Évaluation de la durée de vie du béton armé : approche numériqueglobale vis-à-vis de la pénétration d'agents agressifs

Sylvain Pradelle

▶ **To cite this version:**

Sylvain Pradelle. Évaluation de la durée de vie du béton armé : approche numériqueglobale vis-à-vis de la pénétration d'agents agressifs. Matériaux. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT : 2017PESC1176 . tel-01781433

HAL Id: tel-01781433
https://theses.hal.science/tel-01781433

Submitted on 30 Apr 2018

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

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

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité : **Structures et Matériaux**

préparée à l'Ifsttar
dans le cadre de l'école doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Présentée par :

Sylvain PRADELLE

Sujet de la thèse :

Évaluation de la durée de vie du béton armé : approche numérique globale vis-à-vis de la pénétration d'agents agressifs

Soutenue le 19 décembre 2017 devant le jury composé de :

Prof. Alain SELLIER	INSA Toulouse, France	Rapporteur
Prof. Frédéric SKOCZYLAS	Centrale Lille, France	Rapporteur
Prof. Farid BENBOUDJEMA	ENS Cachan, France	Examinateur
Dr. Bruno HUET	Lafarge-Holcim,France	Examinateur
Dr. Véronique BAROGHEL-BOUNY	Ifsttar, France	Directrice de thèse
Dr. Mickaël THIÉRY	MTES, France	Conseiller d'études

Cette thèse a été préparée au sein du Laboratoire Formulation, Microstructure, Modélisation et Durabilité des matériaux de construction (FM^2D), du département Matériaux et Structures, de l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (Ifsttar).

Remerciements

Ce manuscrit est l'aboutissement de quatre années de travail au cours desquelles j'ai pu rencontrer de nombreuses personnes. Leurs contributions ont été déterminantes (même si les intéressés peuvent ne pas s'en rendre compte !) et je souhaite leur exprimer toute ma gratitude.

Mes remerciements les plus sincères vont aux Professeurs Alain SELLIER et Frédéric SKOCZYLAS qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Leurs nombreuses remarques constructives m'ont permis de compléter ce travail de thèse et de proposer une présentation orale plus aboutie. Je tiens également à remercier le Professeur Farid BENBOUDJEMA pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et Monsieur Bruno HUET pour avoir accepté de prendre part à ce jury de thèse. Leur intérêt pour mon travail et leur nombreuses questions et remarques m'ont permis d'avoir un regard plus complet sur mon travail de thèse.

Je remercie Madame Véronique BAROGHEL-BOUNY qui a dirigé mes recherches. Sa vision globale du sujet et sa prise de recul sur mon travail ont contribué à l'avancement de mes réflexions et à leur concrétisation par la rédaction d'articles de conférence, de revue et le présent manuscrit.

Je tiens à remercier vivement et sincèrement mon conseiller d'étude, Mickaël THIÉRY, sans qui cette thèse n'aurait pu aboutir. En ayant répondu à une sollicitation de stage en moins d'un jour lors de mon cursus ingénieur, Mickaël m'a fait découvrir le monde de la recherche et plus particulièrement, celui de la durabilité des matériaux cimentaires. Malgré son départ de l'Ifsttar au tout début de ma thèse, il a su rester très présent, me conseiller et me guider dans mes travaux de recherche. Je ne peux non plus négliger le côté humain. Mickaël a su me remobiliser durant toutes les étapes difficiles, du début de thèse isolé à la rédaction du manuscrit qui s'est étirée sur une année supplémentaire en parallèle de mon travail à l'administration centrale du ministère de la transition écologique et solidaire. Je ne peux donc que le remercier une seconde fois pour son apport dans cette thèse et pour avoir dépassé le simple rôle de conseiller d'étude pour celui d'ami.

