vers calcite) en raison de l'état de désaturation du réseau poreux qui ne permet pas la dissolution/précipitation des phases.

La seconde partie de ce chapitre a porté sur la « représentativité » des essais accélérés vis-à-vis de la carbonatation naturelle. Il en ressort principalement que les conséquences de la carbonatation accélérée à 3% CO_2 sont globalement similaires à celles de la carbonatation naturelle tant du point de vue de la minéralogie, de la microstructure mais aussi de la fissuration induite par la décalcification des C-S-H et la polymérisation des chaines de silice. Il ressort de plus que la carbonatation à 50% CO_2 – comme préconisée par la norme XP P18-458 actuellement en vigueur - est outrancièrement agressive et aggrave les conséquences de la carbonatation. Il est donc envisageable d'augmenter la concentration en CO_2 jusqu'à 50% pour bénéficier de l'accélération et comparer des bétons entre eux (dans le cadre d'un essai de performance par exemple). Il est en revanche inconcevable de recourir à ce type d'essais pour étudier les conséquences de la carbonatation : modifications microstructurales, propriétés de transport et même la corrosion induite par la carbonatation à cause de l'altération de la liaison acier-béton.

Chapitre III : La corrosion des armatures

III-1. Introduction

La corrosion des armatures est la problématique majeure de durabilité du patrimoine bâti en béton armé. Dans le domaine du génie civil, la corrosion des armatures est habituellement due au contact avec des ions chlorure (l'eau de mer principalement mais aussi les sels de déverglaçage) ou à la carbonatation du béton d'enrobage. Ce chapitre porte sur le second cas uniquement (corrosion par carbonatation du béton d'enrobage). Initialement, le pH élevé de la solution porale des bétons conduit à la passivation de l'acier. Le contact avec le CO_2 présent dans l'atmosphère, la carbonatation et la baisse de pH associée conduisent finalement à sa dépassivation et si les toutes les conditions sont réunies (présence d'eau et d'oxygène notamment) à la corrosion active du fer métallique. L'expansion de la couche de produits de corrosion à l'interface acier-béton génère des contraintes de traction et *in fine* à l'apparition de fissures dans le béton d'enrobage. Bien que non problématique du point de vue de la tenue structurale, la corrosion généralisée induite par la carbonatation pose des problèmes d'acceptation sociétale et *a fortiori* sur des structures nucléaires.

C'est dans ce contexte que se sont inscrites les études décrites dans ce chapitre. Dans un premier temps, les dispositifs conçus et utilisés pour contrôler la corrosion en laboratoire sont rapidement décrits. L'effet d'une fissuration préexistante sur l'initiation et la propagation de la corrosion des armatures est présenté. La dernière partie porte sur la cinétique de corrosion et plus particulièrement sur l'effet de la couche de produits de corrosion sur la vitesse de diffusion de l'oxygène gazeux puis sur l'effet des additions pouzzolaniques.

III-2. Apport aux méthodes

Pour étudier en laboratoire la corrosion des armatures induites par la carbonatation d'enrobage, il est nécessaire d'être en capacité de carbonater des échantillons et de contrôler la corrosion. Suite aux études sur la carbonatation, des dispositifs de carbonatation accélérée en laboratoire ont été mis en œuvre et sont disponibles. Pour la corrosion le choix a été fait de ne pas utiliser un courant imposé pour accélérer la corrosion [269–271] car cela peut entrainer des biais [272–276] mais plutôt de contrôler la corrosion à l'aide de cycles d'humidification-séchage. Les phases d'humidification permettent d'apporter l'eau nécessaire aux réactions chimiques et ainsi de déclencher la corrosion tandis que les phases de séchage permettent d'inhiber la corrosion. L'avancement de la corrosion est donc piloté par le nombre de cycles d'humidification-séchage.

Des dispositifs d'humidification-séchage ont été conçus dans le cadre de la thèse de **Rita Maria GHANTOUS** à partir d'un assemblage de profilés en aluminium supportant trois plateaux accueillant les éprouvettes à tester (Figure 69). Des systèmes d'arrosage ont été créés à l'aide de tubulures rigides et de micro-asperseurs associés à des dispositifs de collecte et d'évacuation de l'eau. L'alimentation en eau est pilotée par un automate programmable relié au réseau d'adduction d'eau. Trois dispositifs ont été mis en œuvre :

- Un premier dispositif de grande capacité au sein duquel de l'eau est projetée sur les échantillons pendant 30 minutes toutes les 72 heures (3 jours).
- Un deuxième dispositif similaire au premier mais de dimensions réduites avec une aspersion limitée à une durée de 3 minutes toutes les 72 heures.
- Ces dispositifs sont placés dans une salle climatisée qui permet de maintenir la température (20°C ± 1°C) mais aussi de limiter l'HR de l'air ambiant autour de 60% (mais sans régulation) pour favoriser le séchage au cours de la phase d'inhibition de la corrosion.
- Un troisième dispositif similaire mais placé dans une enceinte climatique permettant de réaliser des cycles d'humidification de 30 minutes toutes les 72 heures mais pour différents couples de température (entre 20°C et 90°C) et HR (entre 30% et 95%).

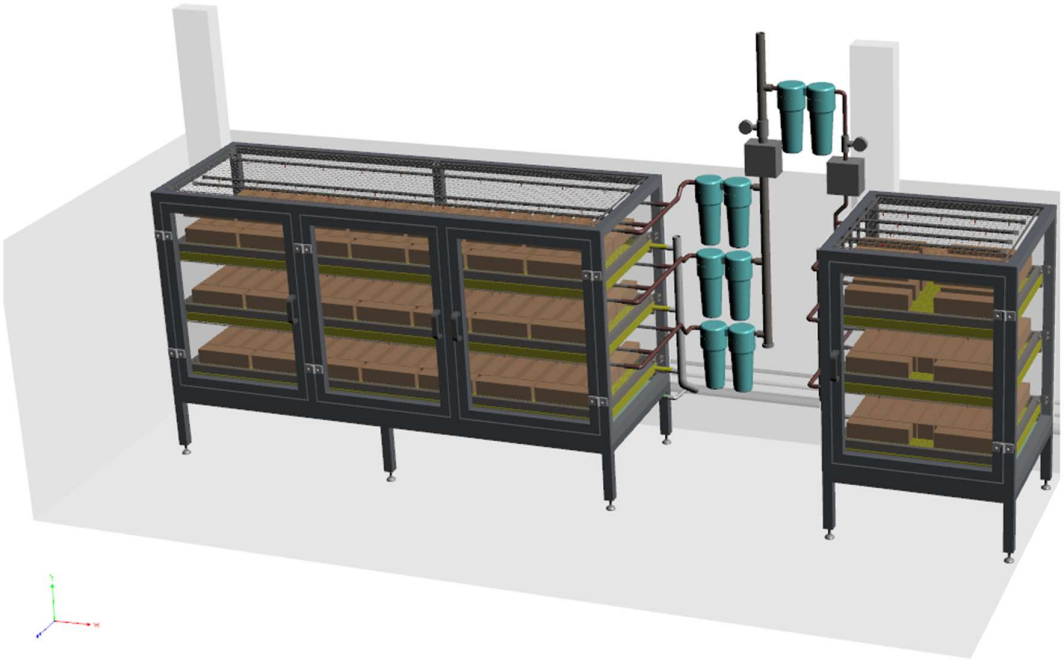


Figure 69 : schéma de principe des deux dispositifs de corrosion par cycles de pluie-séchage à température ambiante.

Il faut noter que le fonctionnement des trois dispositifs entraîne l'utilisation d'un grand volume d'eau (de l'ordre de 1000 L) qui peut potentiellement constituer un problème de sécurité. Il a donc été nécessaire d'installer des capteurs d'inondation pour détecter d'éventuelles fuites.

Ces dispositifs ont tout d'abord été utilisés dans le cadre de la thèse de **Rita Maria GHANTOUS** pour étudier l'influence de la fissuration sur l'initiation et la propagation de la corrosion dans les matériaux cimentaires carbonatés [256]. Ils ont ensuite été utilisés dans le cadre du post-doc de **Marijana SERDAR** pour étudier l'influence du liant sur la cinétique de corrosion [277]. Ils sont actuellement utilisés dans le cadre de la thèse de **Nassim TIMHADJELT** qui porte sur l'efficacité des produits de protection sur la corrosion des armatures.

III-2. Influence de la fissuration

L'influence de la fissuration sur l'initiation et la propagation de la corrosion a été étudiée dans le cadre de la thèse de **Rita Maria GHANTOUS** [256]. Plus spécifiquement, cette étude a été réalisée

dans le cadre d'une collaboration scientifique entre EDF/R&D et CEA dont un des objectifs est pour EDF de prioriser les opérations de maintenance des tours aéroréfrigérantes des centrales nucléaires. Certaines d'entre elles peuvent présenter des fissures et la question, de l'influence de ces fissures préexistantes sur la durabilité des tours - et notamment la corrosion des armatures - est posée. Les résultats de la littérature scientifique montrent que la présence de fissures facilite la pénétration des agents agressifs vers l'interface acier-béton et entraîne une initiation plus rapide de la corrosion [278–282]. En revanche, les résultats sont souvent contradictoires sur la phase de propagation [283]. Il faut garder à l'esprit que la présence des fissures n'affecte la pénétration des agents agressifs que sur une zone limitée autour de la fissure [284]. Des observations *in situ* confirment la localisation préférentielle de la corrosion dans les zones fissurées et l'absence de conséquences majeures pour les structures [285–287]. Il a été suggéré une diminution de la vitesse de corrosion à long-terme pour expliquer ce phénomène [287]. La grande majorité des études portent sur la corrosion induite par les chlorures et une incertitude subsiste concernant la corrosion induite par la carbonatation. Cette étude a donc eu pour objectif d'évaluer la vitesse de corrosion dans les bétons carbonatés et fissurés [288].

Des prismes 7×7×28 cm renforcés par une armature HA6 (placée au centre de la section) ont été préparés avec un mortier normalisé[16] à base de CEM I 52,5 et curés sous eau pendant 28 jours. Ils ont été fissurés à l'aide d'un essai de flexion 3 points instrumentée : l'ouverture de la fissure est mesurée avec un capteur de déplacement à mi-portée sur la fibre inférieure et l'effort maximal est ajusté pour que l'ouverture résiduelle (après déchargement) soit égale à l'ouverture recherchée (Figure 70). Trois valeurs différentes ont été testées : 100, 300 et 500 µm. Un effort important a été porté sur la caractérisation de la fissure mais les résultats ne sont pas présentés ici, pour plus de détails se reporter à Ghantous et coll. [289].

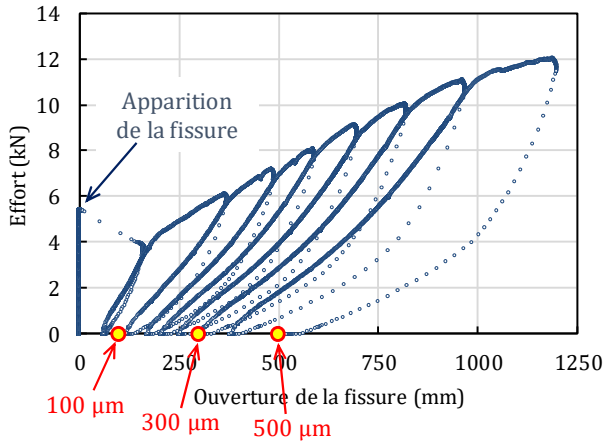


Figure 70 : fissuration des prismes renforcés à l'aide d'un essai de flexion 3 points et ajustement de l'ouverture résiduelle à l'aide de cycles de chargement-déchargement

Les prismes ont ensuite été placés dans l'enceinte de carbonatation accélérée (25°C, 55% HR et 3% CO_2, cf. partie II-3.1. La carbonatation comme précurseur de la corrosion) pour une durée de trente jours dans le but de carbonater le mortier au voisinage la fissure L'objectif était de limiter la carbonatation à la zone d'interface armature/mortier qui a été altérée mécaniquement par la fissuration. Dans la pratique, la longueur carbonatée (longueur totale, de part de la fissure) était de l'ordre de 30 à 60 mm selon les prismes et l'ouverture résiduelle de la fissure (Figure 71). Il

[16] D'après la norme NF EN 196-1, le mortier normalisé est obtenu en mélangeant une part (en masse) de ciment, une demi-part d'eau et trois parts de sable siliceux normalisé. Le rapport e/c du mortier est égal à 0,5.

faut noter de plus que la longueur carbonatée était plus grande sur la partie haute de l'interface (dans le sens du coulage) que la partie basse. Ceci s'explique par la présence accrue de défauts sous l'armature [290–292].

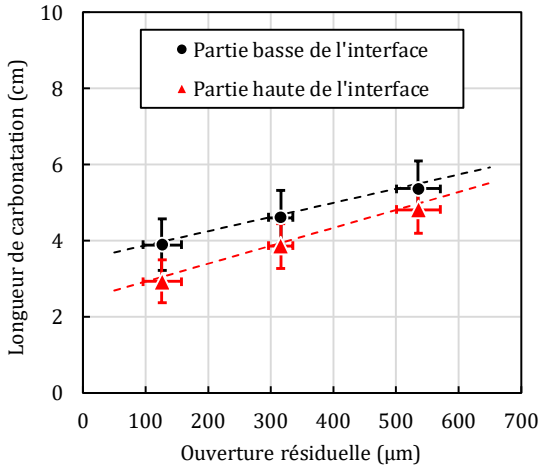


Figure 71 : augmentation de la longueur carbonatée (c'est-à-dire de la longueur d'altération de la liaison armature-mortier) en fonction de l'ouverture de la fissure (les barres d'erreur représentent l'écart-type). La mention « basse » et « haute » fait référence au sens de coulage du matériau.

La corrosion des armatures a été initiée et contrôlée au moyen de cycles d'humidification-séchage (voir la partie III-2. Apport aux méthodes) au rythme de 30 minutes de pluie tous les trois jours. L'état des armatures a été suivi par différentes techniques, la principale étant la gravimétrie (mesure de la masse de fer métallique consommé par la corrosion, cf. NF EN ISO 8407). La corrosion est initiée dès le début des cycles d'humidification-séchage, et la quantité des produits de corrosion augmente rapidement pour se stabiliser autour de 60 cycles environ (Figure 72). Comme attendu, la valeur au plateau dépend de l'ouverture de la fissure : la quantité de fer perdue augmente avec l'ouverture résiduelle de la fissure.

En parallèle à la quantification par gravimétrie, l'examen visuel des échantillons a permis de mesurer la longueur de la zone corrodée (voir la Figure 58, page 67). La comparaison de cette dernière avec la longueur de la zone carbonatée confirme que la corrosion s'initie rapidement après le début des cycles d'humidification-séchage et qu'elle se développe tout le long de l'interface carbonatée. Il est intéressant de remarquer que la longueur de la zone corrodée devient égale à la longueur carbonatée aux alentours de 60 cycles tout comme la masse de fer perdue. Cela indique qu'une fois que la corrosion s'est développée sur toute la surface possible, la corrosion voit sa cinétique baisser fortement. Ce dernier point a été confirmé en estimant la vitesse moyenne de corrosion en sur la base de la quantité de fer perdue (Figure 72) et de la surface de développée des armatures (mesurée par tomographie aux rayons X). Les résultats montrent que la vitesse de corrosion est élevée au moment de l'initiation mais qu'elle diminue rapidement et tend à s'annuler (Figure 73). Contrairement aux résultats bruts de gravimétrie, l'ouverture de la fissure n'a pas d'influence significative sur la vitesse de corrosion : plus précisément, la méthode de mesure (la gravimétrie) et la variabilité associée ne permettent pas de distinguer un éventuel effet de l'ouverture de la fissure. Cette différence entre la perte de masse et la vitesse moyenne de corrosion s'explique par la surface de corrosion qui dépend de l'ouverture de la fissure (Figure 71).

