



HAL
open science

Transport des ions chlorure dans les bétons soumis au marnage : modélisation et étude de sensibilité

Nicolas Reuge, François Bignonnet, Stéphanie Bonnet

► To cite this version:

Nicolas Reuge, François Bignonnet, Stéphanie Bonnet. Transport des ions chlorure dans les bétons soumis au marnage : modélisation et étude de sensibilité. Congrès Français du Génie Civil (CFGC 2023), May 2023, Paris, France. pp.196-206, 10.26168/ajce.41.1.20 . hal-04262525

HAL Id: hal-04262525

<https://hal.science/hal-04262525>

Submitted on 27 Oct 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial 4.0 International License

Transport des ions chlorure dans les bétons soumis au marnage : validation d'un modèle physico-chimique simplifié

Nicolas Reuge¹, François Bignonnet¹, Stéphanie Bonnet¹

¹Nantes Université, Ecole Centrale Nantes, CNRS, GeM, UMR 6183 F-44600 Saint-Nazaire France

RESUME En environnement maritime, les structures en béton armé exposées au marnage sont sujettes à une pénétration rapide des ions chlorure et donc à une corrosion prématurée des armatures. Cette étude propose deux modèles de transport basés sur une approche physicochimique des phénomènes, un modèle détaillé et un modèle simplifié. Leurs hypothèses sont énoncées et ces modèles sont décrits : le modèle détaillé tient compte du transport des gaz (air et vapeur d'eau) tandis que le modèle simplifié l'ignore. Ces deux modèles sont comparés numériquement et il en ressort que le modèle simplifié se révèle suffisamment précis dans les conditions opératoires étudiées. A notre connaissance, un tel modèle simplifié n'a jamais été utilisé auparavant en tenant compte de conditions de marnage réalistes. Sur la base du modèle simplifié, les résultats issus des simulations sont comparés à des mesures effectuées in-situ sur un béton Portland ordinaire après 28 ans d'exposition au marnage. S'il s'avère que les simulations surestiment la concentration en ions chlorure dans la zone de convection, les résultats s'accordent dans la zone de diffusion. Enfin, l'effet de la perméabilité intrinsèque du béton et l'effet de la saturation partielle en eau sur la fixation des ions sont étudiés numériquement.

Mots-clefs structures en béton armé, transport des chlorures, marnage, modélisation

I. INTRODUCTION

La corrosion dans les bétons armés induite par la présence des ions chlorure en environnements maritimes est un sujet de préoccupation majeure. C'est tout particulièrement le cas pour les structures (bâtiments, ponts et quais) soumis au marnage ou aux éclaboussures (Al-Rabiah et al., 1990). Les cycles d'immersion/émersion favorisent la pénétration des ions chlorure, leur fixation à la matrice cimentaire et leur propagation jusqu'aux armatures en acier (Achour et al., 2019). La corrosion de ces dernières favorise la fissuration et l'endommagement de toute la structure.

Ainsi, il est crucial de comprendre les mécanismes impliqués dans le transport des chlorures pour développer des modèles de prédiction de durée de vie fiables et également d'adapter la formulation des bétons. Deux types de modèles de transport peuvent être utilisés : les modèles ingénieurs basés sur la 2nde loi de Fick, généralement associés à des approches probabilistes tel que réalisé dans le "fib model code" (Gelhen et al., 2015), et les modèles physicochimiques reposant sur une description exhaustive des phénomènes (Baroguel-Bouny et al., 2011, Achour et al., 2019).

Les modèles ingénieurs sont utiles de par leur rapidité et simplicité d'utilisation mais négligent des phénomènes hygriques et advectifs qui jouent un rôle dans la pénétration des ions Cl.

Dans une première partie, des considérations préliminaires, des relations constitutives et les équations de conservations seront explicitées. Sur cette base, deux modèles physicochimiques (détaillé/simplifié) seront comparés : en prenant en compte ou pas le transport des espèces gazeuses. Enfin, sur la base du modèle physicochimique simplifié, les résultats de simulation seront comparés à des mesures effectuées in-situ sur un béton ordinaire à base de ciment Portland soumis au marnage pendant 28 ans.

II. MODELE DE TRANSPORT

A. Considérations préliminaires et relations constitutives

Dans la porosité du matériau, on considère deux phases α : la phase gazeuse (g) et la phase liquide (l). La phase gazeuse contient deux espèces : la vapeur d'eau (v) et l'air (a). La phase liquide est l'eau liquide (e), laquelle contient des ions chlorure (Cl). La fraction volumique d'eau liquide contenue dans la porosité ouverte φ est appelée degré de saturation S_l . Dans la phase gazeuse, la quantité d'une espèce gazeuse i sera exprimée en pression partielle P_i .