Ces travaux de recherche ont été menés au laboratoire FM^2D de l'Ifsttar. Je tenais également à remercier toutes les personnes que j'ai pu croiser à l'Ifsttar durant ses différentes années de thèse. Tout d'abord, mes premières pensées vont aux collègues rencontrés lors de mes stages ingénieurs : Aurélie, Claude, Fabrice, Jean-Louis, Jennifer, Julie, Héla, Nicolas, Patrick Be., Patrick Bo. et Sandrine. Cette section se doit également d'évoquer mes collègues de laboratoire, Alexandre, Assia, Baraka, Daniel, Ingrid, Mike, Othman, Rim, Teddy, Thao et Valérie. Ce travail n'aurait pas été possible sans l'appui des

secrétaires du laboratoire Jeanne et Pauline, qui ont su me conduire dans les labyrinthes administratifs de l'Ifsttar. Pauline, merci encore pour le café à la noisette pour bien commencer la journée et les milliers de petits services que tu as pu me rendre.

Être doctorant, c'est également rencontré d'autres compagnons d'infortune (ou de fortune !). Tout d'abord, j'ai une pensée pour mes "mentors" qui m'ont montré tout l'intérêt de réaliser une thèse, Antoine (un charmant guide des locaux de l'Ifsttar Paris) et Guillaume (ton été de rédaction de thèse a été mémorable). J'ai rencontré également Mickaël durant mon premier stage mais je me suis vraiment lié avec lui durant mon second stage ingénieur. Il a su m'apporter tout son soutien en jouant le rôle d'encadrant de stage, en étant une oreille attentive à mes soucis et en proposant toujours une solution à mes problèmes. Je crois que cette liste n'est pas exhaustive mais il saura de lui-même la compléter. Je citerai également Zhidong (la force tranquille de FM^2D), qui a su me transmettre ses connaissances sur la modélisation des transferts d'humidité ; Matthieu, qui a su faire bouger les lignes et mettre à notre service, sa rigueur et ses connaissances d'ingénieur chimiste ; et Yushan et Aiman, avec qui j'ai partagé un an de thèse et qui ont su apporter leur bonne humeur et la gastronomie de leur pays durant ma dernière année de présence dans les locaux de l'Ifsttar.

Je me dois également d'écrire quelques mots sur mon « colocataire » de bureau pendant ces trois années et plus de thèse/stages ingénieurs, Jean-François. Son apport dans cette thèse est différent de celui qu'il peut habituellement apporter aux autres doctorants (et oui, je n'ai pas fait un seul essai en laboratoire). Il a su égayer mes heures de travail à l'Ifsttar en me proposant quelques pauses musicales (heureusement que nos goûts s'accordent !) et *tea break* en fin de journée. C'était réellement un « colocataire » d'exception !

Comme cela peut transparaître au cours des paragraphes, cette thèse s'est déroulée sur quatre années. Au cours de ma quatrième et dernière année, j'ai menée de front la rédaction du manuscrit mais également mon travail au sein de la sous-direction de l'animation scientifique et technique, de la direction de la recherche et de l'innovation du ministère de la transition écologique et solidaire. Il a été difficile pour moi de jongler au cours de cette année entre mon travail et la rédaction. Je dois donc tirer mon chapeau à Luc et Béatrice, qui ont su animer le réseau scientifique et technique à deux afin de me dégager du temps pour rédiger. Je souhaite également remercier mes différents collègues de la sous-direction (et sûrement un peu plus) qui ont toujours eu un mot gentil pour moi et donc, su me redonner un peu d'énergie pour avancer : Claire, Laurent, Jean-François, José, Arnaud, Julie, Oriane, Hugo, Corinne, Yannis, Marlène, Estelle, Carole, Jean-Louis, Meriem, Marion, Véronique, Vincent, Rolande, Isabelle, Pascal, Nicole et Françoise.

Un très grand merci envers mes amis qui ont suivi mon périple et qui continue à m'écrire malgré mes nombreux lapins.

Mes derniers mots sont pour ma famille. Tout d'abord, j'ai une pensée pour mes parents qui m'ont soutenu et qui se sont inquiétés durant ses quatre années. Je dois souligner le travail et l'implication de mon grand frère et de ma belle-sœur, qui ont relu tout mon manuscrit et ont joué un rôle déterminant de conseil. Et surtout, je remercie Emma, qui a vécu chaque minute de cette thèse, qui a supporté mes

doutes, ma mauvaise humeur, mes joies, mes peines, *etc.* Elle a été la plus résistante de nous deux et elle a été le phare pour me guider dans la brume de cette thèse...