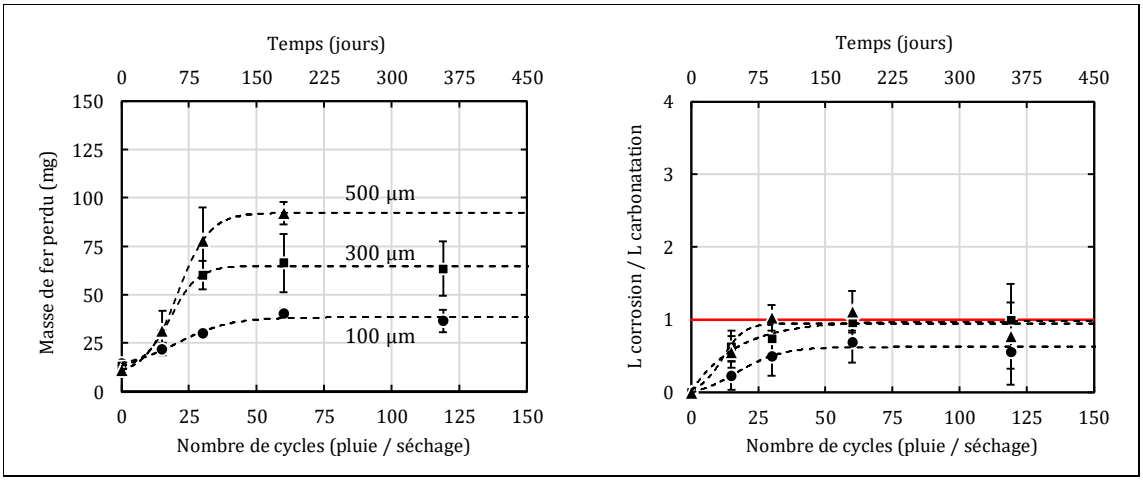


Figure 72 : suivi de la corrosion des armatures dans les prismes fissurés par gravimétrie (gauche) et examen visuel (droite)

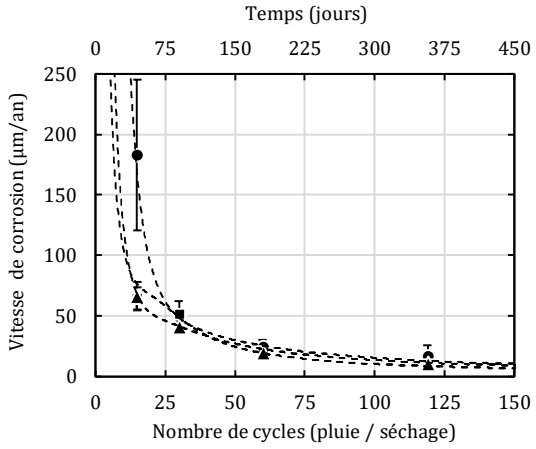


Figure 73 : vitesse moyenne de corrosion des armatures dans les primes fissurés

Enfin, quelques prismes ont été équipés d'électrodes permettant la mesure du potentiel de l'armature[17]. Les valeurs mesurées sont présentées sur la Figure 74 pour des prismes fissurés ainsi que pour une référence non fissurée. Il est intéressant de remarquer que la valeur du potentiel pour le prisme non fissuré reste inférieure à -100 mV tout au long de l'essai, ce qui indique la passivité. Pour les prismes fissurés, la valeur initiale du potentielle est elle aussi de l'ordre de -100 mV, en revanche la valeur chute dès le début des cycles d'humidification-séchage pour atteindre -300 mV environ aux alentours de 10 cycles. Ceci indique qu'une partie de l'armature est en corrosion active en cohérence avec les résultats précédents. La valeur du potentiel augmente ensuite plus ou moins rapidement selon l'ouverture pour revenir à plus long terme à la valeur initiale de -100 mV. Ce retour à la passivité est lui aussi cohérent avec la baisse significative de la vitesse de corrosion. Cette repassivation a été attribuée à la précipitation des

[17] Les électrodes ont été placées au voisinage des armatures et des fissures. La valeur mesurée dépend de la teneur en eau du mortier d'enrobage et correspond en fait à un potentiel mixte incluant les parties actives et passives des armatures. Cependant l'évolution des valeurs mesurées fournit suffisamment d'informations.

produits de corrosion qui tend à colmater la fissure et limite l'accessibilité de l'eau et de l'oxygène à l'armature.

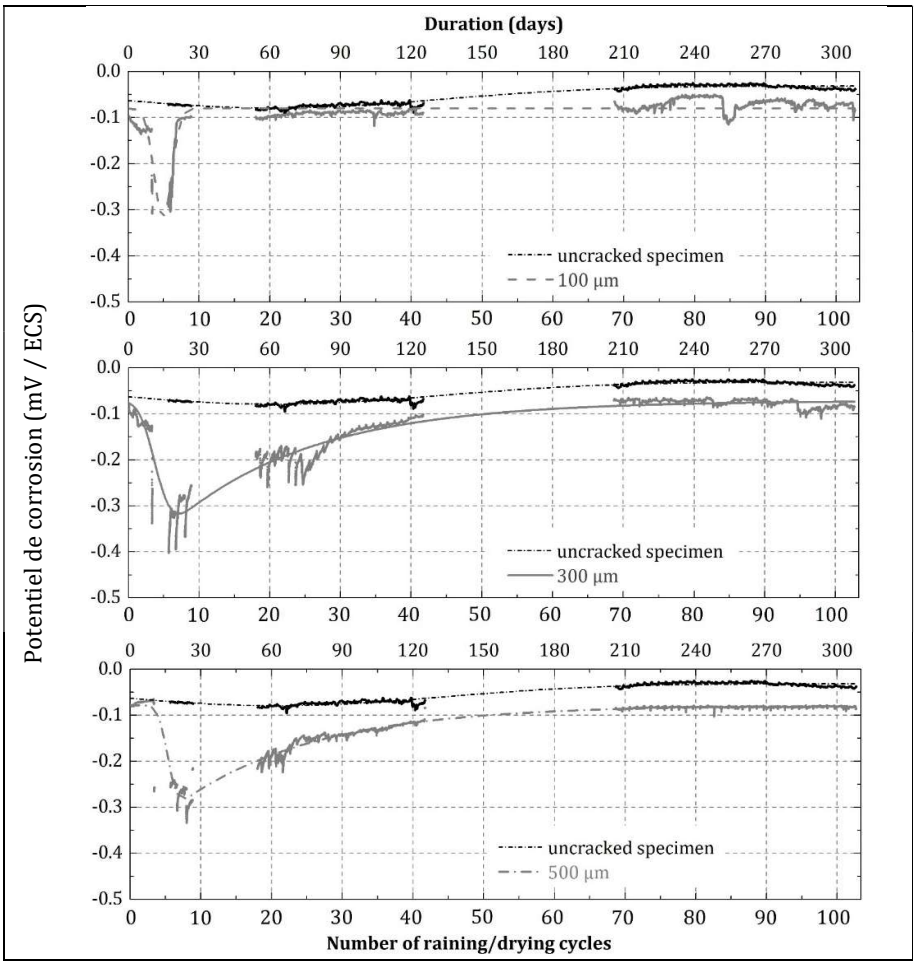


Figure 74 : suivi du potentiel des armatures

Bilan

La présence de fissures dans le béton d'enrobage permet la carbonatation prématurée du béton autour de l'armature et au voisinage de la fissure. Cela permet la dépassivation de l'acier et, si les conditions sont réunies, l'initiation de la corrosion. Les résultats montrent en revanche que la corrosion reste localisée dans un volume limité dans lequel l'interface acier-béton a été altérée par la fissuration. Lorsque la corrosion s'est développée sur toute la surface disponible (carbonatée), les produits de corrosion limitent l'accès de l'eau et de l'oxygène à l'armature et la vitesse de corrosion décroît significativement. L'acier tend à se repassiver. La précipitation des produits de corrosion reste toutefois limitée et n'est pas suffisante pour générer de nouvelles fissures qui pourraient aider à propager la corrosion. Il est donc nécessaire que le front de carbonatation atteigne l'armature (indépendamment de la présence des fissures susmentionnées) pour dépassiver et initier la corrosion. On retrouve ici le scénario nominal de corrosion induite par la carbonatation d'une structure non fissurée (approche classique de Tuutti).

Il faut garder à l'esprit que ces essais ont été réalisés avec des éprouvettes déchargées, ce qui n'est pas le cas des structures réelles. De plus, des variations du chargement peuvent ouvrir et refermer

des fissures (par exemple, le chargement induit par le vent dans le cas des tours aéroréfrigérantes).

III-3. Cinétique de corrosion

III-3.1. Diffusion gazeuse à travers la couche d'oxydes

La cinétique de corrosion des armatures est couramment supposée être pilotée par la diffusion de l'oxygène gazeux depuis l'environnement jusqu'à l'interface acier-béton [293–295] ce qui est vrai s'il y a suffisamment d'eau dans les pores [296]. Les propriétés diffusives du béton d'enrobage carbonaté s'avèrent donc importantes pour la corrosion des armatures (Figure 80). La contribution de la couche de produits de corrosion (CPC) est toujours négligée du fait de sa faible épaisseur (devant l'enrobage en béton). Cependant, pour des temps de corrosion longs ou pour des systèmes présentant une forte vitesse de corrosion, la CPC pourrait jouer un rôle dans la diffusion de l'oxygène et donc sur la vitesse de corrosion. L'objectif de cette étude est de caractériser les propriétés de la CPC et ainsi évaluer l'influence sur la diffusion de l'oxygène. Des CPC ont été prélevées sur une agrafe provenant de l'église Saint-Sulpice de Paris[18]. L'intérêt de cette agrafe était que la CPC était épaisse et a permis de prélever des échantillons jusqu'à 10 mm d'épaisseur. Il a de plus été prouvé qu'elle était très similaire aux CPC observées dans les matériaux cimentaires [297]. Des échantillons de CPC ont donc été testés pour obtenir des informations sur la minéralogie, la microstructure et la diffusion gazeuse.

La DRX quantitative (analyse Rietveld) a permis de montrer que la CPC était composée d'une matrice de goethite (environ 70% en masse) dans laquelle se trouvait de la lépidocrocite (8%), de la maghémite (10%) et de magnétite (8%) ainsi qu'un peu d'akaganéite (4%) confirmant ainsi la bonne correspondance avec les CPC observées dans les matériaux cimentaires. Des essais de diffusion de l'oxygène (Figure 75) ont permis de montrer que la CPC était peu diffusive (environ 10^{-8} m^2/s) et que cette valeur était globalement constante en fonction de l'HR ; une baisse significative (2 à 3 ordres de grandeur) est néanmoins observable à forte HR (au-delà de 95%). Ce dernier point s'explique par la très forte désaturation du réseau poreux de la CPC observée entre 100% et 95% HR (Figure 76). Cette forte chute a quant à elle été reliée à la présence de pores de grand diamètre (qui se vidangent à forte HR) ; présence confirmée par la porosimétrie par intrusion de mercure (Figure 77). Le volume de ces macropores a été évaluée (par comparaison entre la porosimétrie à l'eau et au mercure) entre 7% et 13% du volume total en fonction de l'échantillon considéré.

La porosimétrie par intrusion de mercure fait aussi apparaître clairement la présence de pores sur toute la gamme de rayons testés (jusqu'à 1,5 nm). L'utilisation de la porosimétrie par adsorption d'eau[19] (utilisant l'isotherme de désorption de la Figure 76) a permis de préciser que les pores les plus fins sont centrés autour 10-15 Å (Figure 78) [298,299]. De la même manière que pour les macropores, le volume des pores les plus fins a été évalué à 4-6% du volume total de l'échantillon. Dans la pratique, ces pores restent constamment saturés en eau, ce qui fournit le milieu réactionnel pour les réactions d'oxydo-réduction.

[18] L'église Saint-Sulpice a été construite au XVIII^{e} siècle et incorporait notamment des renforts en acier noyés dans un mortier à base de chaux. Durant des opérations de maintenance et réparation entreprises 250 ans plus tard, certains renforts ont été retirés. Une de ces agrafes corrodées a été fournie par Delphine NEFF et Philippe DILLMANN du Laboratoire Archéomatériaux et Prédiction de l'Altération (LAPA) du CNRS/CEA Saclay.

[19] Le modèle décrit classiquement le réseau poreux comme un assemblage de pores cylindriques indépendants les uns des autres au sein duquel, l'eau s'adsorbe en une couche mono-moléculaire puis condense en fonction du rayon de Kelvin. Pour plus de précisions, se reporter à [300].

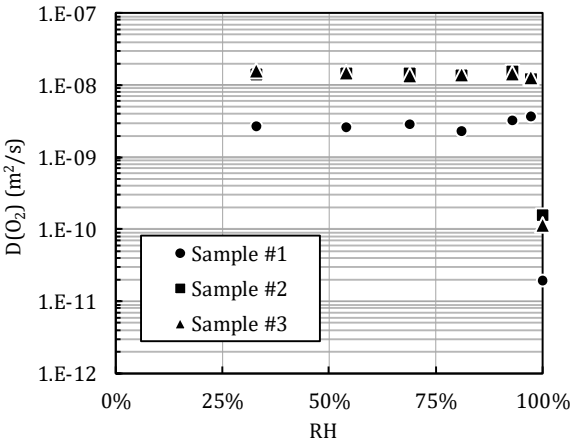


Figure 75 : coefficient de diffusion de l'oxygène à travers la CPC en fonction de l'HR à l'équilibre (essais menés à température ambiante)

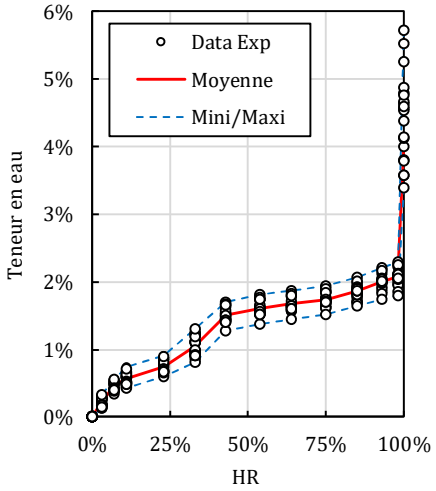


Figure 76 : isotherme de désorption de la CPC

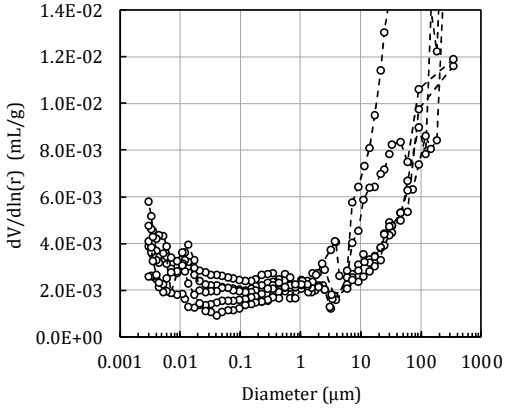


Figure 77 : distribution des diamètres d'entrée des pores obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure

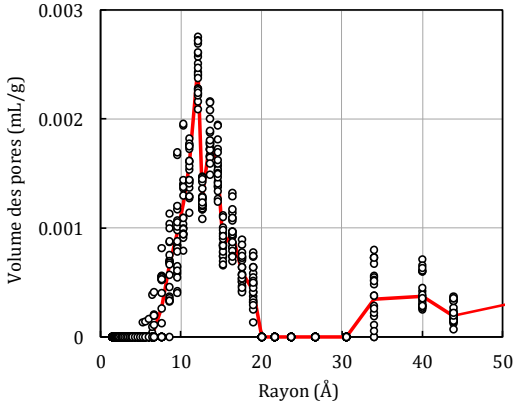


Figure 78 : distribution des tailles des pores (supposés cylindriques) obtenus par porosimétrie par adsorption [300]

De prime abord, la présence des pores de grand diamètre peut apparaître comme incompatible avec les valeurs du coefficient de diffusion gazeuse (de l'ordre de 10^{-8} m^2/s), cependant l'examen des résultats de tomographie aux rayons X[20] montre que les macropores détectés par porosimétrie par intrusion de mercure sont organisés en plans parallèles et orthogonaux à la direction de croissance de la CPC et donc au sens de diffusion de l'oxygène (Figure 79). Cette configuration spécifique fournit déjà un premier élément pour expliquer la faible valeur du coefficient de diffusion de la CPC. Pour aller plus loin, des expériences virtuelles d'inondation utilisant les microstructures reconstruites ont montré que ces macropores n'étaient pas interconnectés (Figure 79). Chaque plan de macropores est ainsi relié aux autres par la porosité plus fine non détectée par tomographie aux rayons X (Figure 77 et Figure 78).

[20] Essais effectués dans le cadre d'une collaboration avec Dietmar Meinel de la division 8.5 du BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung, https://www.bam.de/Navigation/EN).

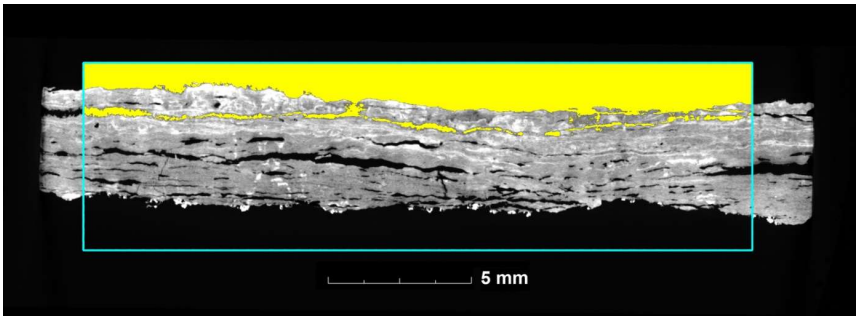


Figure 79 : inondation virtuelle d'un échantillon de CPC. Un fluide (en jaune sur la figure) est mis en contact avec un côté de la CPC et se propage dans la porosité connectée. Dans cet exemple, le fluide n'envahit que le premier plan de macropores.

Dans le but d'évaluer l'influence de la CPC sur la cinétique de corrosion de l'acier, la baisse du flux de l'oxygène gazeux (O_2) a été évaluée sur la base d'une approche simple basée sur les travaux de Huet et coll. [294]. L'O_2 présent dans l'atmosphère doit traverser le béton d'enrobage carbonaté puis la CPC pour atteindre l'acier (Figure 80).