Le transport des ions Cl a lieu dans l'eau liquide. Une partie de ces ions peut être adsorbée par physisorption et chimisorption dans le matériau, ces ions fixés sont considérés immobiles. La concentration des chlorures sera notée c_{Cl} (mol.m⁻³ de solution) ou C_{Cl} (mol.m⁻³ de matériau). Cl est considéré ici comme étant l'unique espèce ionique, ainsi, son interaction avec d'autres ions présents en solution est négligée. Des approches multi-espèces ioniques ont été développées antérieurement (Wang, 2012 ; Achour et al., 2019) mais l'importance de l'interaction des ions Cl avec les autres ions semble être mineure par rapport aux autres mécanismes de transport (Wang, 2012). De plus, les concentrations ioniques initiales dépendent significativement de la formulation du béton et ceci introduit des sources d'incertitudes supplémentaires.

Dans la profondeur du matériau poreux (coordonnée cartésienne x), les vitesses des deux phases sont décrites par la loi de Darcy :

$$v_{\alpha} = -K k_{r,\alpha} \eta_{\alpha}^{-1} \partial/\partial x (P_{\alpha}) \quad (1)$$

où η_{α} est la viscosité dynamique, K et $k_{r,\alpha}$ sont respectivement les perméabilités intrinsèques et relatives. En théorie, K est indépendante de la phase considérée (l ou g), on suppose que c'est effectivement le cas. La sorption de l'eau par le matériau dépend de l'humidité relative Hr , le degré de saturation étant communément relié à cette dernière par le modèle de Van Genuchten (VG) (Van Genuchten, 1980) :

$$S_l(Hr) = \left[1 + \left(-\rho_e R T M_e^{-1} a^{-1} \ln(Hr) \right)^{1/(1-m)} \right]^{-m} \quad (2)$$

où a (Pa) et m (-) sont les coefficients VG ajustables sur des mesures de sorption et ρ_e, M_e sont les masses volumique et molaire de l'eau. Hr est par définition égale à $P_v/P_{v,sat}$, où $P_{v,sat}$ s'exprime en

fonction de la température T par la relation de Clausius-Clapeyron. La relation entre pression liquide et pression gazeuse s'exprime ainsi :

$$P_l = P_g - P_c(S_l), \text{ avec : } P_c(S_l) = a(S_l^{-1/m} - 1)^{1-m} \quad (3, 4)$$

où P_c est la pression capillaire qui est exprimée selon la loi Kelvin en fonction de S_l et des coefficients VG (Baroguel-Bouny et al., 2011). D'après (Van Genuchten, 1980), les perméabilités relatives peuvent être estimées par les formules suivantes :

$$k_{r,l} = S_l^{1/2} \left[1 - (1 - S_l^{1/m})^m \right]^2, \text{ et : } k_{r,g} = (1 - S_l)^p (1 - S_l^{1/m})^{2m} \quad (5, 6)$$

où p est un paramètre ajustable dont la valeur a été estimée à 3,5 d'après (Baroguel-Bouny et al., 2011). Le flux molaire de l'espèce gazeuse i (v ou a) s'exprime ainsi :

$$J_{D,i} = -P_{atm} (RT)^{-1} f(\varphi, S_l) D_{v,a} \partial/\partial x (P_i/P_g) \quad (7)$$

où P_{atm} est la pression atmosphérique et $D_{v,a}$ le coefficient de diffusion binaire air/vapeur. Les effets du réseau poreux et de l'état hygrique sont pris en compte via le facteur de résistance f , qui, selon (Millington et Shearer, 1970), peut être exprimé ainsi :

$$f(\varphi, S_l) = \varphi^{x_f} (1 - S_l)^{y_f} \quad (8)$$

où x_f et y_f sont des paramètres ajustables, respectivement estimés à 2,74 et 4,2 d'après (Thiery et al., 2004).