Remerciements

Résumé

Le principal objectif de cette thèse est d'approfondir le développement d'une plateforme de modélisation multi-niveaux, qui décrit le transport multi-espèces et multi-phasiques à travers les matériaux cimentaires. Les structures en béton armé peuvent se dégrader en raison de la corrosion des armatures en acier, induite par les ions chlorure ou la carbonatation. La plateforme de modélisation traite principalement de la période d'initiation de cette corrosion par la prédiction du transport des agents délétères à travers le réseau poreux du béton d'enrobage. Ces phénomènes sont dépendants des propriétés relatives à l'humidité du matériau et requièrent l'étude des mouvements de l'eau liquide et de la phase gazeuse dans le matériau.

La première partie de cette thèse se concentre sur la pénétration des ions chlorure à travers des bétons entièrement saturés. Cette situation représente un cas théorique puisque la plupart des dégradations liées à la corrosion induite par les ions chlorure est observée pour des structures en béton armé soumises à des cycles d'humidification-séchage. Dans le cas d'un matériau saturé, la pénétration des ions chlorure se limite à un processus couplé de diffusion et de fixation des ions sur la matrice cimentaire. De plus, de nombreux modèles de pénétration des ions chlorure ont été développés dans ce cadre et une large base de données expérimentales est accessible. Un benchmark de modèles de pénétration des ions chlorure est réalisé, avec pour objectif d'identifier parmi ceux-ci le ou les modèles de type ingénieur les plus robustes et les plus fiables pour des conditions saturées. Cette étude contribue également à proposer une description pertinente des interactions entre les ions et la matrice cimentaire, sur la base d'isothermes de fixation des ions chlorure.

Par la suite, une analyse fiabiliste de modèles sélectionnés parmi ceux du benchmark est menée. Un cadre général est proposé pour calculer la durée de vie fiabiliste d'une structure en béton armé soumise à l'attaque des ions chlorure et immergée en continue dans une solution saline. Une analyse de sensibilité est également réalisée afin de déterminer les mécanismes les plus importants et les données d'entrée du modèle les plus influentes. Les résultats mettent en avant le rôle crucial joué par l'enrobage du béton, la teneur critique en ions chlorure vis-à-vis de la dépassivation des aciers et, dans une moindre mesure, le coefficient effectif des ions chlorure. Il est également souligné l'importance de la non-linéarité des isothermes de fixation des ions chlorure, alors que cette propriété est encore mal maîtrisée.

Comme les dégradations des structures en béton armé sont clairement liées aux propriétés relatives à l'humidité au sein du béton, de nombreux modèles de prédiction des transferts d'humidité ont été développés. Bien que ceux-ci aient été jugés pertinents pour une large gamme de matériaux, la compréhension

des nombreux phénomènes physiques en jeu reste insuffisante pour les matériaux cimentaires, qui ont une microstructure singulière. Dans le cadre d'une approche fiabiliste, une analyse de sensibilité de deux outils prédictifs (modèle multi-phasiques et modèle fondé sur l'équation de Richards) est réalisée, en considérant le séchage de bétons matures. Les résultats soulignent l'importance de définir avec pertinence l'isotherme de désorption de vapeur d'eau, mais également, de proposer une description adéquate de la perméabilité à l'eau liquide, qui doit s'écrire comme une fonction de la saturation en eau liquide. Par la suite, les travaux se sont focalisés sur la détermination de la perméabilité à l'eau liquide des matériaux cimentaires. Celle-ci a été réalisée par analyse inverse en considérant deux protocoles expérimentaux différents : le suivi de perte de masse dans un essai de séchage et le suivi des profils de saturation en eau liquide mesurés par gamma-densimétrie durant l'imbibition d'un matériau sec ou partiellement saturé. Les valeurs déterminées sont comparées aux mesures de perméabilité aux gaz, aux mesures directes et indirectes (notamment Katz-Thompson) de perméabilité à l'eau liquide, reportées dans la littérature. Des courbes linéaires de régression ont été déterminées pour chaque méthode, en fonction du rapport eau sur liant , pour des bétons à base de CEM I. Ainsi, quel que soit le béton à base de CEM I étudié, en utilisant son rapport eau sur liant, ses perméabilités au gaz et à l'eau liquide peuvent être approximées.