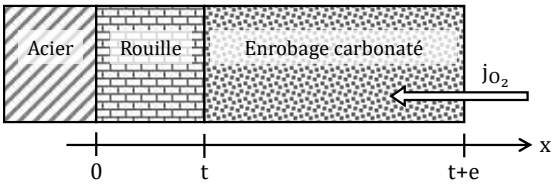


Figure 80 : diffusion de l'oxygène depuis l'atmosphère vers l'acier, d'après Huet et coll. [294]

En supposant le régime permanent, le flux d'oxygène j_{O_2} peut s'écrire simplement sous la forme suivante :

$$j_{O_2} = \frac{\left(\frac{c_{ext}}{e}\right)}{\frac{1}{D_e} + \left(\frac{t}{e}\right)\frac{1}{D_r}} \tag{36}$$

avec c_{ext} la concentration en oxygène dans l'atmosphère
e et t les épaisseurs de l'enrobage de béton et de la couche de rouille (m)
D_e et D_r les valeurs du coefficient de diffusion du béton d'enrobage carbonaté et de la couche de rouille (m^2/s)

Il est alors facile d'évaluer l'influence de la CPC sur le flux d'O_2 en calculant le ratio suivant :

$$R(t) = \frac{\text{flux avec la CPC}}{\text{flux sans la CPC}} = \frac{j_{O_2}(t)}{j_{O_2}(0)} = \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{e}\right)\frac{D_e}{D_r}} \tag{37}$$

Deux cas virtuels ont été considérés :

- Cas 1 : vieux béton de mauvaise qualité (« old concrete ») donc très diffusif avec un faible enrobage (e = 20 mm)
- Cas 2 : béton moderne (« modern concrete »), peu diffusif avec un enrobage plus important (e = 40 mm)

Le coefficient de diffusion (D_r) de l'O_2 à travers la CPC a été supposé constant et égal à 10^{-8} m²/s et ce quelle que soit l'HR (Figure 75). Le coefficient de diffusion des deux bétons d'enrobage (D_e) a quant à lui été estimé à l'aide de l'équation proposée par Papadakis et coll. [301] sur la base de résultats expérimentaux :

$$D_e(O_2) = 1{,}92 \times 10^{-6} \emptyset_p^{1,8} (1-h)^{2,2} \quad (38)$$

avec $\emptyset_p$ la porosité de la pâte carbonatée
h la valeur de l'humidité relative

La valeur de la porosité de la pâte carbonatée $\emptyset_p$ a été fixée à 8% et 28% pour les deux bétons, ce qui a permis d'obtenir une différence d'un ordre de grandeur sur la valeur du coefficient de diffusion (Figure 81). La Figure 82 présente l'évolution du ratio $R(t)$ en fonction de l'HR à l'équilibre. La présence de la CPC n'a pas d'influence significative sur le transport d'O_2 dans le cas 2 (béton carbonaté peu diffusif et fort enrobage), ce qui est logique vu le rapport de force entre les épaisseurs et les coefficients de diffusion du béton et de la CPC. Dans le cas 1 (béton carbonaté diffusif et faible enrobage), la réduction du flux peut atteindre plusieurs dizaines de % à faible HR et pour des CPC épaisses (t/e = 2% correspond à une CPC de 400 µm).

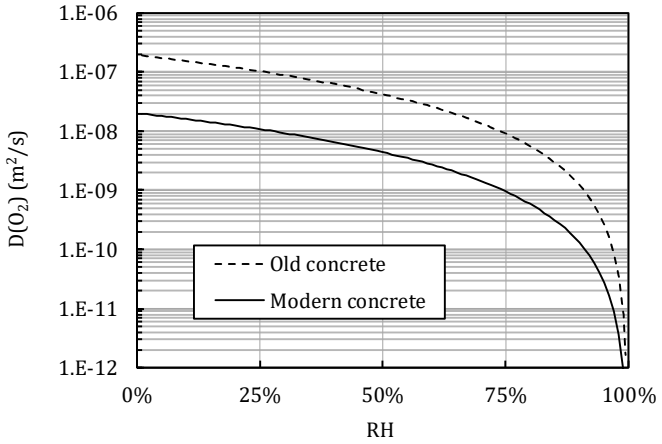


Figure 81 : coefficient de diffusion de l'O_2 (D_e) à travers les deux bétons d'enrobage carbonatés

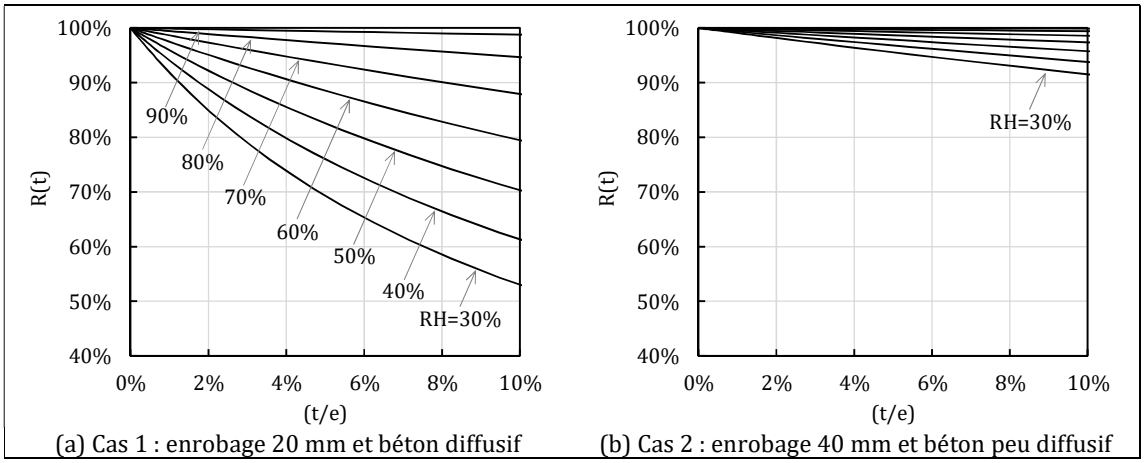


Figure 82 : influence de la CPC sur le flux d'O_2

Bilan

L'utilisation d'une CPC ancienne prélevée sur une agrafe corrodée de l'église Saint-Sulpice de Paris a permis d'obtenir des échantillons de grande épaisseur (jusqu'à 10 mm) et ainsi de caractériser la porosité et le coefficient de diffusion de la CPC. Il s'avère que la CPC est peu diffusive (environ 10^{-8} m^2/s pour O_2 gazeux) malgré une porosité élevée et la présence de pores de grands diamètres. La configuration spatiale des grands pores ainsi que la présence de pores de petit diamètre interconnectant les grands pores expliquent la faible valeur du coefficient de diffusion.

En supposant que la corrosion des armatures (par carbonatation du béton d'enrobage) est pilotée par la diffusion de l'O_2 gazeux, l'impact de la CPC a pu être évalué. Il s'avère que la présence de la CPC peut réduire significativement le flux d'O_2 arrivant à l'armature dans le cas d'un béton d'enrobage très diffusif et de faible épaisseur avec une CPC épaisse et à faible HR. Dans la pratique et pour des structures récentes ou à construire, il est peu probable que la CPC ait une influence significative sur la cinétique de corrosion des armatures à moins d'utiliser des ciments très fortement substitués pour lesquels la carbonatation entraîne une très forte augmentation du coefficient de diffusion gazeuse [191].

III-3.2. Influence des additions minérales

L'incorporation d'additions minérales dans le ciment est considérée comme un des moyens privilégiés pour réduire l'empreinte carbone de la filière cimentière. L'utilisation d'additions pouzzolaniques permet en outre d'affiner le réseau poreux (en lien avec les C-S-H néoformés) et ainsi réduire les propriétés de transport des bétons [302–304]. Cela est généralement considéré comme bénéfique du point de vue de la durabilité. Par exemple dans le cas des bétons exposés aux chlorures, la baisse du coefficient de diffusion du béton et l'augmentation de sa résistivité améliorent de manière évidente la résistance à la corrosion des armatures [305,306]. Dans le cas de la corrosion induite par la carbonatation, la situation est sensiblement différente puisque le matériau d'enrobage voit ses propriétés modifiées par la carbonatation (voir le chapitre II). Or des résultats ont montré que les additions pouzzolaniques peuvent augmenter significativement les propriétés de transport après carbonatation [168,191]. Cette partie, effectuée dans le cadre de la mobilité internationale de **Marijana Serdar** [277], a eu pour objectif de comparer la carbonatation-corrosion de matériaux cimentaires avec et sans additions minérales.

Pour cela, nous avons utilisé des mortiers utilisant des liants différents (Tableau 18) :

- un liant à bas-pH basé sur un mélange de CEM III et de nanosilice semblable au LAC étudié par Lothenbach et coll. [307] ;
- un liant à bas-pH semblable au mélange ternaire T1 déjà évoqué précédemment [74] ;
- un ciment Portland (CEM I) utilisé comme référence.

Tableau 18 : composition des mortiers étudiés (kg/m^3)

Matériaux	CEM I	LAC	T1
CEM I 52,5	450	-	180
CEM III/A 42,5	-	450	-
Cendre volante	-	-	135
Fumée de silice	-	-	135
Nano-silice	-	45	-
Sable calcaire 0/4mm	1350	1350	1350
Eau	225	255	225
Superplastifiant	-	4,5	4,5

Les deux liants à bas-pH ont été choisis de manière évidente pour leur intérêt potentiel dans le cadre de la gestion des déchets MAVL, mais aussi car ils représentent les liants avec ajouts. Le taux de substitution est certes beaucoup plus élevé que ce qui est pratiqué habituellement mais cela présente l'avantage de démultiplier les conséquences induites par la présence des additions et de rendre encore plus évidente les conclusions. Il faut noter de plus que les deux mortiers bas-pH LAC et T1 ne présentent pas de portlandite mais sont différents en matière de pH de la solution porale : le pH du LAC devrait se situer entre 12,2 et 12,5 [307] tandis que celui du T1 devrait être de l'ordre de 11,5-11,7 [74].

Des éprouvettes incorporant une armature en acier ont été préparées (Figure 83), curées puis carbonatées pendant 6 mois (25°C, 55% HR et 3% CO_2) pour dépassiver l'acier. Les éprouvettes ont ensuite été soumises à des cycles de pluie-séchage (30 minutes de pluie suivies de 72 heures de séchage) pour initier et propager la corrosion. Le suivi de corrosion a été effectué par spectroscopie d'impédance électrochimique.

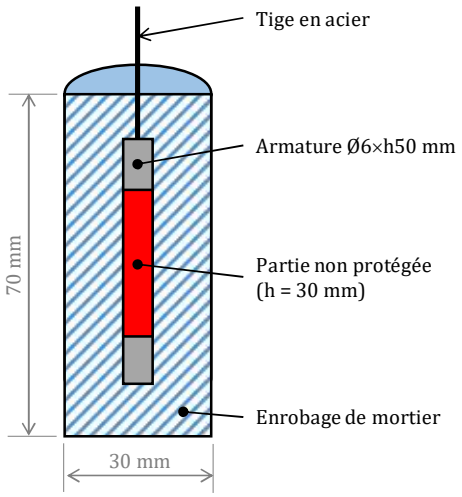


Figure 83 : vue en coupe d'une éprouvette pour le suivi de la corrosion induite par la carbonatation du mortier d'enrobage

Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 84. Après la cure, la valeur du potentiel libre de l'acier est de l'ordre de -100 mV (par rapport à l'électrode au calomel saturé), ce qui est représentatif de la passivité. Ceci est confirmé par la densité de courant de corrosion qui est très faible (de l'ordre de 0,01 µA/cm²). Après la carbonatation accélérée, le potentiel chute pour atteindre -500 mV environ et la densité de courant de corrosion augmente significativement (au-delà de 1 µA/cm²) ce qui indique clairement la dépassivation et la corrosion de l'acier. Il est important de remarquer ici que la vitesse de corrosion dans les mortiers à bas-pH est environ 5 fois plus élevée que dans le mortier à base de CEM I. Ceci s'explique par la chute dramatique de la résistivité des mortiers à bas-pH induite par la carbonatation (Figure 84). Outre la microfissuration générée par la carbonatation (voir la partie I-5. Influence de la carbonatation), cette chute de résistivité a pu être reliée à l'ouverture du réseau poreux (Figure 85).

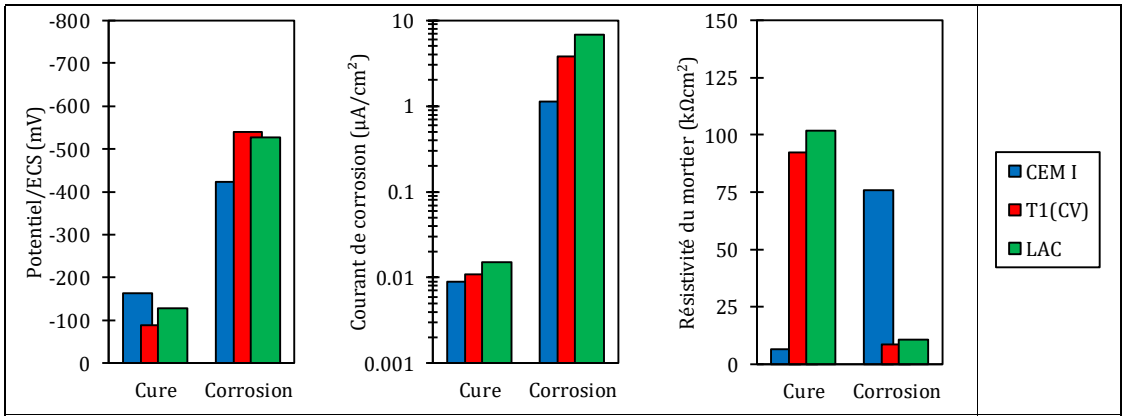


Figure 84 : suivi de corrosion de l'acier par spectroscopie d'impédance électrochimique dans les mortiers après la cure et pendant la phase de corrosion active

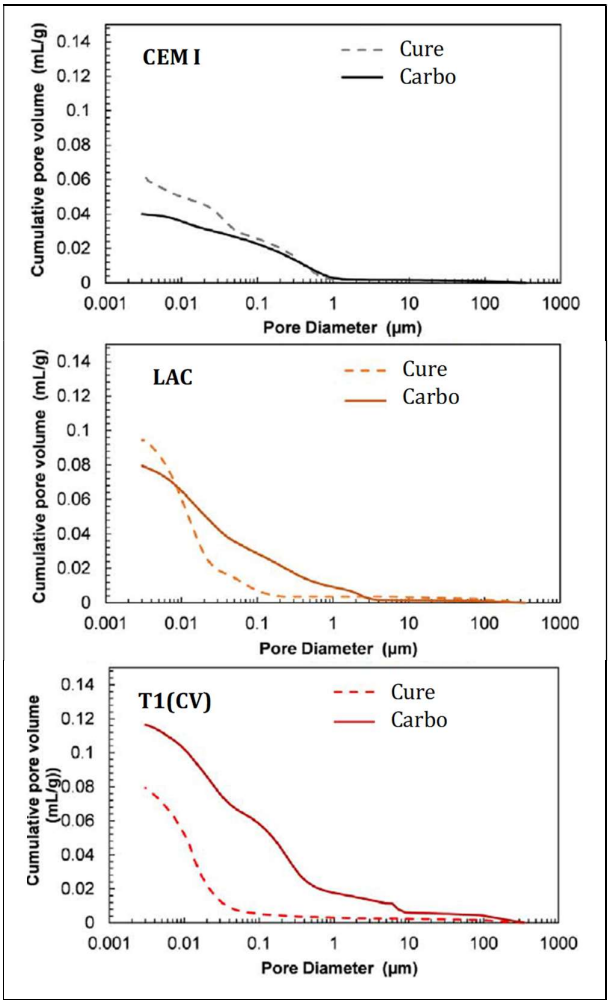


Figure 85 : influence de la carbonatation sur la distribution des diamètres d'entrée des pores des mortiers

Bilan

L'utilisation d'additions pouzzolaniques permet de réduire significativement l'empreinte carbone des bétons. Elle permet aussi d'améliorer leurs propriétés et donc leur durabilité. C'est le cas de la corrosion induite par les chlorures pour laquelle la baisse des propriétés de transport augmente la résistance à la corrosion. Dans cette étude, la résistivité des mortiers à bas-pH est plus élevée (d'un ordre de grandeur) que celle du mortier à base de CEM I. Cependant, suite à leur carbonatation, la résistivité des mortiers à bas-pH chute fortement (un ordre de grandeur) ce qui implique une augmentation significative de la vitesse de corrosion des armatures par rapport au mortier à base de CEM I. Ces résultats montrent sans ambiguïté qu'un matériau durable (au sens de l'empreinte écologique) peut s'avérer peu durable (dans le sens du maintien des propriétés et des fonctions) en fonction du scénario de durabilité considéré.

III-4. Conclusion

A l'instar des études sur la carbonatation, les études sur la corrosion ont débuté par la mise place d'un dispositif permettant de contrôler la corrosion en laboratoire sans l'accélérer ni la dénaturer. Même s'il ne présente pas de nouveautés particulières, ce dispositif a malgré tout permis de réaliser des essais de corrosion contrôlée en laboratoire de manière répétable.

Ce dispositif a été utilisé dans un premier temps pour étudier l'effet d'une fissure préexistante sur l'initiation et la propagation de la corrosion. Il a été montré que la présence d'une fissure permet la carbonatation prématurée du béton le long des lèvres de la fissure ainsi qu'autour de l'armature dans la zone d'interface qui a été altérée mécaniquement par la fissuration. Cette carbonatation peut à son tour induire l'initiation de la corrosion si les conditions requises sont remplies (apport d'eau et d'oxygène notamment). La corrosion reste néanmoins limitée dans la zone d'interface acier-béton qui a été altérée et la vitesse moyenne de corrosion décroît rapidement et significativement : l'acier tend à se repassiver et ce quelle que soit l'ouverture de la fissure (entre 100 et 500 µm) et les conditions d'exposition. D'un point de vue pratique, la présence de fissures localisées sur une structure peut effectivement accélérer l'initiation de la corrosion. Cependant les points de corrosion ainsi générés restent locaux et limités en intensité. Il faut alors que le front de carbonatation atteigne l'armature pour que la corrosion puisse se développer sur l'ensemble de l'armature. On rejoint donc finalement le scénario de corrosion d'une structure non-fissurée. Il faut garder à l'esprit que ces essais ont été réalisés avec des éprouvettes non-chargées, ce qui n'est pas le cas des structures réelles. Des variations du chargement pourraient ouvrir et refermer des fissures et modifier les conclusions. Ce point reste à explorer…

Les études ont ensuite porté sur la vitesse de corrosion et dans un premier temps sur l'influence des additions minérales siliceuses. Bien que permettant d'obtenir des bétons plus durables (au sens de la quantité de CO_2 émis), les additions minérales testées ont entraîné une baisse significative de la durabilité des bétons : augmentation de la vitesse de corrosion induite par la carbonatation en lien avec la baisse de la résistivité. Enfin l'éventuelle influence de la présence de la couche des produits de corrosion (CPC) sur la vitesse de corrosion a été étudiée par le prisme de la diffusion de l'O_2 gazeux. Il est apparu que la CPC est un milieu macroporeux de porosité élevée mais dont la valeur du coefficient de diffusion est étonnamment faible en raison de la conformation du réseau poreux. Malgré la faible valeur du coefficient de diffusion, il est peu probable que la CPC ait une influence significative sur la cinétique de corrosion des armatures à moins d'utiliser des ciments très fortement substitués (liants à bas-pH par exemple) pour lesquels la carbonatation entraîne une très forte augmentation du coefficient de diffusion gazeuse.