D'après (Baroguel-Bouny et al., 2011), le coefficient de diffusion effectif des ions Cl libres dans la phase liquide peut être estimé ainsi :

$$D_{eff}(S_l) = S_l^\lambda D_{eff,0} \quad (9)$$

où $D_{eff,0}$ est la diffusivité des ions Cl dans le milieu poreux saturé en eau (ce qui peut être déterminé expérimentalement) est λ est un paramètre ajustable, dont la valeur a été estimée à 6 d'après (Baroguel-Bouny et al., 2011). Les concentrations des ions Cl, libres en solution $c_{Cl,l}$ (mol.m⁻³ de solution) ou adsorbés au niveau des parois porales $C_{Cl,a}$ (mol.m⁻³ de matériau), sont reliées par les isothermes de sorption décrites par un modèle de Freundlich modifié :

$$C_{Cl,a}(c_{Cl,l}) = \mu (S_l^\beta c_{Cl,l})^\gamma \quad (10)$$

où les coefficients μ et γ peuvent être déterminés par ajustement sur l'expérience. La relation classique de Freundlich (i.e. $\beta = 0$) s'applique lorsque le milieu est saturé en eau. A notre connaissance, l'effet de l'insaturation sur la fixation des ions Cl n'a jamais été étudié. On s'est proposé d'en tenir compte en pondérant $c_{Cl,l}$ par S_l^β , où β est un paramètre ajustable ($0 \leq \beta \leq 1$).

B. Modèle détaillé

Les équations de conservation de la masse exprimées sous forme molaire conduisent à décrire le problème par le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (\varphi S_i a_0 + \varphi (1 - S_i) Hr) - \frac{\partial}{\partial x} \left[a_0 K k_{r,i} \eta_i^{-1} \frac{\partial}{\partial x} (P_i) + Hr K k_{r,g} \eta_g^{-1} \frac{\partial}{\partial x} (P_g) \right. \\ \left. + P_{atm} f D_{v,a} \frac{\partial}{\partial x} (Hr P_g^{-1}) \right] = 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} (\varphi (1 - S_i) P_a) - \frac{\partial}{\partial x} \left[P_a K k_{r,g} \eta_g^{-1} \frac{\partial}{\partial x} (P_g) + P_{atm} f D_{v,a} \frac{\partial}{\partial x} (P_a P_g^{-1}) \right] = 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} (\varphi S_i c_{Cl,i} + C_{Cl,a}) - \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{eff} \frac{\partial}{\partial x} (c_{Cl,i}) + c_{Cl,i} K k_{r,i} \eta_i^{-1} \frac{\partial}{\partial x} (P_i) \right] = 0 \end{array} \right. \quad (11, 12, 13)$$

$$\text{avec : } a_0 = RT \rho_e (M_e P_{v,sat})^{-1} \quad (14)$$

L'équation (11) décrit le transport de l'eau sous forme liquide/vapeur (inconnue : Hr), l'équation (12), le transport de l'air (inconnue : P_a) et l'équation (13), le transport des ions Cl (inconnue : $c_{Cl,i}$). Les relations de fermetures sont données par les équations (2), (3) et (4).

C. Modèle simplifié

On suppose ici que le transport des gaz peut être ignoré. La motivation d'une telle simplification est double : moins de paramètres matériau ont besoin d'être déterminés et les temps de calcul sont réduits significativement. Selon cette hypothèse, l'équation (13) reste inchangée, l'équation (12) est supprimée et l'équation (11) se réduit à :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varphi S_i) - \frac{\partial}{\partial x} \left[K k_{r,i} \eta_i^{-1} \frac{\partial}{\partial t} (P_i) \right] = 0 \quad (15)$$

Son inconnue est désormais S_i . Dans la relation de fermeture (3), P_g est considéré égal à P_{atm} . Notons que le problème demeure dépendant aux coefficients de sorption VG via la relation (4). Les propriétés $k_{r,g}$ et f disparaissent du problème et donc également les paramètres ajustables : p , x_f et y_f . Des simplifications similaires ont déjà été étudiées pour la modélisation du séchage (Thierry et al., 2007) mais pas, à notre connaissance, couplées au transport d'ions Cl en conditions de marnage réalistes.