Les investigations menées sur les modèles de transport de l'humidité peuvent être appliquées au cas du processus de carbonatation. Parmi les pistes d'évolution des modèles prédictifs dédiés à cette dégradation, une description plus complète du transport des espèces en phase gazeuse est à proposer. Le dernier chapitre traite de ce point, en considérant une diffusion ternaire du mélange gazeux avec toutefois une description simplifiée des réactions chimiques de carbonatation (pour se concentrer sur l'étude des phénomènes de transport). Une étude théorique a été réalisée afin de mettre en évidence les modifications apportées par la nouvelle description des transferts en phase gazeuse sur l'avancement de la carbonatation. Une modification des profils de pression de gaz (dépression) et de pression de dioxyde de carbone est observée, pouvant impacter l'avancement du front de carbonatation. Par la suite, une calibration du modèle a été réalisée afin de mettre en cohérence les prédictions numériques avec les résultats expérimentaux de carbonatation accélérée. Une fois la calibration effectuée puis validée, une analyse de sensibilité fiabiliste a été conduite en considérant un essai de carbonatation accélérée pour des fractions de dioxyde de carbone extérieure allant de 0,04 % (valeur de l'atmosphère) à 50 %, avec une humidité relative extérieure contrôlée. Les résultats ont montré l'importance de la porosité totale, de la teneur initiale en silicates de calcium hydratés (fraction de dioxyde de carbone extérieure élevée) et des conditions hydriques extérieures (fraction de dioxyde de carbone atmosphérique). Enfin, la carbonatation atmosphérique avec la prise en compte de cycles d'humidification-séchage a été simulée pour deux bétons (à température constante). Les résultats obtenus soulignent le ralentissement de la pénétration du dioxyde du carbone dû au mouvement d'eau dans le matériau, par rapport à un essai de carbonatation à humidité relative constante (avec une fraction de dioxyde de carbone de 0,04 %).

Mots clefs : Matériaux cimentaires ; Durabilité ; Pénétration des ions chlorure ; Transport de l'humidité ; Perméabilité ; Carbonatation ; Modélisation ; Analyse inverse ; Benchmark ; Approches fiabilistes ; Analyse de sensibilité

Abstract

Title: Service life evaluation of reinforced concrete: global numerical approach to the penetration of aggressive agents

The main purpose of this research is to go deeper in the development of a multi-level modelling platform, which describes multiphase and multi-species transport within cementitious materials. Reinforced concrete (RC) structures can be deteriorated as a result of chloride-induced and/or carbonation-induced corrosion of the steel rebars. The modelling platform deals with the initiation period of this corrosion by predicting the transport of the deleterious agents through the porous network of the concrete cover. This phenomenon is dependent on the moisture properties of the material and requires the study of the movement of liquid-water and gas-phase transport in the material.

The first step of this thesis focuses on chloride ingress within fully water-saturated concretes. This situation represents a theoretical case since most of the problems of chloride-induced corrosion is observed for RC structures subjected to wetting-drying cycles. In the case of saturated materials, the chloride ingress is limited to a coupled diffusion-binding process. Moreover, several chloride ingress models have been developed within this framework and numerous experimental data are available. A benchmark of chloride ingress models is performed in order to identify the most reliable engineering models, which predict chloride ingress in the case of saturated conditions. This also contributes to propose a relevant and robust description of the interactions between ions and solid matrix, using chloride binding isotherms.

Thereafter, a probabilistic analysis of selected models among the benchmark is carried out. A general framework is proposed to calculate a reliability service life for reinforced concrete structures subjected to chloride attack in the case of continuous immersion in seawater. A sensitivity analysis is also performed in order to define the most relevant mechanisms and influencing input data. Results point out the crucial role of the concrete cover, the critical chloride content for the initiation of reinforcement corrosion and, to a lesser extent, the effective chloride diffusion coefficient. The importance of the non-linearity of chloride binding isotherm is also highlighted whereas this property is still not well-known.