Bilan et perspectives

Ce mémoire présente certains des travaux effectués au Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et des Argiles (LECBA) du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA). La thématique retenue pour ce mémoire est la durabilité des structures en béton armé soumises à l'atmosphère et plus spécifiquement les transferts hydriques, la carbonatation atmosphérique et la corrosion des armatures qu'elle induit. Sur chacune de ces trois thématiques, l'approche a été principalement empirique et a suivi une démarche pragmatique commune. Dans un premier temps, des dispositifs expérimentaux sont mis en œuvre pour se mettre en capacité de réaliser des essais, obtenir des résultats reproductibles, puis mettre en évidence des mécanismes et éventuellement les modéliser. L'objectif final sous-jacent étant de générer des informations/données/modèles directement utilisables par le plus grand nombre voire pour l'ingénierie.

Cette volonté est perceptible en filigrane tout au long du document, par exemple au travers de la proposition de méthodologies expérimentales pour l'acquisition de données d'entrée fiables. Dans le cadre de la description du transport en conditions insaturées, cette volonté s'exprime aussi par l'intermédiaire de la sélection d'un modèle simplifié et du choix de décrire l'influence de la température par l'intermédiaire des équations de Mualem-van Genuchten. De la même manière, cette démarche a guidé les études sur la « représentativité » de la carbonatation accélérée (3% CO_2) par rapport à la carbonatation naturelle (environ 0,04% CO_2) mais aussi sur l'influence de la fissuration sur l'initiation et la propagation de la corrosion des armatures. Ces deux études s'avèrent importantes car elles donnent de la confiance dans les résultats expérimentaux acquis en laboratoire avec la carbonatation accélérée et les rendent transposables aux bétons des structures réelles et, d'autre part elles apportent des éléments de connaissance qui permettent de mieux évaluer l'état de dégradation des structures réelles ce qui facilite le travail des gestionnaires des ouvrages.

Même si l'objectif final de ces études reste appliqué et à destination de l'ingénierie, il convient de garder à l'esprit que les questions posées sont complexes et nécessitent la mise en place d'approches pratiques et théoriques qui le sont encore plus. Il s'est donc avéré indispensable de faire évoluer mon champ de compétences du génie civil vers la physico-chimie des matériaux. A titre d'illustration, la thématique transport d'eau en conditions insaturées nécessitent de bonnes connaissances des matériaux cimentaires et de la physique des milieux poreux, tandis que les deux autres chapitres requièrent des compétences additionnelles en chimie, chimie des matériaux et électrochimie. De plus, l'ensemble de mes activités expérimentales m'ont imposé une forte mise à niveau sur le plans technique et technologique ainsi qu'en chimie analytique. Souvent, cette mise à niveau était impossible à réaliser pour des questions de temps et même de compétences, il a donc fallu trouver ailleurs les compétences nécessaires (en intra-labo, intra- et extra-CEA). La collaboration mise en place avec le Laboratoire Structure et Dynamique par Résonance Magnétique (DRF/IRAMIS/NIMBE/LSDRM) du CEA Saclay en est l'illustration parfaite pour la RMN qui est la sonde adaptée pour l'étude des C-(A-)S-H.

Cependant, cette volonté de nourrir l'ingénierie reste encore inachevée pour diverses raisons. En premier lieu, chaque thématique de ce mémoire a principalement été abordée indépendamment l'une par rapport aux autres. Il serait donc pertinent de rassembler toutes ces informations au sein d'une même étude pour tenter d'évaluer la durabilité d'une structure en béton armé soumise au séchage, à la carbonatation et *in fine* à la corrosion des armatures (par exemple, une alvéole de stockage de déchets MAVL ou une tour aéroréfrigérante). Pour être exact, il faut rappeler que le lien entre transport d'eau (séchage) et carbonatation a été abordé par l'intermédiaire d'essais en

laboratoire avec des pâtes de ciment. Bien que précieuses, ces données sont largement insuffisantes pour se projeter sur des ouvrages réels pour deux raisons majeures : (1) les matériaux de l'étude sont des pâtes et (2) cette étude a été effectuée avec des matériaux soigneusement préparés en laboratoire. Ces deux points posent deux questions fondamentales sur lesquelles il faudra travailler dans un avenir immédiat.

La première concerne en fait l'influence des granulats sur le comportement des bétons et plus généralement sur la transposition des informations acquises avec des matériaux facilement manipulables en laboratoire (typiquement des pâtes de ciment) aux matériaux réels (les bétons). Une solution adaptée pourrait être de proposer une approche multi-échelles des bétons décrivant explicitement les empilements granulaires (reconstruction de bétons numériques) couplée à une approche expérimentale permettant d'acquérir des résultats sur pâte, mortier et béton. En parallèle et partant du constat que les propriétés des pâtes de ciment sont en grande partie déterminées par les assemblages de C-(A-)S-H et que ces derniers restent très difficilement accessibles à la visualisation et à la caractérisation expérimentale directe, un axe de recherche consisterait à utiliser la simulation atomistique (dynamique moléculaire en potentiels empiriques par exemple) pour décrire les C-(A-)S-H ainsi que leur conformation. La but de ces simulations serait de tester des hypothèses sur les assemblages C-(A-)S-H mais aussi d'obtenir des informations à une échelle inférieure à celle de la pâte de ciment et qui pourraient être utilisées comme données d'entrée de l'approche multi-échelles.

La seconde question concerne les différences existantes entre les matériaux étudiés en laboratoire et les bétons réellement mis en œuvre sur les chantiers. Ces derniers sont habituellement de moins bonne qualité que leurs homologues de laboratoire. Même si les causes sont pour la plupart connues (excursion thermique, défaut de cure, séchage et chargement au jeune âge…), il en résulte une incertitude sur les propriétés des bétons réellement en place dans les structures qui représente une difficulté pour les gestionnaires d'ouvrages et qui limite l'emploi des approches probabilistes. Cette problématique pourrait être appréhendée à l'instar du projet ANR APPLET par la comparaison systématique des propriétés d'un béton (ou plusieurs) préparé en laboratoire ainsi que sur un chantier réel ; et dans ce dernier cas, comparaison des propriétés sur éprouvettes de contrôle et carottages dans un élément de structure témoin.

Enfin, un dernier point qui mérite d'être mentionné est la nécessité de réduire l'impact CO_2 de la filière. Une des voies potentielles consiste à favoriser le recyclage des bétons de déconstruction (à l'instar des projets Recybéton et FastCarb) dans le but de bloquer du CO_2 par carbonatation pour fermer le cycle du carbone.

Bibliographie

[1] D. Gawin, B.A. Schrefler, Thermo-hydro-mechanical analysis of partially saturated, Eng. Comput. 13 (1996) 113–143.

[2] J. Šelih, A.C.M. Sousa, T.W. Bremner, Moisture transport in initially fully saturated concrete during drying, Transp. Porous Media. 24 (1996) 81–106. doi:10.1007/BF00175604.

[3] M. Mainguy, O. Coussy, V. Baroghel-Bouny, Role of air pressure in drying of weakly permeable materials, J. Eng. Mech. 127 (2001) 592–592.

[4] M. Thiery, V. Baroghel-Bouny, N. Bourneton, G. Villain, C. Stéfani, Modélisation du séchage des bétons - Analyse des différents modes de transfert hydrique, Rev. Eur. Génie Civ. 11 (2007) 541–577. doi:10.1080/17747120.2007.9692945.

[5] F. Meftah, S. Dal Pont, Staggered finite volume modeling of transport phenomena in porous materials with convective boundary conditions, Transp. Porous Media. 82 (2010) 275–298. doi:10.1007/s11242-009-9422-1.

[6] V. Baroghel-Bouny, Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part II: Essential tool for assessment of transport properties and for durability prediction, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 438–454. doi:10.1016/j.cemconres.2006.11.017.

[7] L.A. Richards, Capillary conduction of liquids through porous mediums, Physics (College. Park. Md). 1 (1931) 318–333.

[8] Z.P. Bažant, L.J. Najjar, Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete, Matériaux Constr. 5 (1972) 3–20.

[9] H. Hornain, G. Arliguie, GranDuBé - Grandeurs associées à la durabilité des bétons (in French), Presses des Ponts et Chaussées, 2007.

[10] AFNOR, Essai pour béton durci : essai de porosité et de masse volumique (in French), Stand. NF P18-459. (2010) 9p.

[11] M.T. van Genuchten, A Closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils, Soil Sci. Soc. Am. J. 44 (1980) 892–898. doi:10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x.

[12] M.T. van Genuchten, D.R. Nielsen, On describing and predicting the hydraulic properties of unsaturated soils, Ann. Geophys. 3 (1985) 615–628.

[13] R.H. Brooks, A.T. Corey, Hydraulic properties of porous media, Colorado State University (Fort Collins), 1964.

[14] Y. Mualem, A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, Water Resour. Res. 12 (1976) 513–522. doi:http://doi.wiley.com/10.1029/WR012i003p00513.

[15] B.M. Savage, D.J. Janssen, Soil Physics Principles Validated for Use in Predicting Unsaturated Moisture Movement in Portland Cement Concrete, ACI Mater. J. 94 (1997) 63–70. doi:10.14359/286.

[16] C. Leech, D. Lockington, R.D. Hooton, G. Galloway, G. Cowin, P. Dux, Validation of Mualem's Conductivity Model and Prediction of Saturated Permeability from Sorptivity, ACI Mater. J. 105 (2008) 44–51. doi:10.14359/19206.

[17] P.B. Bamforth, The relationship between permeability coefficients for concrete obtained using liquid and gas, Mag. Concr. Res. 39 (1987) 3–11.

[18] H. Loosveldt, Z. Lafhaj, F. Skoczylas, Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar, Cem. Concr. Res. 32 (2002) 1357–1363.

[19] S. Tsivilis, E. Chaniotakis, G. Batis, C. Meletiou, V. Kasselouri, G. Kakali, A. Sakellariou, G. Pavlakis, C. Psimadas, The effect of clinker and limestone quality on the gas permeability, water absorption and pore structure of limestone cement concrete, Cem. Concr. Compos. 21 (1999) 139–146. doi:10.1016/S0958-9465(98)00037-7.

[20] M.I. Khan, C.J. Lynsdale, Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete, Cem. Concr. Res. 32 (2002) 123–131. doi:10.1016/S0008-8846(01)00641-X.

[21] N. Banthia, S. Mindess, Water permeability of cement paste, Cem. Concr. Res. 19 (1989) 727–736. doi:10.1016/0008-8846(89)90043-4.

[22] P.B. Bamforth, The water permeability of concrete and its relationship with strength, Mag. Concr. Res. 43 (1991) 233–241.

[23] Q. Tri, N. Maes, G. De Schutter, D. Jacques, G. Ye, Determination of water permeability of cementitious

materials using a controlled constant flow method, Constr. Build. Mater. 47 (2013) 1488–1496. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.06.074.
[24] O. Coussy, V. Baroghel-Bouny, P. Dangla, M. Mainguy, Evaluation de la perméabilité à l' eau liquide des bétons à partir de leur perte de masse durant le séchage, Rev. Eur. Génie Civ. 5 (2001) 269–284.
[25] O. Coussy, Poromechanics, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester (England), 2004.
[26] S. Poyet, Determination of the intrinsic permeability to water of cementitious materials: Influence of the water retention curve, Cem. Concr. Compos. 35 (2013) 127–135. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.08.023.
[27] S. Poyet, S. Charles, N. Honoré, V. L'Hostis, Assessment of the unsaturated water transport properties of an old concrete: Determination of the pore-interaction factor, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 1015–1023. doi:10.1016/j.cemconres.2011.06.002.
[28] M. Castellote Armero, C. Andrade Perdrix, A. Castillo Talavera, Characterization and properties of cementitious matrices for a surface disposal of LLW, Eduardo Torroja Institute (IETcc), report 19.171, 98p, Madrid (Spain), 2009.
[29] V. Baroghel-Bouny, Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials Part I : Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 414–437. doi:10.1016/j.cemconres.2006.11.019.
[30] G. Pickett, Modification of the Brunauer Emmett Teller Theory of Multimolecular Adsorption, J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 1958–1962. http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01227a027.
[31] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319. doi:10.1021/ja01269a023.
[32] J.H.M. Wösten, M.T. van Genuchten, Using texture and other soil properties to predict the unsaturated soil hydraulic functions, Soil Sci. Soc. Am. J. 52 (1988) 1762–1770.
[33] W.M. Schuh, R.L. Cline, Effect of soil properties on unsaturated hydraulic conductivity pore-interaction factors, Soil Sci. Soc. Am. J. 54 (1990) 1509–1519.
[34] K. Kosugi, General model for unsaturated hydraulic conductivity for soils with lognormal pore-size distribution, Soil Sci. Soc. Am. J. 63 (1999) 270–277.
[35] J.P. Monlouis-Bonnaire, J. Verdier, B. Perrin, Prediction of the relative permeability to gas flow of cement-based materials, Cem. Concr. Res. 34 (2004) 737–744. doi:10.1016/S0008-8846(03)00071-1.
[36] G. Wardeh, B. Perrin, Relative permeabilities of cement-based materials: influence of the tortuosity function, J. Build. Phys. 30 (2006) 39–57.
[37] B.E. Denarié, Y.F. Houst, Moisture Diffusivity of Fiber Reinforced Silica Fume Mortars, in: V.M. Malhotra (Ed.), 5th Int. Conf. Fly Ash, Silica Fume, Slag Nat. Pozzolans Concr., ACI, Milwaukee, Wisconsin (USA), 1995: pp. 763–777.
[38] S. Tada, K. Watanabe, Dynamic determination of sorption isotherm of cement based materials, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 2271–2277. doi:10.1016/j.cemconres.2005.01.002.
[39] A. Anderberg, L. Wadsö, Method for simultaneous determination of sorption isotherms and diffusivity of cement-based materials, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 89–94. doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.023.
[40] H. Garbalińska, S.J. Kowalski, M. Staszak, Linear and non-linear analysis of desorption processes in cement mortar, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 752–762. doi:10.1016/j.cemconres.2009.12.005.
[41] H. Garbalińska, S.J. Kowalski, M. Staszak, Moisture diffusivity in mortars of different water-cement ratios and in narrow ranges of air humidity changes, Int. J. Heat Mass Transf. 56 (2013) 212–222. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.09.026.
[42] J. Crank, The mathematics of diffusion, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, 1975. doi:10.1016/0306-4549(77)90072-X.
[43] C. Hall, Barrier performance of concrete: A review of fluid transport theory, Mater. Struct. 27 (1994) 291–306. doi:10.1007/BF02473048.
[44] R. Mensi, P. Acker, A. Attolou, Séchage du béton: analyse et modélisation, Mater. Struct. 21 (1988) 3–12. doi:10.1007/BF02472523.
[45] C. Leech, D. Lockington, P. Dux, Unsaturated diffusivity functions for concrete derived from NMR images, Mater. Struct. Constr. 36 (2003) 413–418. doi:10.1617/13760.
[46] J.-F. Daïan, Condensation and isothermal water transfer in cement mortar Part I - Pore size distribution, equilibrium water condensation and imbibition, Transp. Porous Media. 3 (1988) 563–589.
[47] B.P. Hughes, I.R.G. Lowe, J. Walker, The diffusion of water in concrete at temperatures between 50 and 95°C, Br. J. Appl. Phys. 17 (1966) 1545–1552.
[48] N.L. Hancox, The role of moisture diffusion in the drying of cement paste under the influence of