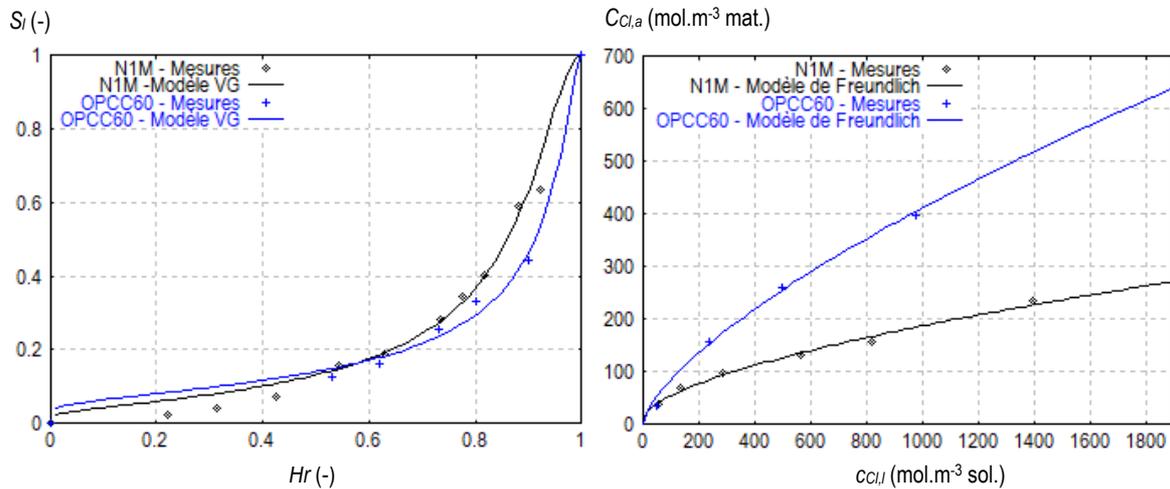
II. COMPARAISONS DES MODELES EN SITUATION DE MARNAGE

A. Propriétés des matériaux

Pour les simulations préliminaires, le choix de matériaux s'est porté sur le mortier M1N qui a fait l'objet de caractérisations poussées (Bonnet et Perrin, 1999) et un béton ordinaire à base de ciment Portland appelé OPCC60 caractérisé dans (Ben Fraj et al., 2012). Un béton très similaire a été étudié sur site (Othmen et al., 2018). Les propriétés de ces deux matériaux sont synthétisées dans le tableau 1 et représentées dans les figures 1a et 1b. A noter que pour M1N, la valeur de K de 6.10^{-20} m^2 a été obtenue par analyse inverse (à partir de mesures d'imbibition/séchage) tandis que pour OPCC60, la valeur de 3.10^{-20} m^2 est donnée à titre purement indicatif (Bamforth, 1987).

TABLEAU 1. Propriétés du mortier M1N (Bonnet et Perrin, 1999) et du béton OPCC60 (Ben Fraj et al., 2012)

	ϕ (-)	a (Pa)	m (-)	μ	γ (-)	K (m ²)	$D_{eff,0}$ (m ² .s ⁻¹)
M1N	0,13	11.10 ⁶	0,49	2,61	0,61	6.10 ⁻²⁰	2.10 ⁻¹²
OPCC60	0,14	4,75.10 ⁶	0,4	3,5	0,69	3.10 ⁻²⁰	0,7.10 ⁻¹²

**FIGURE 1.** N1M & OPCC60 : (a) isothermes d'adsorption et de (b) fixation, mesures (Bonnet et Perrin, 1999, Ben Fraj et al., 2012) et modèles de propriétés

B. Simulations de marnage

Les deux modèles (détaillé/simplifié) ont été implémentés dans le logiciel FlexPDE®, solveur éléments finis basé sur une procédure itérative de type Newtown-Raphson modifié. Les maillages, raffinés de manière adaptative, n'ont pas dépassé 100 nœuds dans le cadre de cette étude. Le pas de temps était également adaptatif.

On a considéré une profondeur L de 10 cm pour les matériaux étudiés. En conditions d'immersion, leur face exposée a été considérée soumise à une humidité relative ambiante (RH) de 99,9% (et non 100% pour éviter des instabilités numériques) et à une concentration en ions Cl libre égale à 598 mol.m⁻³ ($c_{Cl,mer}$, eau de mer). En conditions d'émersion, RH a été considérée égale à 80% et la pression de l'air égale à P_{atm} . On a considéré des cycles d'immersion/émersion de 6h/6h (soit une période de 12h pour un cycle de marnage) avec des transitions adoucies (passage progressif de RH de 99,9% à 80% en 1 h et inversement). On a considéré des conditions de flux nuls pour la face non exposée. T a été fixée à 13°C et β à zéro. Initialement, à l'intérieur des matériaux, Hr a été fixée de manière à ce que S_{i0} soit égal à 0,8 avec le modèle détaillé et S_{i0} a directement été fixée à 0,8 avec le modèle simplifié et enfin, $c_{Cl,i}$ a été fixée à zéro.

Les simulations de marnage ont été effectuées sur des temps respectifs de 12 ans et 36 ans pour M1N et OPCC60. La concentration totale en chlorures et la concentration normalisée C^* sont définis ainsi :

$$C^* = C_{Cl,tot} / (\varphi c_{Cl,mer}), \text{ avec : } C_{Cl,tot} = \varphi S_l c_{Cl,l} + C_{Cl,a} \quad (16,17)$$

C^* peut être appelé "enrichissement", si la porosité est saturée en eau de mer et en l'absence de Cl adsorbé, C^* est égal à 1. Les résultats des simulations sont représentés sur les figures 2a et 2b pour N1M et OPCC60 respectivement : les profils de C^* sont représentés à différences échelles. A noter que chaque point de ces figures correspond à une valeur de C^* moyennée sur un cycle (12 h).