temperature gradients, J. Phys. D. 1 (1968) 1769–1777.
[49] G.M. Glover, E. Raask, Water diffusion and microstructure of hydrated cement pastes, Mater. Struct. 5 (1972) 315–322.
[50] T.C. Powers, The specific surface area of hydrated cement obtained from permeability data, Mater. Struct. 12 (1979) 159–168.
[51] C. Gallé, J.-F. Daian, Gas permeability of unsaturated cement-based materials: application of a multi-scale network model, Mag. Concr. Res. 52 (2000) 251–263. doi:10.1680/macr.2000.52.4.251.
[52] S. Wong, T. Wee, S. Swaddiwudhipong, S. Lee, Study of water movement in concrete, Mag. Concr. Res. 53 (2001) 205–220.
[53] R. Cerný, J. Drchalová, P. Rovnaníková, The effects of thermal load and frost cycles on the water transport in two high-performance concretes, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 1129–1140. doi:10.1016/S0008-8846(01)00556-7.
[54] M. Jooss, H.W. Reinhardt, Permeability and diffusivity of concrete as function of temperature, Cem. Concr. Res. 32 (2002) 1497–1504. doi:10.1016/S0008-8846(02)00812-8.
[55] R.B. Anderson, Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation, J. Am. Chem. Soc. 68 (1946) 686–691. doi:10.1021/ja01208a049.
[56] S. Brunauer, J. Skalny, E.E. Bodor, Adsorption on nonporous solids, J. Colloid Interface Sci. 30 (1969) 546–552.
[57] P.N.T. Johnson, J.G. Brennan, Moisture sorption isotherm characteristics of plantain (Musa, AAB), J. Food Eng. 44 (2000) 79–84. doi:10.1016/S0260-8774(99)00168-5.
[58] C.P. McLaughlin, T.R.A. Magee, The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes, J. Food Eng. 35 (1998) 267–280. doi:10.1016/S0260-8774(98)00025-9.
[59] A. Jonquieres, A. Fane, Modified BET models for modeling water vapor sorption in hydrophilic glassy polymers and systems deviating strongly from ideality, J. Appl. Polym. Sci. 67 (1998) 1415–1430. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19980222)67:8<1415::AID-APP7>3.0.CO;2-H.
[60] L.T. Lim, I.J. Britt, M.A. Tung, Sorption and Transport of Water Vapor in Nylon 6,6 Film, J. Appl. Polym. Sci. 71 (1999) 197–206. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990110)71:2<197::AID-APP2>3.0.CO;2-J.
[61] Y. Xi, Z.P. Bazant, H.M. Jennings, Moisture diffusion in cementitious materials - Adsorption isotherms, Adv. Cem. Res. 1 (1994) 248–257. doi:10.1136/adc.2007.131342.
[62] Y. Aono, F. Matsushita, S. Shibata, Y. Hama, Nano-structural Changes of C-S-H in Hardened Cement Paste during Drying at 50°C, J. Adv. Concr. Technol. 5 (2007) 313–323. doi:10.3151/jact.5.313.
[63] E. Gallucci, X. Zhang, K.L. Scrivener, Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H), Cem. Concr. Res. 53 (2013) 185–195. doi:10.1016/j.cemconres.2013.06.008.
[64] M. Paul, F.P. Glasser, Impact of prolonged warm (85 °C) moist cure on Portland cement paste, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 1869–1877. doi:10.1016/S0008-8846(00)00286-6.
[65] Q. Zhou, F.P. Glasser, Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 1333–1339. doi:10.1016/S0008-8846(01)00558-0.
[66] B. Bary, A polydispersed particle system representation of the porosity for non-saturated cementitious materials, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 2061–2073. doi:10.1016/j.cemconres.2006.07.001.
[67] D. Myers, Surface, Interface and Colloids: Principle and Applications, 2nd editio, John Wiley & Sons Ltd, 1999. doi:10.1007/s00338-011-0836-1.
[68] S. Sircar, R. Mohr, C. Ristic, M.B. Rao, Isosteric Heat of Adsorption: Theory and Experiment, J. Phys. Chem. B. 103 (1999) 6539–6546.
[69] H. Pan, J.A. Ritter, P.B. Balbuena, Examination of the approximations used in determining the isosteric heat of adsorption from the Clausius-Clapeyron equation, Langmuir. 14 (1998) 6323–6327.
[70] T.C. Powers, T.L. Brownyard, Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, Bull. Portl. Cem. Assoc. 22 (1948) 356p.
[71] S. Poyet, Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete, Cem. Concr. Res. 39 (2009) 1052–1059. doi:10.1016/j.cemconres.2009.06.019.
[72] S. Poyet, S. Charles, Temperature dependence of the sorption isotherms of cement-based materials: Heat of sorption and Clausius-Clapeyron formula, Cem. Concr. Res. 39 (2009) 1060–1067. doi:10.1016/j.cemconres.2009.07.018.
[73] E. Drouet, Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires - prise en compte des transferts hydriques (in French), Ph.D. Thesis, Ecole Normale Supérieure de Cachan (France), 2010.
[74] M. Codina, C. Cau-dit-Coumes, P. Le Bescop, J. Verdier, J.P. Ollivier, Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements, Cem. Concr. Res. 38 (2008) 437–448.

doi:10.1016/j.cemconres.2007.12.002.
[75] E. Drouet, S. Poyet, J.-M. Torrenti, Temperature influence on water transport in hardened cement pastes, Cem. Concr. Res. 76 (2015) 37–50. doi:10.1016/j.cemconres.2015.05.002.
[76] C. Chen, J. Clayton, the effect of temperature on sorption isotherms of biological materials, Trans. ASABE. 14 (1971) 927–929.
[77] R.J. Aguerre, C. Suarez, P.E. Viollaz, Enthalpy-entropy compensation in sorption phenomena: application to the prediction of the effect of temperature on food isotherms, J. Food Sci. 51 (1986) 1547–1549. doi:10.1111/j.1365-2621.1986.tb13856.x.
[78] S. Kaleemullah, R. Kailappan, Moisture sorption isotherms of red chillies, Biosyst. Eng. 88 (2004) 95–104. doi:10.1016/j.biosystemseng.2004.01.003.
[79] H.M. Ghodake, T.K. Goswami, A. Chakraverty, Moisture sorption isotherms, heat of sorption and vaporization of withered leaves, black and green tea, J. Food Eng. 78 (2007) 827–835. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.11.023.
[80] N.D. Menkov, Moisture sorption isotherms of chickpea seeds at several temperatures, J. Food Eng. 45 (2000) 189–194. doi:10.1016/S0260-8774(00)00052-2.
[81] C. Chen, Y.-K. Weng, Moisture Sorption Isotherms of Oolong Tea, Food Bioprocess Technol. 3 (2008) 226–233. doi:10.1007/s11947-008-0075-9.
[82] O. Talu, F. Meunier, Adsorption of associating molecules in micropores and application to water on carbon, AIChE J. 42 (1996) 809–819. doi:10.1002/aic.690420319.
[83] S. Qi, K.J. Hay, M.J. Rood, M.P. Cal, Equilibrium and Heat of Adsorption for Water Vapor and Activated Carbon, J. Environ. Eng. 126 (2000) 267–271. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2000)126:3(267).
[84] S. Furmaniak, P. a. Gauden, A.P. Terzyk, G. Rychlicki, Water adsorption on carbons - Critical review of the most popular analytical approaches, Adv. Colloid Interface Sci. 137 (2008) 82–143. doi:10.1016/j.cis.2007.08.001.
[85] N. Qi, M.D. LeVan, Adsorption equilibrium modeling for water on activated carbons, Carbon N. Y. 43 (2005) 2258–2263. doi:10.1016/j.carbon.2005.03.040.
[86] Z.P. Bažant, W. Thonguthai, Pore pressure and drying of concrete at high temperature, J. Eng. Mech. Div. 104 (1978) 1059–1079.
[87] Z.P. Bažant, W. Thonguthai, Pore pressure in heated concrete walls: theoretical prediction, Mag. Concr. Res. 31 (1979) 67–76.
[88] J. Hundt, H. Kantelberg, Sorptionsuntersuchungen an zemenstein, zementmörtel und beton (in German), Dtsch. Aussch. Stahlbet. 297 (1978) 25–39.
[89] F. Radjy, E.J. Sellevold, K.K. Hansen, Temperature data for water sorption in hardened cement paste: enthalpy, entropy and sorption isotherms at different temperatures, Report 057, Technical University of Denmark (Lyngby Denmark), 2003.
[90] T. Ishida, K. Maekawa, T. Kishi, Enhanced modeling of moisture equilibrium and transport in cementitious materials under arbitrary temperature and relative humidity history, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 565–578. doi:10.1016/j.cemconres.2006.11.015.
[91] F. Brue, C.A. Davy, F. Skoczylas, N. Burlion, X. Bourbon, Effect of temperature on the water retention properties of two high performance concretes, Cem. Concr. Res. 42 (2012) 384–396. doi:10.1016/j.cemconres.2011.11.005.
[92] J. Jiang, Y. Yuan, Relationship of moisture content with temperature and relative humidity in concrete, Mag. Concr. Res. 65 (2013) 685–692. doi:10.1680/macr.12.00190.
[93] M. Wu, B. Johannesson, M. Geiker, A study of the water vapor sorption isotherms of hardened cement pastes: Possible pore structure changes at low relative humidity and the impact of temperature on isotherms, Cem. Concr. Res. 56 (2014) 97–105. doi:10.1016/j.cemconres.2013.11.008.
[94] S.E. Pihlajavaara, Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste, Mater. Struct. 1 (1968) 521–527. doi:10.1007/BF02473640.
[95] V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, M.N. Fardis, Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation, ACI Mater. J. 88 (1991) 363–373.
[96] Y.F. Houst, F.H. Wittmann, Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO2 and O2 through hydrated cement paste, Cem. Concr. Res. 24 (1994) 1165–1176. doi:10.1016/0008-8846(94)90040-X.
[97] V.T. Ngala, C.L. Page, Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, Cem. Concr. Res. 27 (1997) 995–1007.
[98] P.A. Claisse, H. El-Sayad, I.G. Shaaban, Permeability and pore volume of carbonated concrete, ACI Mater. J. 96 (1999) 378–381.
[99] A. Morandeau, M. Thiéry, P. Dangla, Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties, Cem. Concr. Res. 56 (2014) 153–

170. doi:10.1016/j.cemconres.2013.11.015.
[100] G.G. Litvan, A. Meyer, Carbonation of granulated blast furnace slag cement concrete during twenty years of field exposure, in: Proc. 2nd Int. Conf. Fly, Ash, Silica Fune, Slag, Nat. Pozzolans Concr., 1986: pp. 1445–1462. doi:10.1039/b910216g.
[101] A. Morandeau, M. Thiéry, P. Dangla, Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash, Cem. Concr. Res. 67 (2015) 226–236. doi:10.1016/j.cemconres.2014.10.003.
[102] N. Hyvert, Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton, Thèse de doctorat de l'université de Toulouse, 2009.
[103] G.R. Martin, A method for determining the relative permeability of concrete using gas, Mag. Concr. Res. 38 (1986) 90–94.
[104] P.J. Dewaele, E.J. Reardon, R. Dayal, Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation, Cem. Concr. Res. 21 (1991) 441–454.
[105] H.W. Song, S.J. Kwon, Permeability characteristics of carbonated concrete considering capillary pore structure, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 909–915. doi:10.1016/j.cemconres.2007.03.011.
[106] P.H.R. Borges, J.O. Costa, N.B. Milestone, C.J. Lynsdale, R.E. Streatfield, Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 284–292. doi:10.1016/j.cemconres.2009.10.020.
[107] M. Thiery, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires: Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Ph.D. thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.
[108] X. Wang, M. Thiéry, V. Baroghel-bouny, Influence of carbonation and chemical activity of water on coupled moisture-ion transport in cementitious materials, Defect Diffus. Forum. 323–325 (2012) 263–268. doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.323-325.263.
[109] J. Han, W. Sun, G. Pan, W. Caihui, Monitoring the evolution of accelerated carbonation of hardened cement pastes by X-Ray Computed Tomography, J. Mater. Civ. Eng. 25 (2013) 347–354.
[110] K. Wan, Q. Xu, Y. Wang, G. Pan, 3D spatial distribution of the calcium carbonate caused by carbonation of cement paste, Cem. Concr. Compos. 45 (2014) 255–263. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.10.011.
[111] W.D. Carrier, Goodbye, Hazen; Hello, Kozeny-Carman, J. Geotech. Geoenvironmental Eng. 129 (2003) 1054–1056.
[112] M. Xie, K.U. Mayer, F. Claret, P.A. Diederik, J. Carl, C. Chiaberge, J. Simunek, Implementation and evaluation of permeability-porosity and tortuosity-porosity relationships linked to mineral dissolution-precipitation, (2014). doi:10.1007/s10596-014-9458-3.
[113] G.J. Verbeck, Carbonation of Hydrated Portland Cement, ASTM Spec. Tech. Publ. 205 (1958) 17–36.
[114] T.C. Powers, A hypothesis on carbonation shrinkage, J. PCA Res. Dev. Lab. 4 (1962) 40–50.
[115] K. Kamimura, P.J. Sereda, E.G. Swenson, Changes in weight and dimensions in the drying and carbonation of Portland cement mortars, Mag. Concr. Res. 17 (1965) 5–14.
[116] E.G. Swenson, P.J. Sereda, Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement, J. Appl. Chem. 18 (1968) 111–117.
[117] Y.F. Houst, Carbonation Shrinkage of Hydrated Cement Paste, in: V.M. Malhotra (Ed.), 4th CANMET/ACI Int. Conf. Durab. Concr., ACI, Sydney (Australia), 1997: pp. 481–491.
[118] J.J. Chen, J.J. Thomas, H.M. Jennings, Decalcification shrinkage of cement paste, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 801–809. doi:10.1016/j.cemconres.2005.11.003.
[119] V. Baroghel-Bouny, M. Mainguy, T. Lassabatere, O. Coussy, Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials, Cem. Concr. Res. 29 (1999) 1225–1238. doi:10.1016/S0008-8846(99)00102-7.
[120] L.O. Nilsson, Long-term moisture transport in high performance concrete, Mater. Struct. 35 (2002) 641–649. doi:10.1007/BF02480357.
[121] L. Wadsö, K. Svennberg, A. Dueck, An experimentally simple method for measuring sorption isotherms, Dry. Technol. 22 (2004) 2427–2240.
[122] D.S. Carr, B.L. Harris, Solutions for Maintaining Constant Relative Humidity, Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 2014–2015. doi:10.1021/ie50477a042.
[123] A. Wexler, S. Hasegawa, Relative humidity-temperature relationships of some staurated salt solutions in the temperature range 0° to 50°C, J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934). 53 (1954) 19–26.
[124] A. Schneider, Neue Diagramme zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit über gesättigten wässerigen Salzlösungen und wässerigen Schwefelsäurelösungen bei verschiedenen temperaturen (in German), Zeitschrift Holz Als Roh- Und Werkst. 18 (1960) 269–272. doi:10.1007/BF02627216.
[125] J.F. Young, Humidity control in the laboratory using salt solutions - a review, J. Appl. Chem. 17 (1967) 241–245.

[126] L. Greenspan, Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 81A (1977) 89–96. doi:10.6028/jres.081A.011.
[127] R.E. Wilson, Humidity control by means of sulfuric acid solutions , with critical compilation of vapor pressure data, Ind. Eng. Chem. 13 (1921) 326–331.
[128] R.H. Stokes, R.A. Robinson, Standard Solutions for Humidity Control at 25° C., Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 2013. doi:10.1021/ie50477a041.
[129] J.W. McBain, A.M. Bakr, A new sorption balance, J. Am. Chem. Soc. 48 (1926) 690–695. doi:10.1021/ja01414a021.
[130] S. Gregg, M.F. Wintle, An automatically recording electrical sorption balance, J. Sci. Instrum. 23 (1946) 259–264.
[131] S.J. Gregg, An electromagnetic sorption balance, J. Chem. Soc. (1955) 1438–1439. doi:10.1039/JR9550001438.
[132] J.P. Gleeson, Improved sorption balance, J. Sci. Instrum. 39 (1962) 170.
[133] U. Tamburini, A new balance for the statement of weight changes during sorption measurements, Wood Sci. Technol. 4 (1970) 78–80. doi:10.1007/BF00356239.
[134] J.U. Keller, E. Robens, A note on sorption measuring instruments, J. Therm. Anal. Calorim. 71 (2003) 37–45. doi:10.1023/A:1022245612806.
[135] M. Cazacu, C. Racles, A. Vlad, M. Antohe, N. Forna, Silicone-based composite for relining of removable dental prothesis, J. Compos. Mater. 43 (2009) 2045–2055. doi:10.1177/0021998309340447.
[136] M.E. Lyn, D. Burnett, A.R. Garcia, R. Gray, Interaction of Water with Three Granular Biopesticide Formulations, J. Agric. Food Chem. 58 (2010) 1804–1814. doi:10.1021/jf903309s.
[137] E. Besbes, V. Jury, J.Y. Monteau, A. Le Bail, Water vapor transport properties during staling of bread crumb and crust as affected by heating rate, Food Res. Int. 50 (2013) 10–19. doi:10.1016/j.foodres.2012.09.041.
[138] C.-Y. Jung, J.-Y. Yi, S.-C. Yi, On the role of the silica-containing catalyst layer for proton exchange membrane fuel cells, Energy. 68 (2014) 794–800. doi:10.1016/j.energy.2014.03.009.
[139] E. Pons, B. Yrieix, L. Heymans, F. Dubelley, E. Planes, Permeation of water vapor through high performance laminates for VIPs and physical characterization of sorption and diffusion phenomena, Energy Build. 85 (2015) 604–616. doi:10.1016/j.enbuild.2014.08.032.
[140] B. Mette, H. Kerskes, H. Drück, H. Müller-Steinhagen, Experimental and numerical investigations on the water vapor adsorption isotherms and kinetics of binderless zeolite 13X, Int. J. Heat Mass Transf. 71 (2014) 555–561. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.061.
[141] V. Guicheret-Retel, O. Cisse, V. Placet, J. Beaugrand, M. Pernes, M.L. Boubakar, Creep behaviour of single hemp fibres. Part II: Influence of loading level, moisture content and moisture variation, J. Mater. Sci. 50 (2015) 2061–2072. doi:10.1007/s10853-014-8768-0.
[142] C.G. Otoni, R.J. Avena-Bustillos, C.W. Olsen, C. Bilbao-Sáinz, T.H. McHugh, Mechanical and water barrier properties of isolated soy protein composite edible films as affected by carvacrol and cinnamaldehyde micro and nanoemulsions, Food Hydrocoll. 57 (2016) 72–79. doi:10.1016/j.foodhyd.2016.01.012.
[143] F. Ayadi, P. Dole, Stoichiometric interpretation of thermoplastic starch water sorption and relation to mechanical behavior, Carbohydr. Polym. 84 (2011) 872–880. doi:10.1016/j.carbpol.2010.12.024.
[144] H. Maeda, T. Okada, E.H. Ishida, Preparation of porous mordenite/calcium silicate hydrate composites for indoor environment control, Int. J. Appl. Ceram. Technol. 8 (2011) 1067–1072. doi:10.1111/j.1744-7402.2010.02563.x.
[145] B. Wicklein, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-hitzky, Phospholipid - Sepiolite Biomimetic Interfaces for the Immobilization of Enzymes, Appl. Mater. Interfaces. 3 (2011) 4339–4348.
[146] D. Argyropoulos, R. Alex, R. Kohler, J. Müller, Moisture sorption isotherms and isosteric heat of sorption of leaves and stems of lemon balm (Melissa officinalis L.) established by dynamic vapor sorption, LWT - Food Sci. Technol. 47 (2012) 324–331. doi:10.1016/j.lwt.2012.01.026.
[147] B.P. Carter, S.J. Schmidt, Developments in glass transition determination in foods using moisture sorption isotherms, Food Chem. 132 (2012) 1693–1698. doi:10.1016/j.foodchem.2011.06.022.
[148] L. Pei, L. Zhang, Preparation and selective adsorption of core–shell desiccant for heat and moisture recovery, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. (2012). doi:10.1016/j.colsurfa.2012.04.052.
[149] N. Volkova, V. Ibrahim, R. Hatti-kaul, L. Wadsö, Water sorption isotherms of Kraft lignin and its composites, Carbohydr. Polym. 87 (2012) 1817–1821. doi:10.1016/j.carbpol.2011.10.001.
[150] L.Z. Zhang, X.R. Zhang, Q.Z. Miao, L.X. Pei, Selective permeation of moisture and VOCs through polymer membranes used in total heat exchangers for indoor air ventilation, Indoor Air. 22 (2012) 321–330. doi:10.1111/j.1600-0668.2011.00762.x.
[151] E. Dubina, L. Black, J. Plank, L. Wadsö, Impact of environmental moisture on C3A polymorphs in the

absence and presence, Adv. Cem. Res. 26 (2014) 29–40.
[152] M. Saeidpour, L. Wadsö, Moisture equilibrium of cement based materials containing slag or silica fume and exposed to repeated sorption cycles, Cem. Concr. Res. 69 (2015) 88–95. doi:10.1016/j.cemconres.2014.12.005.
[153] H.M. Jennings, A. Kumar, G. Sant, Quantitative discrimination of the nano-pore-structure of cement paste during drying: New insights from water sorption isotherms, Cem. Concr. Res. 76 (2015) 27–36. doi:10.1016/j.cemconres.2015.05.006.
[154] A. Kumar, S. Ketel, K. Vance, T. Oey, N. Neithalath, G. Sant, Water Vapor Sorption in Cementitious Materials — Measurement, Modeling and Interpretation, Transp. Porous Media. 103 (2014) 69–98. doi:10.1007/s11242-014-0288-5.
[155] D. Snoeck, L.F. Velasco, A. Mignon, S. Van Vlierberghe, P. Dubruel, P. Lodewyckx, N. De Belie, The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials, Cem. Concr. Res. 64 (2014) 54–62. doi:10.1016/j.cemconres.2014.06.009.
[156] L.G. Baquerizo, T. Matschei, K.L. Scrivener, Impact of water activity on the stability of ettringite, Cem. Concr. Res. 79 (2016) 31–44. doi:10.1016/j.cemconres.2015.07.008.
[157] Y.D. Aktas, D. D'Ayala, A. Erkal, V. Stephenson, Environmental performance assessment using monitoring and DVS testing, Proc. ICE - Eng. Hist. Herit. 168 (2015) 3–16. doi:10.1680/ehah.14.00016.
[158] I. Maruyama, G. Igarashi, Y. Nishioka, Bimodal behavior of C-S-H interpreted from short-term length change and water vapor sorption isotherms of hardened cement paste, Cem. Concr. Res. 73 (2015) 158–168. doi:10.1016/j.cemconres.2015.03.010.
[159] B. Johannesson, P. Utgenannt, Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar, Cem. Concr. Res. 31 (2001) 925–931. doi:10.1016/S0008-8846(01)00498-7.
[160] B. Johannesson, M. Janz, Test of four different experimental methods to determine sorption isotherms, J. Mater. Civ. Eng. 14 (2002) 471–477.
[161] R.M. Espinosa, L. Franke, Influence of the age and drying process on pore structure and sorption isotherms of hardened cement paste, Cem. Concr. Res. 36 (2006) 1969–1984. doi:10.1016/j.cemconres.2006.06.010.
[162] C. Scheffler, S.L. Gao, R. Plonka, E. Mäder, S. Hempel, M. Butler, V. Mechtcherine, Interphase modification of alkali-resistant glass fibres and carbon fibres for textile reinforced concrete II: Water adsorption and composite interphases, Compos. Sci. Technol. 69 (2009) 905–912. doi:10.1016/j.compscitech.2008.12.020.
[163] N. De Belie, J. Kratky, S. Van Vlierberghe, Influence of pozzolans and slag on the microstructure of partially carbonated cement paste by means of water vapour and nitrogen sorption experiments and BET calculations, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 1723–1733. doi:10.1016/j.cemconres.2010.08.014.
[164] I. Maruyama, Origin of Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste: Hydration Pressure, J. Adv. Concr. Technol. 8 (2010) 187–200. doi:10.3151/jact.8.187.
[165] E. Dubina, L. Wadsö, J. Plank, A sorption balance study of water vapour sorption on anhydrous cement minerals and cement constituents, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 1196–1204. doi:10.1016/j.cemconres.2011.07.009.
[166] Z. Pavlík, J. Žumár, I. Medved, R. Cerný, R. Černý, Water Vapor Adsorption in Porous Building Materials : Experimental Measurement and Theoretical Analysis, Transp. Porous Media. 91 (2011) 939–954. doi:10.1007/s11242-011-9884-9.
[167] S. Poyet, K. Trentin, E. Amblard, The Use of Sorption Balance for the Characterization of the Water Retention Curve of Cement-Based Materials, J. Adv. Concr. Technol. 14 (2016) 354–367. doi:10.3151/jact.14.354.
[168] M. Auroy, S. Poyet, P. Le Bescop, J.M. Torrenti, T. Charpentier, M. Moskura, X. Bourbon, Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials, Cem. Concr. Res. 74 (2015) 44–58. doi:10.1016/j.cemconres.2015.04.002.
[169] A. Trabelsi, P. Turcry, R. Belarbi, Water vapour desorption variability of in situ concrete and effects on drying simulations, Mag. Concr. Res. 63 (2011) 333–342. doi:10.1680/macr.9.00161.
[170] A. Aït-Mokhtar, R. Belarbi, F. Benboudjema, N. Burlion, B. Capra, M. Carcassès, J.-B. Colliat, F. Cussigh, F. Deby, F. Jacquemot, T. de Larrard, J.-F. Lataste, P. Le Bescop, M. Pierre, S. Poyet, P. Rougeau, T. Rougelot, A. Sellier, J. Séménadisse, J.-M. Torrenti, A. Trabelsi, P. Turcry, H. Yanez-Godoy, Experimental investigation of the variability of concrete durability properties, Cem. Concr. Res. 45 (2013) 21–36. doi:10.1016/j.cemconres.2012.11.002.
[171] M.S. Åhs, Sorption scanning curves for hardened cementitious materials, Constr. Build. Mater. 22 (2008) 2228–2234. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.08.009.

[172] Q. Wu, T. Rougelot, N. Burlion, X. Bourbon, Representative volume element estimation for desorption isotherm of concrete with sliced samples, Cem. Concr. Res. 76 (2015) 1–9. doi:10.1016/j.cemconres.2015.05.010.
[173] H. Ranaivomanana, J. Verdier, A. Sellier, X. Bourbon, Toward a better comprehension and modeling of hysteresis cycles in the water sorption – desorption process for cement based materials, Cem. Concr. Res. 41 (2011) 817–827. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.012.
[174] Q. Wu, T. Rougelot, N. Burlion, X. Bourbon, Experimental investigation of the first desorption isotherm of a high performance concrete with thin sliced samples, Constr. Build. Mater. 72 (2014) 389–397. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.09.032.
[175] P. Sémété, B. Février, Y. Le Pape, J. Delorme, J. Sanahuja, A. Legrix, B. Février, Y. Le Pape, J. Delorme, J. Sanahuja, A. Legrix, Concrete desorption isotherms and permeability determination : effects of the sample geometry, Eur. J. Environ. Civ. Eng. (2016). doi:10.1080/19648189.2015.1090930.
[176] F. Soleilhet, Etudes expérimentales et numériques des matériaux cimentaires sous sollicitations hydro-mécaniques, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Saclay, 2018. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01818777.
[177] B. Masson, E. Galenne, E. Oukhemanou, C. Aubry, G. Laou-Sio-Hoi, Vercors: a 1/3 scaled mockup and an ambitious research program to better understand the different mechanisms of leakage and aging, in: SFEN (Ed.), Conf. Contrib. Mater. Investig. Oper. Exp. to LWRs' Safety, Perform. Reliab. (Fontevraud 8), SFEN, Avignon (France), 2014: p. 27p.
[178] E. Oukhemanou, S. Desforges, E. Buchoud, S. Michel-Ponnelle, A. Courtois, VeRCoRs Mock-Up : Comprehensive Monitoring System for Reduced Scale Contain- ment Model, in: SFEN (Ed.), 3rd Conf. Tech. Innov. Nucl. Civ. Eng., SFEN, Paris, France, 2016: p. 10p.
[179] Projet VeRCoRs, EDF VeRCoRs Benchmark 2018 - internet website for contributions, (2018). https://www.conference-service.com/EDF-VeRCoRs-Benchmark-2018/txt1.cgi (accessed July 27, 2018).
[180] V. Baroghel-Bouny, B. Perrin, L. Chemloul, Détermination expérimentale des propriétés hydriques des pâtes de ciment durcies - Mise en évidence des phénomènes d'hystérésis, Mater. Struct. 30 (1997) 340–348.
[181] Z. Zhang, M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, A review and statistical study of existing hysteresis models for cementitious materials, Cem. Concr. Res. 57 (2014) 44–60. doi:10.1016/j.cemconres.2013.12.008.
[182] R.D. Prangnell, The water vapour resistivity of building materials a literature survey, Matériaux Constr. 4 (1971) 399–405. doi:10.1007/BF02479057.
[183] L.H. McCurrish, A.R. Archer, P.B. Bamforth, R. Cather, J.N. Clarke, G.P. Daw, C.D. Lawrence, M. Levitt, P.L. Walton, Permeability testing of site concrete - A review of methods and experience, London (UK), 1988.
[184] P. Crausse, J.-P. Laurent, B. Perrin, Influence des phénomènes d'hystérésis sur les propriétés hydriques de matériaux poreux : comparaison de deux modules de simulation du comportement thermohydrique de parois de bâtiment, Rev. Générale Therm. 35 (1996) 95–106.
[185] G. Hedenblad, The use of mercury intrusion porosimetry or Helium porosity to predict the moisture transport properties of hardened cement paste, Adv. Cem. Based Mater. 6 (1997) 123–129.
[186] P.A.M. Basheer, L. Basheer, D.J. Cleland, A.E. Long, Surface treatments for concrete: assessment methods and reported performance, Constr. Build. Mater. 11 (1997) 413–429.
[187] P.A.M. Basheer, Permeation Analysis (chapter 16), in: R.& Beaudouin (Ed.), Handb. Anal. Tech. Concr., Noyes Publications, Park Ridge (USA), 2001: pp. 658–737.
[188] M. Saeidpour, L. Wadsö, Moisture diffusion coefficients of mortars in absorption and desorption, Cem. Concr. Res. 83 (2016) 179–187. doi:10.1016/j.cemconres.2016.02.003.
[189] H. Min, W. Zhang, X. Gu, R. Cerny, Coupled heat and moisture transport in damaged concrete under an atmospheric environment, Constr. Build. Mater. 143 (2017) 607–620. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.03.163.
[190] S. Poyet, B. Bary, E. Coppens, Analysis of water transport in unsaturated conditions: Comparison between labcrete and fieldcrete, Constr. Build. Mater. 205 (2019) 443–455. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.02.034.
[191] V. Dutzer, W. Dridi, S. Poyet, P. Le Bescop, X. Bourbon, The link between gas diffusion and carbonation in hardened cement pastes, Cem. Concr. Res. 123 (2019) 105795. doi:10.1016/j.cemconres.2019.105795.
[192] H. Bassett, Notes on the system lime-water, and the determination of calcium, J. Chem. Soc. (1934) 1270–1275. doi:10.1039/JR9340001270.
[193] F.P. Glasser, J. Pedersen, K. Goldthorpe, M. Atkins, Solubility reactions of cement components with

NaCl solutions: I. Ca(OH)2 and C-S-H, Adv. Cem. Res. 17 (2005) 57–64. doi:10.1680/adcr.2005.17.2.57.
[194] R. Crovetto, Evaluation of Solubility Data of the System CO2–H2O from 273 K to the Critical Point of Water, J. Phys. Chem. Ref. Data. 20 (1991) 575–589. doi:10.1063/1.555905.
[195] J.J. Carroll, J.D. Slupsky, A.E. Mather, The solubility of carbon dioxide in water at low pressure, J. Phys. Chem. Ref. Data. 20 (1991) 1201–1209. doi:10.1063/1.555900.
[196] B. Madé, A. Clément, B. Fritz, Modélisation thermodynamique et cinétique des réactions diagénétiques dans les bassins sédimentaires (in French), Rev. l'Institut Français Du Pétrole. 49 (1994) 569–602.
[197] T. Mori, K. Shiroyama, K. Kamimura, A. Yoda, On carbonation of Portland blast-furnace slag cement concrete, in: Proc. 26th Gen. Meet. Cem. Assoxiation Japan, The Cement Association of Japan, Tokyo (Japan), 1972: pp. 184–188.
[198] J. Jae-Dong, K. Hirai, H. Mihashi, Influence of Environmental Moisture and Temperature on Carbonation of Mortar (in Japanese), Concr. Res. Technol. 1 (1990) 85–94.
[199] Y. Loo, M. Chin, C. Tam, K. Ong, A carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete, Mag. Concr. Res. 46 (1994) 191–200.
[200] R. He, A Study on Carbonation for Low Calcium Fly Ash Concrete under Different Temperature and Relative Humidity, Electron. J. Geotech. Eng. 15 (2010) 1871–1877. http://www.ejge.com/2010/Ppr10.137/Ppr10.137.pdf.
[201] K. Matsuzawa, Y. Kitsutaka, M. Tsukagoshi, Effect of Humidity on Rate of Carbonation of Concrete Exposed to High-Temperature Environment, in: 4th Int. Symp. Ageing Manag. Maint. Nucl. Power Plants (ISaG 2010), Mitsubishi Research Institute, University of Tokyo (Japan), 2010: pp. 109–114. http://nisaplm.jp/html/img/04_reseach/PDF/Concrete Durability-2.pdf.
[202] G. Li, Y. Yuan, J. Du, Y. Ji, Determination of the apparent activation energy of concrete carbonation, J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. 28 (2013) 944–949. doi:10.1007/s11595-013-0798-y.
[203] L. Liu, J. Ha, T. Hashida, S. Teramura, Development of a CO2 solidification method for recycling autoclaved lightweight concrete waste, J. Mater. Sci. Lett. 20 (2001) 1791–1794. doi:10.1023/A:1012591318077.
[204] T. Ishida, C.-H. Li, Modeling of Carbonation Based on Thermo-Hygro Physics With Strong Coupling of Mass Transport and Equilibrium in Micro-Pore Structure of Concrete, J. Adv. Concr. Technol. 6 (2008) 303–316. doi:10.2208/jsceje.63.274.
[205] L.N. Plummer, E. Busenberg, The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO2-H2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO3-CO2-H2O, Geochim. Cosmochim. Acta. 46 (1982) 1011–1040.
[206] W.F. Cole, B. Kroone, Carbonate minerals in hydrated Portland cement, Nature. 184 (1959) BA57.
[207] W.F. Cole, B. Kroone, Carbon dioxide in hydrated Portland cement, J. Am. Concr. Inst. 56 (1960) 1275–1296.
[208] P.A. Sledgers, P.G. Rouxhet, Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate, Cem. Concr. Res. 6 (1976) 381–388.
[209] E.T. Stepkowska, J.M. Blanes, A. Justo, M.A. Aviles, J.L. Perez-Rodriguez, Thermo XRD-analysis of two aged cement pastes, J. Therm. Anal. Calorim. 80 (2005) 193–199. doi:10.1007/s10973-005-0635-4.
[210] S. Goñi, M.T. Gaztañaga, A. Guerrero, Role of Cement Type on Carbonation Attack, J. Mater. Res. 17 (2002) 1834–1842. doi:10.1557/JMR.2002.0271.
[211] F.H. Chung, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis, J. Appl. Crystallogr. 7 (1974) 519–525. doi:10.1107/S0021889874010375.
[212] F.H. Chung, Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. II. Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures, J. Appl. Crystallogr. 7 (1974) 526–531. doi:10.1107/S0021889874010387.
[213] E. Drouet, S. Poyet, P. Le Bescop, J.-M. Torrenti, X. Bourbon, Carbonation of hardened cement pastes: Influence of temperature, Cem. Concr. Res. (2019). doi:10.1016/J.CEMCONRES.2018.09.019.
[214] L. Alexander, P.H. Klug, Basic aspects of x-ray diffraction in quantitative difraction analysis of powder mixtures, Anal. Chem. 20 (1948) 886–889. doi:10.1021/ac60022a002.
[215] T. Ogino, T. Suzuki, K. Sawada, The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water, Geochim. Cosmochim. Acta. 51 (1987) 2757–2767.
[216] J. Kawano, N. Shimobayashi, A. Miyake, M. Kitamura, Precipitation diagram of calcium carbonate polymorphs: its construction and significance, J. Physics. Condens. Matter. 21 (2009) 425102. doi:10.1088/0953-8984/21/42/425102.
[217] Z. Šauman, Carbonization of porous concrete and its main binding components, Cem. Concr. Res. 1