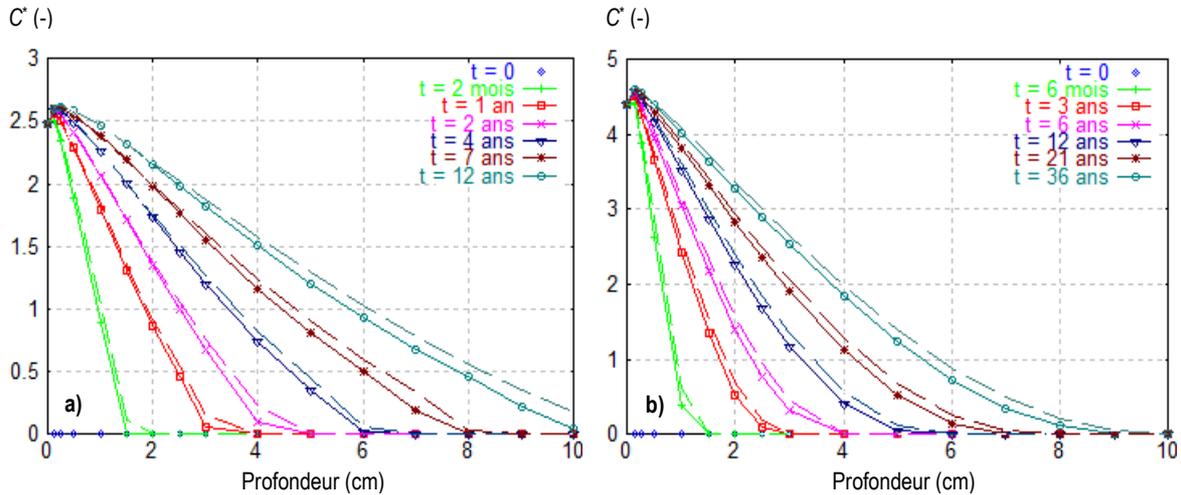


FIGURE 2. Profils de C^* obtenus par les simulations de marnage à l'aide du modèle détaillé (traits pleins) & simplifié (pointillés) pour : (a) N1M, (b) OPCC60

Comme dans la littérature (Achour, 2018), les profils de C^* obtenus mettent en évidence une zone dominée par le transport convectif avec accumulation de Cl adsorbés et apparition d'un pic à quelques mm de profondeur. Plus en profondeur, on observe une zone dominée par le transport diffusif où C^* diminue. La profondeur du pic et la profondeur de pénétration de Cl augmente avec le temps. En comparant les résultats des deux modèles, on constate que les différences sont très faibles, l'écart entre les valeurs de C^* des modèles détaillé/simplifié restant toujours inférieur à 0,2.

Jusqu'à maintenant, on a considéré que la perméabilité intrinsèque K est indépendante de la phase considérée (liquide ou gazeuse), ce qui est exact en l'absence d'interaction entre les fluides et le béton. Cependant, des études ont montré que ce n'est pas le cas, et ce pour plusieurs raisons : les interactions de l'eau liquide avec le liant (par adsorption/désorption), l'apparition d'un flux diffusif de Knudsen dans la phase gazeuse à faible pression, etc. Ainsi, la perméabilité intrinsèque par rapport au gaz K_g pourrait être de 100 (Loosveldt et al., 2002) à 1000 (Baroguel-Bouny et al., 2007) fois supérieure à la perméabilité intrinsèque par rapport à l'eau liquide K_l . Pour quantifier ceci, les simulations avec le modèle détaillé ont été refaites en considérant K_g égal à $1000K_l$. Les figures 3a (N1M) et 3b (OPCC60) permettent de comparer les évolutions temporelles de C^* à 2 cm et 5 cm de profondeur obtenues à l'aide du modèle détaillé avec $K_g = K_l$ et $K_g = 1000K_l$ et du modèle simplifié : il apparaît que les écarts ne sont pas significatifs. Par conséquent, l'effet du transport des gaz peut effectivement être négligé dans ces conditions opératoires.

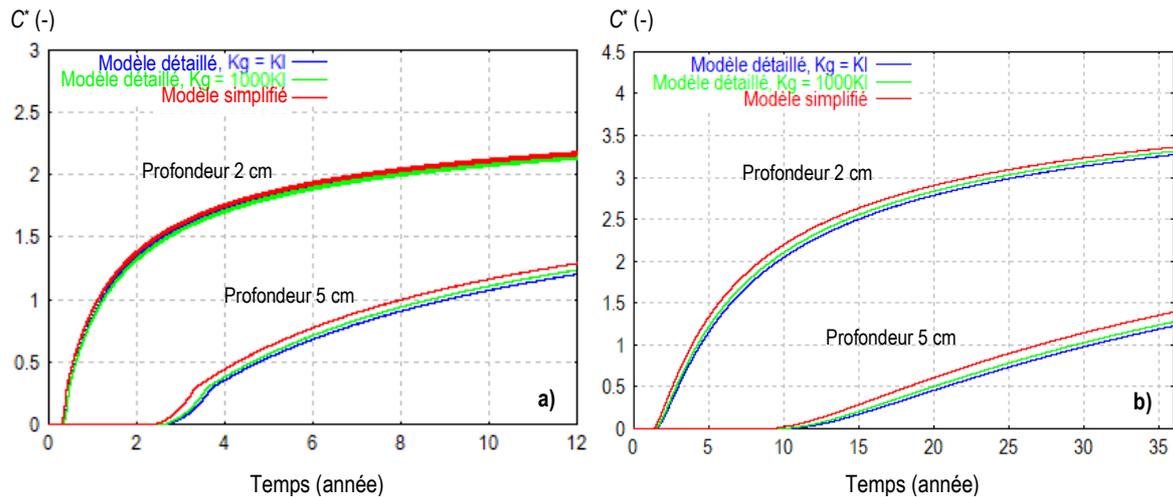


FIGURE 3. Evolutions temporelles de C^* aux profondeurs 2 cm et 5 cm obtenues par les simulations de marnage à l'aide des modèles : détaillé avec $K_g = K_l$ & $K_g = 1000K_l$ / simplifié pour : (a) N1M, (b) OPCC60

Par ailleurs, pour N1M, des simulations de marnage ont été effectuées en tenant compte de l'isotherme de désorption et n'ont finalement pas conduit à des différences significatives de C^* avec les simulations précédentes à 2 cm et 5 cm de profondeur.

III. COMPARAISON PAR RAPPORT A DES MESURES IN-SITU

A. Mesures in-situ

Dans (Otmen et al., 2018), les auteurs ont extrait et analysé des échantillons d'un béton similaire à l'OPCC60 soumis à des conditions de marnage durant 28 ans. En moyennant les mesures de concentration totale de chlorures obtenus à partir de plusieurs échantillons, ils en ont déduit le profil représenté sur la figure 4a. A partir de ce profil, ils ont été en mesure de déterminer une valeur de $D_{eff,0}$ de $0,7 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (donnée dans le tableau 1) en utilisant un modèle basé sur la 2nde loi de Fick et certaines hypothèses. Du fait que les auteurs ont mesuré une concentration non nulle dans le cœur des échantillons, en moyenne égale à 58 moles par m^3 de matériau, ils ont choisi cette valeur comme concentration initiale totale en chlorure : cette méthode a permis l'ajustement d'un modèle de type 2nde loi de Fick sur le profil moyenné.

B. Simulations

A ce stade, l'objectif n'est pas de comparer nos simulations avec celles utilisant la 2nde loi de Fick car ces dernières sont par définition inaptées à prédire quoi que ce soit dans la zone de convection et en sont réduites à considérer des valeurs de profondeur de cette zone et de $C_{Cl,tot}$ à cette profondeur plus ou moins probables, sur la base de fonctions de densité de probabilités telles que celles proposées par le fib model code (Gelhen et al., 2015). Ceci étant dit, il semble intéressant d'effectuer des simulations de marnage en utilisant les valeurs de $D_{eff,0}$ et de $C_{Cl,tot}$ initiale déterminées dans (Otmen et al., 2018) pour comparer les résultats aux données expérimentales.

La figure 4a permet de comparer le profil expérimental aux résultats des simulations (modèle simplifié) effectuées en considérant deux valeurs extrêmes de K , 10^{-21} m^2 et 10^{-19} m^2 , et deux valeurs extrêmes de β , 0 et 1, après 28 ans d'exposition au marnage. Avec $\beta = 0$ (c'est-à-dire pas d'effet de la saturation partielle sur la fixation des ions), les profils issus des simulations sont très proches quelle que soit la valeur de K , ce qui suggère que ce paramètre a une influence mineure dans ces conditions opératoires.