(1971) 645–662.
[218] T. Nishikawa, K. Suzuki, S. Ito, K. Sato, T. Takebe, Decomposition of synthesized ettringite by carbonation, Cem. Concr. Res. 22 (1992) 6–14. doi:10.1016/0008-8846(92)90130-N.
[219] Q. Zhou, F. Glasser, Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite, Adv. Cem. Res. 12 (2000) 131–136.
[220] L. Black, C. Breen, J. Yarwood, K. Garbev, P. Stemmermann, B. Gasharova, Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air-A Raman spectroscopic study. Part II: Carbonated phases, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 908–917. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01429.x.
[221] S. Martínez-Ramírez, L. Fernández-Carrasco, Carbonation of ternary cement systems, Constr. Build. Mater. 27 (2012) 313–318. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.07.043.
[222] T. Ogino, T. Suzuki, K. Sawada, The rate and mechanism of polymorphic transformation of calcium carbonate in water, J. Cryst. Growth. 100 (1990) 159–167. doi:10.1016/0022-0248(90)90618-U.
[223] K. Sawada, The mechanisms of crystallization and transformation of calcium carbonates, Pure Appl. Chem. 69 (1997) 921–928. doi:10.1351/pac199769050921.
[224] X. Xu, J.T. Han, D.H. Kim, K. Cho, Two Modes of Transformation of Amorphous Calcium Carbonate Films in Air, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 2764–2770.
[225] H.J. Wierig, Long-term studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure, in: R.C.P.C. CPC14 (Ed.), Rilem Semin. Durab. Concr. Struct. under Norm. Outdoor Expo., Rilem, Hannover (Germany), 1984: pp. 239–249.
[226] I. Galan, C. Andrade, M. Castellote, Natural and accelerated CO2 binding kinetics in cement paste at different relative humidities, Cem. Concr. Res. 49 (2013) 21–28. doi:10.1016/j.cemconres.2013.03.009.
[227] M. Maage, Carbonation in concrete made of blended cements, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 65 (1986) 193–198.
[228] L. Jiang, B. Lin, Y. Cai, A model for predicting carbonation of high-volume fly ash concrete, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 699–702. doi:10.1016/S0008-8846(00)00227-1.
[229] P.H.R.R. Borges, N.B. Milestone, J.O. Costa, C.J. Lynsdale, T.H. Panzera, A.L. Christophoro, Carbonation durability of blended cement pastes used for waste encapsulation, Mater. Struct. 45 (2012) 663–678. doi:10.1617/s11527-011-9788-8.
[230] J. Khunthongkeaw, S. Tangtermsirikul, T. Leelawat, A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete, Constr. Build. Mater. 20 (2006) 744–753. doi:10.1016/j.conbuildmat.2005.01.052.
[231] S.A. Rodger, G.W. Groves, Electron-Microscopy Study of Ordinary Portland-Cement and Ordinary Portland Cement-Pulverized Fuel Ash Blended Pastes, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1037–1039. doi:10.1111/j.1151-2916.1989.tb06265.x.
[232] M. Atkins, E.E. Lachowski, F.P. Glasser, Investigation of solid and aqueous chemistry of 10-year-old Portland cements pastes; with and without silica modifier, Adv. Cem. Res. 5 (1993) 97–102.
[233] R. Taylor, I.G. Richardson, R.M.D. Brydson, Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 971–983. doi:10.1016/j.cemconres.2010.02.012.
[234] Q. Wang, J. Feng, P. Yan, The microstructure of 4-year-old hardened cement-fly ash paste, Constr. Build. Mater. 29 (2012) 114–119. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.08.088.
[235] L.J. Parrott, D.C. Killoh, Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete, Cem. Concr. Res. 19 (1989) 649–656.
[236] M.G. Alexander, J.R. Mackechnie, W. Yam, Carbonation of concrete bridge structures in three South African localities, Cem. Concr. Compos. 29 (2007) 750–759. doi:10.1016/j.cemconcomp.2007.06.005.
[237] I. Monteiro, F.A. Branco, J. De Brito, R. Neves, Statistical analysis of the carbonation coefficient in open air concrete structures, Constr. Build. Mater. 29 (2012) 263–269. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.10.028.
[238] A. Silva, R. Neves, J. De Brito, Statistical modelling of carbonation in reinforced concrete, Cem. Concr. Compos. 50 (2014) 73–81. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.12.001.
[239] T.P. Hills, F. Gordon, N.H. Florin, P.S. Fennell, Statistical analysis of the carbonation rate of concrete, Cem. Concr. Res. 72 (2015) 98–107. doi:10.1016/j.cemconres.2015.02.007.
[240] M. Guiglia, M. Taliano, Comparison of carbonation depths measured on in-field exposed existing r.c. structures with predictions made using fib-Model Code 2010, Cem. Concr. Compos. 38 (2013) 92–108. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.03.014.
[241] D.W.S. Ho, R.K. Lewis, Carbonation of concrete and its prediction, Cem. Concr. Res. 17 (1987) 489–504.
[242] T. Uomoto, Y. Takada, Factors affecting concrete carbonation ratio, Concr. Libr. JSCE. 21 (1993) 31–

44.
[243] S.K. Roy, K.B. Poh, D.O. Northwood, Durability of concrete—accelerated carbonation and weathering studies, Build. Environ. 34 (1999) 597–606. doi:10.1016/S0360-1323(98)00042-0.
[244] M.A. Sanjuan, C. Andrade, M. Cheyrezy, Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions, Adv. Cem. Res. 15 (2003) 171–180.
[245] N. Hyvert, A. Sellier, F. Duprat, P. Rougeau, P. Francisco, Dependency of C-S-H carbonation rate on CO2 pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation, Cem. Concr. Res. 40 (2010) 1582–1589. doi:10.1016/j.cemconres.2010.06.010.
[246] A. Leemann, F. Moro, Carbonation of concrete: the role of CO2 concentration, relative humidity and CO2 buffer capacity, Mater. Struct. 50 (2017) 30. doi:10.1617/s11527-016-0917-2.
[247] W. Ashraf, Carbonation of cement-based materials : Challenges and opportunities, Constr. Build. Mater. 120 (2016) 558–570. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.080.
[248] H. Cui, W. Tang, W. Liu, Z. Dong, F. Xing, Experimental study on effects of CO2 concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms, Constr. Build. Mater. 93 (2015) 522–527. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.06.007.
[249] T.A. Harrison, G. Khanna, S. Kandasami, M.D. Newlands, M.R. Jones, Experience of using the prTS 12390-12 accelerated carbonation test to assess the relative performance of concrete, Mag. Concr. Res. 64 (2012) 737–747. doi:10.1680/macr.11.00162.
[250] I.S. Yoon, O. Copuroglu, K.B. Park, Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete, Atmos. Environ. 41 (2007) 7274–7285. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.028.
[251] R. Neves, F. Branco, J. De Brito, Field assessment of the relationship between natural and accelerated concrete carbonation resistance, Cem. Concr. Compos. 41 (2013) 9–15. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.04.006.
[252] G.W. Groves, D.I. Rodway, I.G. Richardson, The carbonation of hardened cement pastes, Adv. Cem. Res. 3 (1990) 117–125.
[253] G.W. Groves, A. Brough, I.G. Richardson, C.M. Dobson, Progressive changes in the structure of hardened C3S cement pastes due to carbonation, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2891–2896.
[254] D.J. Anstice, C.L. Page, M.M. Page, The pore solution phase of carbonated cement pastes, Cem. Concr. Res. 35 (2005) 377–383. doi:10.1016/j.cemconres.2004.06.041.
[255] M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, C. Alonso, Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO2 concentrations, Mater. Struct. 42 (2009) 515–525. doi:10.1617/s11527-008-9399-1.
[256] R.M. Ghantous, Identification des phases d'initiation et de propagation de la corrosion des armatures enrobées dans un béton fissuré et carbonaté, Ph.D. Thesis, Université de Toulouse, 2016.
[257] R.M. Ghantous, S. Poyet, V. L'Hostis, N.C. Tran, R. François, Effect of accelerated carbonation conditions on the characterization of load-induced damage in reinforced concrete members, Mater. Struct. Constr. 50 (2017) 175. doi:10.1617/s11527-017-1044-4.
[258] V. Hiep Dang, R. François, V. L'Hostis, Effects of pre-cracks on both initiation and propagation of re-bar corrosion in pure carbon dioxide, EPJ Web Conf. 56 (2013) 06006. doi:10.1051/epjconf/20135606006.
[259] M. Auroy, Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires, Ph.D. Thesis, Université Paris-Est, 2014.
[260] M. Auroy, S. Poyet, P. Le Bescop, J.-M. Torrenti, T. Charpentier, M. Moskura, X. Bourbon, Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO2): impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking, Cem. Concr. Res. 109 (2018) 64–80. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.012.
[261] Y.S. Han, G. Hadiko, M. Fuji, M. Takahashi, Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH, J. Cryst. Growth. 289 (2006) 269–274. doi:10.1016/j.jcrysgro.2005.11.011.
[262] H. Deng, S. Wang, X. Wang, C. Du, X. Shen, Y. Wang, F. Cui, Two competitive nucleation mechanisms of calcium carbonate biomineralization in response to surface functionality in low calcium ion concentration solution, Regen. Biomater. 2 (2015) 187–195. doi:10.1093/rb/rbv010.
[263] L. Fernández-Díaz, Á. Fernández-González, M. Prieto, The role of sulfate groups in controlling CaCO3 polymorphism, Geochim. Cosmochim. Acta. 74 (2010) 6064–6076. doi:10.1016/j.gca.2010.08.010.
[264] M. Kellermeier, F. Glaab, R. Klein, E. Melero-García, W. Kunz, J.M. García-Ruiz, The effect of silica on polymorphic precipitation of calcium carbonate: an on-line energy-dispersive X-ray diffraction (EDXRD) study, Nanoscale. 5 (2013) 7054. doi:10.1039/c3nr00301a.
[265] P.C. Kreijger, The skin of concrete Composition and properties, Mater. Struct. 17 (1990) 275–283.
[266] J.M. Khatib, P.S. Mangat, Absorption charcateristics of concrete as a function of location relative to casting position, Cem. Concr. Res. 25 (1995) 999–1010.

[267] J.M. Khatib, P.S. Mangat, Porosity of cement paste cured at 45 °C as a function of location relative to casting position, Cem. Concr. Compos. 25 (2003) 97–108.
[268] E.E. Demirci, R. Sahin, Comparison of carbonation resistance and uniformity of SCC and CC core samples, Mag. Concr. Res. 66 (2014) 531–539.
[269] C. Andrade, C. Alonso, F. Molina, Cover cracking as a function of bar corrosion: Part I-Experimental test, Mater. Struct. 26 (1993) 453–464. http://link.springer.com/article/10.1007/BF02472805.
[270] T. El Maaddawy, A. Soudki, Effectiveness of impressed current technique to simulate corrosion of steel reinfocement in concrete, J. Mater. Civ. Eng. 15 (2003) 41–47. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2003)15.
[271] S. Caré, A. Raharinaivo, Influence of impressed current on the initiation of damage in reinforced mortar due to corrosion of embedded steel, Cem. Concr. Res. 37 (2007) 1598–1612. doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.022.
[272] B. Sanz, J. Planas, J.M. Sancho, Influence of corrosion rate on the mechanical interaction of reinforcing steel, oxide and concrete, Mater. Struct. Constr. 50 (2017) 1–14. doi:10.1617/s11527-017-1065-z.
[273] G. Nossoni, R. Harichandran, Current efficiency in accelerated corrosion testing of concrete, Corros. 68 (2012) 801–809. doi:10.5006/0428.
[274] F. Pedrosa, C. Andrade, Corrosion induced cracking: Effect of different corrosion rates on crack width evolution, Constr. Build. Mater. 133 (2017) 525–533. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.12.030.
[275] Y. Sun, G. Qiao, Influence of constant current accelerated corrosion on the bond properties of reinforced concrete, Int. J. Electrochem. Sci. 14 (2019) 4580–4594. doi:10.20964/2019.05.36.
[276] C. Van Nguyen, P. Lambert, Effect of current density on accelerated corrosion of reinforcing steel bars in concrete, Struct. Infrastruct. Eng. 14 (2018) 1535–1546. doi:10.1080/15732479.2018.1459745.
[277] M. Serdar, S. Poyet, V. L'Hostis, D. Bjegović, Carbonation of low-alkalinity mortars: Influence on corrosion of steel and on mortar microstructure, Cem. Concr. Res. 101 (2017) 33–45. doi:10.1016/j.cemconres.2017.08.013.
[278] N.S. Berke, M.P. Dallaire, M.C. Hicks, R.J. Hoopes, Corrosion of steel in cracked concrete, Corros. 49 (1993) 934–943. doi:10.5006/1.3293519.
[279] C. Arya, F.K. Ofori-Darko, Influence of crack frequency on reinforcement corrosion in concrete, Cem. Concr. Res. 26 (1996) 345–353.
[280] T.U. Mohammed, N. Otsuki, M. Hisada, T. Shibata, Effect of Crack Width and Bar Types on Corrosion of Steel in Concrete, J. Mater. Civ. Eng. 13 (2001) 194–201. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2001)13:3(194).
[281] P. Schiessl, M. Raupach, Laboratory Studies and Calculations on the Influence of Crack Width on Chloride-Induced Corrosion of Steel in Concrete, ACI Mater. J. 94 (1997) 56–61.
[282] R. François, G. Arliguie, Effect of microcracking and cracking on the development of corrosion in reinforced concrete members, Mag. Concr. Res. 51 (1999) 143–150. doi:10.1680/macr.1999.51.2.143.
[283] F.U.A. Shaikh, Effect of Cracking on Corrosion of Steel in Concrete, Int. J. Concr. Struct. Mater. 12 (2018). doi:10.1186/s40069-018-0234-y.
[284] R. François, J.C. Maso, Effect of damage in reinforced concrete on carbonation or chloride penetration, Cem. Concr. Res. 18 (1988) 961–970. doi:10.1016/0008-8846(88)90033-6.
[285] B. Tremper, The Corrosion of Reinforcing Steel in Cracked Concrete, ACI J. Proc. 43 (1947) 1137–1144.
[286] E. O'Neil, Study of Reinforced Concrete Beams Exposed to Marine Environment, ACI Spec. Publ. 65 (1980) 113–132.
[287] P. Fidjestol, N. Nilsen, Field Test of Reinforcement Corrosion in Concrete, ACI Spec. Publ. 65 (1980) 205–222.
[288] R.M. Ghantous, S. Poyet, V. L'Hostis, N.C. Tran, R. François, Effect of crack openings on carbonation-induced corrosion, Cem. Concr. Res. 95 (2017) 257–269. doi:10.1016/j.cemconres.2017.02.014.
[289] R.M. Ghantous, R. François, S. Poyet, V. L'hostis, F. Bernachy-Barbe, D. Meinel, L. Portier, N.C. Tran, Relation between crack opening and extent of the damage induced at the steel/mortar interface, Constr. Build. Mater. 193 (2018) 97–104. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.10.176.
[290] T.U. Mohammed, N. Otsuki, H. Hamada, T. Yamaji, Chloride-induced corrosion of steel bars in concrete with presence of gap at steel-concrete interface, ACI Mater. J. 99 (2002) 149–156.
[291] T.A. Soylev, R. François, Quality of steel-concrete interface and corrosion of reinforcing steel, Cem. Concr. Res. 33 (2003) 1407–1415. doi:10.1016/S0008-8846(03)00087-5.
[292] A. Kenny, A. Katz, Statistical relationship between mix properties and the interfacial transition zone around embedded rebar, Cem. Concr. Compos. 60 (2015) 82–91.

doi:10.1016/j.cemconcomp.2015.04.002.
[293] K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi, Multi-scale Modeling of Concrete Performance Integrated Material and Structural Mechanics, J. Adv. Concr. Technol. 1 (2003) 91–126.
[294] B. Huet, V. L'hostis, G. Santarini, D. Feron, H. Idrissi, Steel corrosion in concrete: Determinist modeling of cathodic reaction as a function of water saturation degree, Corros. Sci. 49 (2007) 1918–1932. doi:10.1016/j.corsci.2006.10.005.
[295] P. Dangla, W. Dridi, Rebar corrosion in carbonated concrete exposed to variable humidity conditions. Interpretation of Tuutti's curve, Corros. Sci. 51 (2009) 1747–1756. doi:10.1016/j.corsci.2009.04.029.
[296] M. Raupach, Investigations on the influence of oxygen on corrosion of steel in concrete—Part 1, Mater. Struct. 29 (1996) 174–184. doi:10.1007/BF02486163.
[297] A. Demoulin, C. Trigance, D. Neff, E. Foy, P. Dillmann, V. L'Hostis, The evolution of the corrosion of iron in hydraulic binders analysed from 46- and 260-year-old buildings, Corros. Sci. 52 (2010) 3168–3179. doi:10.1016/j.corsci.2010.05.019.
[298] J.L. Rendon, J. Cornejo, P. de Arambarri, C.J. Serna, Pore structure of thermally treated Goethite (α-FeOOH), J. Colloid Interface Sci. 92 (1983) 508–516.
[299] M. Nagao, Y. Yokota, T. Morimoto, Pore structure of iron oxides, Bull. Chem. Soc. Jpn. 51 (1978) 2423–2424.
[300] S. Poyet, W. Dridi, V. L'Hostis, D. Meinel, Microstructure and diffusion coefficient of an old corrosion product layer and impact on steel rebar corrosion in carbonated concrete, Corros. Sci. 125 (2017) 48–58. doi:10.1016/j.corsci.2017.06.002.
[301] V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, M.N. Fardis, Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, ACI Mater. J. 8 (1991) 186–196.
[302] V.G. Papadakis, Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress, Cem. Concr. Res. 30 (2000) 291–299.
[303] K. Githachuri, M.G. Alexander, Durability performance potential and strength of blended Portland limestone cement concrete, Cem. Concr. Compos. 39 (2013) 115–121. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.03.027.
[304] K. Celik, C. Meral, A. Petek Gursel, P.K. Mehta, A. Horvath, P.J.M. Monteiro, Mechanical properties, durability, and life-cycle assessment of self-consolidating concrete mixtures made with blended portland cements containing fly ash and limestone powder, Cem. Concr. Compos. 56 (2015) 59–72. doi:10.1016/j.cemconcomp.2014.11.003.
[305] M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.M. Salta, Effect of fly ash on concrete reinforcement corrosion studied by EIS, Cem. Concr. Compos. 22 (2000) 175–185. doi:10.1016/S0958-9465(00)00003-2.
[306] E. Ghafari, M. Arezoumandi, H. Costa, E. Júlio, Influence of nano-silica addition in the durability of UHPC, Constr. Build. Mater. 94 (2015) 181–188. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.009.
[307] B. Lothenbach, G. Le Saout, M. Ben Haha, R. Figi, E. Wieland, Hydration of a low-alkali CEM III/B–SiO2 cement (LAC), Cem. Concr. Res. 42 (2012) 410–423. doi:10.1016/j.cemconres.2011.11.008.