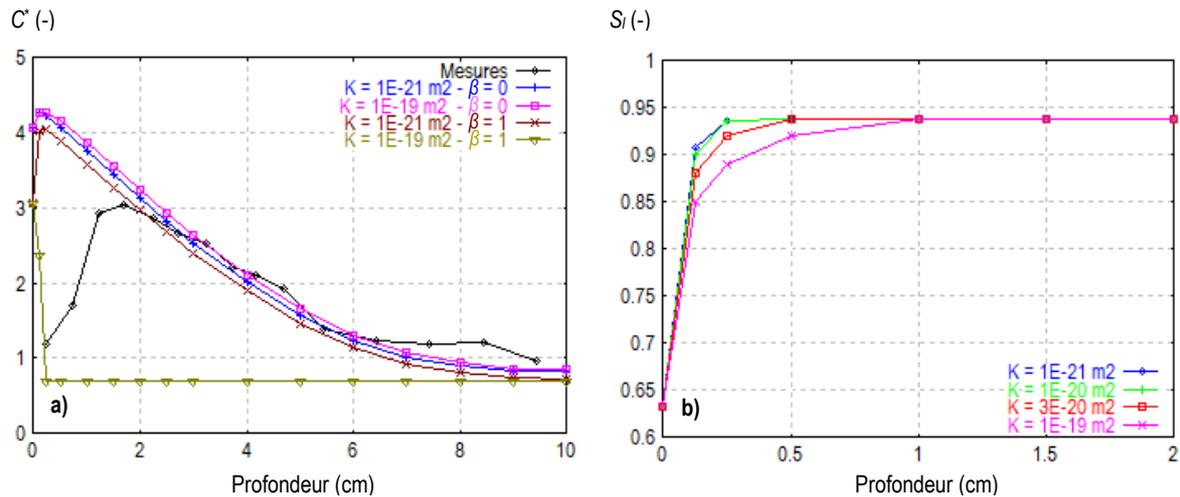


FIGURE 4. OPCC60, (a) profils de C' obtenus après 28 ans d'exposition au marnage, simulations et mesures, (b) profils de S_i issus des simulations

Il apparait que ces profils correspondent particulièrement bien aux mesures à partir d'une profondeur d'environ 2 cm. Moins en profondeur, les concentrations en chlorures sont surestimés par les simulations. Ceci peut être expliqué qualitativement par "l'effet de peau" (Cai et al., 2020) qui consiste en une altération des propriétés du béton due à un endommagement mécanique, une lixiviation (De Weert et al., 2019) ou autres phénomènes physicochimiques (Achour et al., 2019) de la surface jusqu'à une certaine profondeur et également à un effet de lessivage des pluies qui tendent à entraîner les chlorures vers l'extérieur. Quoiqu'il en soit, les résultats précédemment obtenus par (Achour, 2018) ont mis en évidence exactement le même type de différences entre simulations et mesures en conditions de marnage.

Avec, $\beta = 1$, le profil obtenu avec $K = 10^{-21} \text{ m}^2$ est très proche des profils précédents tandis qu'avec $K = 10^{-19} \text{ m}^2$, le transport des chlorures est quasiment stoppé : cet effet ne correspond bien évidemment pas à de quelconques observations expérimentales. On peut en déduire que la valeur de β serait en réalité plus proche de 0 que de 1 (mais pas nécessairement nulle).

La figure 4b montre les profils de S_i calculés pour différentes valeurs de K . Ainsi, on peut en déduire que la profondeur de la zone de convection peut varier d'environ 2 mm (pour $K = 10^{-21} \text{ m}^2$) jusqu'à environ 1 cm (pour $K = 10^{-19} \text{ m}^2$). Il est intéressant de signaler que, contrairement à ce qui est communément admis dans la littérature (mais sans justification), les pics de concentration en Cl ne correspondent pas à la limite entre zones de convection et de diffusion, ils sont situés en amont d'après les simulations.

IV. CONCLUSION

Dans le but de prédire la pénétration des ions Cl dans un béton soumis au marnage, deux modèles (détaillé/simplifié) basés sur une approche physicochimique ont été proposées. Le modèle simplifié, ignorant le transport de la phase gazeuse, s'est révélé suffisamment précis. L'utilisation de ce modèle simplifiée apporte un double bénéfice : elle permet d'ignorer certaines propriétés ou paramètres difficiles à déterminer et de réduire significativement les temps de calcul. Ceci sera particulièrement intéressant dans le cadre d'une future étude de sensibilité.

Sur la base du modèle simplifié, les résultats de simulations ont été comparés à des mesures effectuées in-situ sur un béton Portland ordinaire ayant été soumis au marnage pendant 28 ans. S'il s'avère que les simulations surestiment la concentration en ions chlorure dans la zone de convection, les résultats s'accordent dans la zone de diffusion. L'effet de la perméabilité intrinsèque du béton a été étudié numériquement, ce paramètre s'avère peu sensible dans les conditions opératoires considérées. Enfin, l'effet de la saturation partielle en eau sur la fixation des ions Cl a également été étudié numériquement via un modèle de Freundlich modifié, il ne semble pas devoir être trop important pour rester en accord avec l'expérience.

REMERCIEMENTS

La région Pays de la Loire est sincèrement remerciée pour avoir financé cette étude qui a été menée dans le cadre du projet DEMCOM (ANR-20-CE22-0008-03), lequel est subventionné par l'Agence Nationale de la Recherche, ainsi que dans le cadre du programme WEAMEC soutenu par la Région, le FEDER, la CARENE et Nantes Métropole.

REFERENCES

Achour, M. (2018). Modélisation du couplage carbonatation – chlorures et étude multiéchelle de l'influence des granulats sur la diffusivité dans les bétons. Thèse de doctorat. Ecole Centrale de Nantes.

Achour, M., Amiri, O., Bignonnet, F. & Roziere, E. (2019). Influence of carbonation on ionic transport in unsaturated concrete: evolution of porosity and prediction of service life. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 23:5, 593-608. <https://doi.org/10.1080/19648189.2018.1455609>

Al-Rabiah, A.R., Rasheeduzzafar, & Baggott, R. (1990). Durability Requirements for Reinforced Concrete Construction in Aggressive Marine Environments. *Marine Structures*, 3, 285-300. [https://doi.org/10.1016/0951-8339\(90\)90013-H](https://doi.org/10.1016/0951-8339(90)90013-H)

Bamforth, P.B. (1987). The relationship between permeability coefficients for concrete obtained using liquid and gas. *Magazine of Concrete Research*, 39, 3-11. <https://doi.org/10.1680/mac.1987.39.138>

- Baroghel-Bouny, V., Thiery, M., & Wang, X. (2011). Modelling of isothermal coupled moisture-ion transport in cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 41, 828-841. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.04.001>
- Ben Fraj, A., Bonnet, S., & Khelidj, A. (2012) New approach for coupled chloride/moisture transport in non-saturated concrete with and without slag. *Construction and Building Materials*, 35, 761-771. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.106>.
- Bonnet, S., & Perrin B. (1999). Influence de la présence des ions chlorures sur les propriétés à l'équilibre de différents mortiers. *Materials and Structures*, 32, 492-499.
- Cai, R., Hu, Y., Yu, M., Liao, W., Yang, L., Kumar, A., et al. (2020) Skin effect of chloride ingress in marine concrete: A review on the convection zone. *Construction and Building Materials*, 262, In press. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120566>
- De Weert, K., Lothenbach, B., Geiker, M.R. (2019) Comparing chloride ingress from seawater and NaCl solution in Portland cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 115, 80-89. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.09.014>
- Gelhen, C., Bartholomew, M., Edvardsen, C., Ferreira, M., Von Greve-Dierfeld, S., Gulikers, J. et al. (2015). Fib 76 bulletin. Technical report. Fédération internationale du béton (fib). ISSN 1562-3610. ISBN 978-2-88394-116-8.
- Loosveldt, H., Lafhaj Z., & Skoczylas, F. (2002) Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar. *Cement and Concrete Research*, 32, 1357-1363. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00793-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00793-7)
- Millington, R.J., & Shearer R.C. (1970) Diffusion in aggregated porous media. *Soil Science*, 3, 372-378. <https://doi.org/10.1097/00010694-197103060-00007>
- Othmen, I., Bonnet, S., & Schoefs, F. (2018). Statistical investigation of different analysis methods for chloride profiles within a real structure in a marine environment. *Ocean Engineering*, 157, 96-107. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2018.03.040>
- Thiery, M., Dangla P., Villain, G., Platret, G., Massieu, E., Druon, M., et al. (2004). Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 252-253, 153-187.
- Thiery, M., Baroghel-Bouny, V., Bourneton, N., Villain, G. & Stéfani, C. (2007). Modélisation du séchage des bétons, *Revue Européenne de Génie Civil*, 11:5, 541-577. <https://doi.org/10.1080/17747120.2007.9692945>
- Van Genuchten, M.Th. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 4:892-898. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x>
- Wang, X. (2012). Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés. Thèse de doctorat. IFSTTAR, Univ. Paris-Est.