Annexe : CV succinct

Formation initiale

1993-1995 Lycée Rouvière (Toulon, 83)
- Baccalauréat scientifique (série E : mathématiques & techniques)
- Classe préparatoire T (physique et technologie)

1995-2000 Ecole Normale Supérieure de Cachan, département de Génie Civil
- Licence, Maitrise, DEA & Magistère de génie civil (option structures et ouvrages)
- Agrégation externe de génie civil (option structure et ouvrages)

2000-2003 Université de Marne la Vallée (Paris-Est), Laboratoire de Mécanique
- Thèse de doctorat (sous la direction Jean-Michel Torrenti et en partenariat avec EDF) : « Etude des structures atteintes par la réaction alcali-silice dans un environnement thermo-hydro-mécanique variable »
→ Étude de l'influence des échanges d'eau et de la granulométrie des granulats réactifs sur la cinétique et les gonflements induits par la réaction alcali-silice.
- Monitorat à l'IUP de Génie Civil

2003-2004 Université de Marne la Vallée (Paris-Est)
- ATER à l'IUT de Génie Civil

Poste actuel

Depuis novembre 2004, j'occupe un poste d'ingénieur-chercheur au Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) sur le centre de Saclay. Au sein de la Direction de l'Energie Nucléaire (DEN) et plus particulièrement du Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et des Argiles (LECBA), l'objectif du poste est principalement de mener des actions de R&D en soutien aux industriels du secteur électronucléaire. Les thématiques abordées s'inscrivent principalement dans le cadre de la durabilité des matériaux cimentaires et des structures en béton armé. Mes principales thématiques de travail sont les suivantes :

- Perméabilité
- Carbonatation atmosphérique
- Transport d'eau en conditions insaturées
- Dégradation chimique accélérée (nitrate d'ammonium)
- Formulation et mise en œuvre des bétons à bas-pH
- Hydratation et comportement au jeune âge
- Corrosion des armatures
- Conseil & expertise intra- et extra-CEA

(Co-)Encadrement d'étudiants

Thèses de doctorat

1. **Emeline DROUET** (ENS Cachan, 2007-2010, Dir. J.-M. Torrenti, financement CEA-Andra) : « Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires, prise en compte des transferts hydriques »

2. **Martin AUROY** (Univ. Paris-Est, 2011-2014, Dir. J.-M. Torrenti, financement CEA-Andra) : « Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires »
3. **Rita Maria GHANTOUS** (Univ. Toulouse, 2013-2016, Dir. R. François, financement CEA-EDF) : « Identification des phases d'initiation et de propagation de la corrosion des armatures enrobées dans un béton fissuré et carbonaté »
4. **Ekoé KANGNI-FOLI** (PSL, 2016-2019, Dir. J.-B. d'Espinose de Lacaillerie, financement CEA-IRSN) : « Apport de matériaux cimentaires modèles à la description de la cinétique de carbonatation des bétons bas-pH : conséquences sur la microstructure, le transfert de gaz et la déformation »

Diplômes de recherche technologique (DRT)[21]

1. **Sébastien CHARLES** (Univ. Evry, 2007-2008, financement CEA) : « Influence des paramètres hydriques et structuraux sur la corrosion des armatures dans le béton armé »
2. **Magalie PIERRE** (Univ. Evry, 2008-2009, financement CEA-ANR) : « Projet ANR APPLET (GT1), caractérisation de la variabilité des bétons : perméabilité au gaz et dégradation accélérée »
3. **Karine TRENTIN** (Univ. Evry, 2010-2011, financement CEA-EDF) : « Comportement T-H-M de matériaux dans l'électronucléaire : mise en œuvre d'un dispositif expérimental et caractérisation des isothermes d'adsorption »

Post-docs

1. **Matthieu BRIFFAUT** (2010-2011, financement CEA) : « Etude expérimentale du transport et de l'évolution de phases ferreuses dans un béton »
2. **Marijana SERDAR** (2014-2016, financement NEWFELPRO) : « Phenomenological Modelling of Carbonation-Induced Corrosion of Radioactive Waste Disposal Structures (PHENEMICS) »

Licence/Master

1. **Thomas LE GOUEZIGOU** (IFIPS, 2006, financement CEA-Andra) : « Etude de la carbonatation en température de matériaux cimentaires »
2. **Grégory BARBIER** (ENS Cachan, 2006, financement CEA-Andra) : « Modélisation et simulation numérique de la carbonatation atmosphérique des bétons »
3. **Perrine HAGEN** (ENSEEG, 2007, financement CEA) : « Programme Galatée : modélisation Thermo-Hydrique des structures en béton »
4. **Vincent BARSOLLE** (ESTP, 2008, financement CEA) : « Caractérisation des transferts hydriques dans les bétons dans le but d'étudier le couplage entre le séchage et la corrosion »
5. **Thibault HOLTZAPFFEL** (ICAM, 2008, financement CEA) : « Etude du comportement Thermo-Hydrique de Galatée »
6. **Chloé GUERILLOT** (Univ. Paris 7, 2009, financement CEA-ANR) : « Apport de l'analyse d'images à la caractérisation de la dégradation des matériaux cimentaires »
7. **Mathilde ROBIAL** (Paris-Est, 2009, financement CEA-Andra) : « Influence des conditions environnementales sur la carbonatation des matériaux cimentaires »

[21] Le DRT est un diplôme de 3ème cycle (niveau bac +6), post master, sanctionnant des travaux de R&D à finalité technologique effectués pendant une période de 18 mois. Le diplôme est décerné après remise d'un manuscrit et soutenance devant un jury. En ce sens, le DRT est proche de la thèse de doctorat.

8. **Nicolas HONORE** (IFMA, 2009, financement CEA-EDF) : « Détermination de la variabilité des propriétés hydriques d'un béton à l'aide de l'outil de calcul Cast3m et étude de sensibilité d'un outil Thermo-Hydro-Mécanique »
9. **Quentin CHAZELAS** (ENS Cachan, 2010, financement CEA) : « La corrosion par chlorure dans les structures en béton armé : évolution et rôle des produits de corrosion »
10. **Arnaud VAUTE** (Univ. Grenoble 1, 2010, financement CEA-ANR) : « Dégradation chimique accélérée au nitrate d'ammonium : étude de l'influence de la concentration de la solution lixiviante »
11. **Joseph DE LA VILLEON** (Univ. Paris 6, 2011, financement CEA) : « Simulation Thermo-Hydro-Mécanique d'une structure d'entreposage de déchets radioactifs en subsurface »
12. **Anaïs GRANDCLERC** (SIGMA Clermont, 2013, financement CEA) : « Etude de la sorption de l'eau sur les minéraux élémentaires de la pâte de ciment durcie par dynamique moléculaire »
13. **Héloïse MONNIER** & **Lucie EZELIS** (Inst. Villebon-Charpak, 2015, financement CEA) : « Utilisation de la diffraction des rayons X comme sonde de la dégradation des matériaux cimentaires »
14. **Timothée NGUYEN** (ENSAM, 2015, financement CEA-Andra) : « Etude de l'impact de la carbonatation sur les propriétés de transports en milieu insaturé des matériaux cimentaires »
15. **Gaëlle LHERITEAU** (Univ. Paris 6, 2018, financement CEA-IRSN) : « Etude des matériaux cimentaires à bas-pH »
16. **Estellanne PERSYN** (Univ. Bordeaux, 2018, financement MDPA) : « Etude de l'hydratation d'un ciment par une saumure saturée en chlorure de sodium »

Apprentissage

1. **Christelle IYAMBA** (ESTL, 2016, financement CEA-EDF) : « Caractérisation de la corrosion des armatures en acier dans les matériaux cimentaires fissurés »
2. **Vincent DUTZER** (Univ. Evry, 2016-2017) : « Carbonatation atmosphérique des bétons à bas-pH »

Production scientifique

Articles

R1. Poyet et coll. Etude expérimentale et modélisation de l'influence de l'eau sur la réaction alcali-silice. *Eur. J. Env. Civil Eng.* 8(2-3) 345-66 (2004)
R2. Poyet et coll. Modélisation chimique de la réaction alcali-silice : prise en compte de l'influence de la distribution granulaire réactive. *Eur. J. Env. Civil Eng.* 8(8) 905-29 (2004)
R3. Poyet et coll. Influence of water on alkali-silica reaction: experimental study and numerical simulations. *Mater. J. Civil Eng. (ASCE)* 18(4), 588-96 (2006)
R4. Poyet et coll. Chemical modelling of Alkali-Silica Reaction: influence of the reactive aggregate size distribution. *Mater. Struct.* 40(2) 229-39 (2007)
R5. Poyet, Experimental investigation of the effect of temperature on the first desorption isotherm of concrete. *Cem. Concr. Res.* 39(11) 1052-59 (2009)
R6. Poyet & Charles, Temperature dependence of the sorption isotherms of cement-based materials: heat of sorption and Clausius–Clapeyron formula. *Cem. Concr. Res.* 39(11) 1060-67 (2009)
R7. Poyet & Torrenti, Caractérisation de la variabilité des performances des bétons : application à la durabilité des structures. *Annales du BTP*, avril-juin, 6-12 (2010)
R8. Charles et coll. Visual parameters of chloride-induced corrosion of reinforced concrete structures. *Eur. J. Env. Civil Eng.* 15(1) 9-24 (2011)

R9. Poyet et coll. Assessment of the unsaturated water transport properties of an old concrete: determination of the pore-interaction factor. *Cem. Concr. Res.* 41(10) 1015-23 (2011)
R10. de Larrard et coll. Modelling the influence of temperature on accelerated leaching in ammonium nitrate. *Eur. J. Env. Civil Eng.* 16(3-4) 322-35 (2012)
R11. Poyet et coll. Accelerated leaching of cementitious materials using ammonium nitrate (6M): influence of test conditions. *Eur. J. Env. Civil Eng.* 16(3-4) 336-51 (2012)
R12. Poyet & Bourbon, Experimental Investigation of Concrete Packages for Radioactive Waste Management: Permeability and Influence of Junctions. *Transp. Porous Media* 95(1) 55-70 (2012)
R13. Bary et coll. Simulations of the thermo-hydro-mechanical behaviour of an annular reinforced concrete structure heated up to 200 °C, *Engin. Struct.* 36, 302-315 (2012)
R14. Aït-Mokhtar et coll. Experimental investigation of the variability of concrete durability properties. *Cem. Concr. Res.* 45(1) 21-36 (2013)
R15. Poyet, Determination of the intrinsic permeability to water of cementitious materials: Influence of the water retention curve, *Cem. Concr. Compos.* 35(1) 127-35 (2013)
R16. Auroy et coll. Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials, *Cem. Concr. Res.* 74, 44-58 (2015)
R17. Drouet et coll. Temperature influence on water transport in hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 76, 37-50 (2015)
R18. Honorio et coll. Modeling hydration kinetics based on boundary nucleation and space-filling growth in a fixed confined zone, *Cem. Concr. Res.* 83, 31-44 (2016)
R19. Poyet, Describing the influence of temperature on water retention using van Genuchten equation. *Cem. Concr. Res.* 84, 41-47 (2016)
R20. Poyet et coll. The use of sorption balance for the characterization of the water retention curve of cement-based materials. *J. Adv. Concr. Technol.* 14(7) 354-367 (2016)
R21. Ghantous et coll. Effect of crack openings on carbonation-induced corrosion. *Cem. Concr. Res.* 95, 257-269 (2017)
R22. Ghantous et coll. Effect of accelerated Carbonation conditions on the characterization of load-induced damage in reinforced concrete members. *Mater. Struct.* 50:175 (2017)
R23. Serdar et coll. Carbonation of low-alkalinity mortars: Influence on corrosion of steel and on mortar microstructure. *Cem. Concr. Res.* 101, 33-45 (2017)
R24. Poyet et coll. Microstructure and diffusion coefficient of an old corrosion product layer and impact on steel rebar corrosion in carbonated concrete, *Corros. Sci.* 125 48-58 (2017)
R25. Bar Nes et coll. Sr immobilization in irradiated Portland cement paste exposed to carbonation. *Cem. Concr. Res* 107, 152-162 (2018)
R26. Auroy et coll. Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO_2): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking. *Cem. Concr. Res*. 109, 64-80 (2018)
R27. Ghantous et coll. Relation between crack opening and extent of the damage induced at the steel/mortar interface, *Constr. Build. Mater.* 193, 97-104 (2018)
R28. Drouet et coll. Carbonation of hardened cement pastes: influence of temperature, *Cem. Concr. Res.* 115, 445-459 (2019)
R29. Poyet et coll. Analysis of water transport in unsaturated conditions: comparison between labcrete and fieldcrete, *Constr. Build. Mater.* 205, 443-455 (2019)
R30. Dutzer et coll. The link between gas diffusion and carbonation in hardened cement pastes, *Cem. Concr. Res.* 123, 105795 (2019)

Conférences

C1. Torrenti et coll. Application du modèle de dégradation du béton au cas des milieux fissurés et au couplage avec la mécanique. Concrete: from material to structure, The International RILEM Conference, Arles, France (1998)

C2. Poyet et coll. An homogenisation theory to study the aggregate size range effect on ASR swelling: numerical implementation and experimental fitting. 6th CANMET–ACI, Salonique, Grèce (2003)
C3. Poyet et coll. Modelling of Alkali-Silica Reaction, part 1: Influence on aggregate size range on chemical modelling of ASR. 12th ICAAR, Pékin, Chine (2004)
C4. Poyet et coll. Modelling of Alkali-Silica Reaction, part 2: Influence of water on ASR. 12th ICAAR, Pékin, Chine (2004)
C5. Poyet et coll. Modelling of Alkali-Silica Reaction, part 3: Modelling of structural effects induced by ASR. 12th ICAAR, Pékin, Chine (2004)
C6. Foray et coll. Assessment at the laboratory scale of several factors affecting ASR reaction to build a model validation database. 12th ICAAR, Pékin, Chine (2004)
C7. Poyet, The Belgian Supercontainer concept: study of the concrete buffer behaviour in service life, Workshop NUCPERF, Cadarache, France (2006)
C8. Poyet & Ranc, Study of the hygro-mechanical behaviour of concrete: dessiccation of girders in isothermal conditions, Fontevraud 6, Fontevraud, France (2006)
C9. Poyet & Pineau, Experimental investigation of the influence of junctions on concrete gas permeability. CONSEC'07, Tours, France (2007)
C10. Poyet, The Belgian Supercontainer concept for radioactive waste geological disposal: study of the concrete buffer thermo-hydric behaviour. GeoProc'08, Lille, France (2008)
C11. Charles et coll. Impact of moisture parameters on the chloride induced corrosion in concrete. Workshop NUCPERF, Cadarache, France (2009)
C12. Drouet et coll. Chemical changes and carbonation profiles of carbonated cement pastes at 80°C for different relative humidities. CONSEC'10, Merida, Mexique (2010)
C13. Cremona et coll. Probabilistic and predictive performance-based approach for assessing reinforced concrete structures lifetime: the applet project. AMP 2010, Toronto, Canada (2010)
C14. Auroy et coll. Impact of carbonation on the durability of cementitious materials: water transport properties characterization. NUCPERF 2012, Cadarache, France (2012)
C15. Auroy et coll. Impact of carbonation on water transport properties of cement-based materials, NUWCEM, Avignon, France (2014)
C16. Poyet et coll. Formulating a low-alkalinity and self-consolidating concrete for the DOPAS-FSS experiment. NUWCEM, Avignon, France (2014)
C17. Bar Nes et coll. Effects of carbonation, irradiation and temperature onto strontium immobilization into a cementitious matrix, NUWCEM, Avignon, France (2014)
C18. Ghantous et al. Influence of cracks on rebar corrosion in carbonated concretes, Fontevraud 8, Avignon, France (2014)
C19. Åhs et coll. A model to predict moisture conditions in concrete reactor containments, Fontevraud 8, Avignon, France (2014)
C20. Auroy et coll. Representativeness of accelerated carbonation testing of cement pastes, XXII Nordic Concrete Research Symposium, Reykjavik, Islande (2014)
C21. Ghantous et coll. Experimental and numerical characterization of load-induced damage in reinforced concrete members, FraMCoS-9, Berkeley, California USA (2016)
C22. Ghantous et coll. Identification of rebar corrosion induced by carbonation in cracked concrete subjected to different environmental conditions, EuroCorr, Montpellier, France (2016)
C23. Serdar et coll. Carbonation induced corrosion of steel in mortar based on low-pH binders, EuroCorr, Montpellier, France (2016)
C24. Kangni-Foli et coll. Designing model system for low-pH cement carbonation, NUWCEM, Avignon, France (2018)
C25. Bary & Poyet, Numerical analysis of the drying kinetics in 3D concrete specimens of different sizes, SynerCrete'18, Funchal, Portugal (2018)
C26. Kangni-Foli et coll. C/S ratio influence on the carbonation of cementitious material using designed model systems, SMSS, Rovinj, Croatie (2019)

C27. Kangni-Foli et coll. Calcium alumino-silicate hydrates (C-A-S-H) carbonation kinetics, 15th ICCC, Prague, République Tchèque (2019)