As the degradations of RC structures are clearly linked to the moisture properties of the cementitious material, several moisture transport models have been developed. Although these have been found to be relevant for a wide range of materials, the understanding of the numerous physical phenomena involved is still insufficient for cementitious materials, which have a singular microstructure. Within the framework of a reliability approach, a sensitivity analysis of two modelling tools (multiphasic model

and model based on Richards equation) is performed, considering the drying of mature concretes. The results point out the importance of defining a relevant water vapour desorption isotherm and, to a lesser extent, the liquid-water permeability, as a function of saturation. Thereafter, this research focuses on the determination of the liquid water permeability of cementitious materials. This is performed by inverse analysis considering two different experimental tests: the mass loss monitoring during the drying of a cementitious material and the monitoring of saturation profiles assessed by gamma ray attenuation measurements during the imbibition of a dried or partially saturated materials. The determined values are compared to measurements of gas permeability and to measurements with direct and indirect methods (in particular, Katz-Thompson methods) of liquid water permeability, assessed in the literature. Linear tendency curves are determined for each method, as a function of the water-to-binder ratio, for concretes made with CEM I. Thus, whatever the studied CEM I concrete an approximation of the gas and liquid permeability can be determined using the water-to-binder ratio.

The investigations performed on the moisture transport models can be broadened considering the carbonation process. Among the outlooks of sophistication of predictive models dedicated to this degradation, a more comprehensive description of the transport of species in the gaseous phase has to be proposed. The last chapter of the manuscript deals with this issue, by considering a ternary diffusion process of the gaseous mix along with a simplified description of the chemical carbonation reactions (in order to focus on the transport description). A theoretical study is carried out in order to highlight the changes induced by the new description of transfers in the gaseous phase on the carbonation progress. A modification of the profiles of gas pressure (depression) and of the profiles of carbon dioxide pressure is recorded, which can impact the progress of the carbonation front. Thereafter, a calibration of the model is performed in order to bring the numerical predictions into line with the experimental results of accelerated carbonation tests. Once the calibration was performed and validated, a reliability sensitivity analysis is performed considering a carbonation test for external fractions of carbon dioxide ranging from 0.04 % (atmospheric value) to 50 %, with constant external relative humidity. The results point out the significance of the bulk porosity, of the initial content of calcium silicate hydrates (high external fractions of carbon dioxide) and the external moisture conditions (atmospheric external fractions of carbon dioxide). Finally, atmospheric carbonation involving wetting-drying cycles is simulated for two concretes (at constant temperature). The results underline the slowdown of the carbon dioxide penetration due to the moisture flow in the material, with respect to carbonation test carried out with constant relative humidity (and at the atmospheric fraction of carbon dioxide).

Keywords: Cementitious materials; Durability; Chloride ingress; Moisture transport; Permeability; Carbonation; Modelling; Inverse analysis; Benchmark; Reliability approaches; Sensitivity analysis

Table des Matières / *Table of Contents*

Remerciements **3**

Résumé **7**

Abstract **9**

Table des Matières / *Table of Contents* **11**

Liste des Illustrations / *List of Figures* **17**

Liste des Tableaux / *List of Tables* **25**

Liste des Acronymes / *List of Acronyms* **29**

Introduction générale **39**

1 État de l'art **47**

1.1 Introduction 49

1.2 Pénétration des ions chlorure à travers des matériaux cimentaires saturés 50

1.2.1 Phénomènes de transport 50

1.2.2 Interactions entre la matrice solide et la solution interstitielle 51

1.2.3 Formulation des bilans 56

1.2.4 Du modèle de pénétration des ions chlorure en condition saturée à la prédiction de la durée de vie 57

1.3 Transferts d'humidité au sein des matériaux cimentaires. 58

1.3.1 Origine et état de l'eau dans les bétons 58

1.3.2 Sorption de l'humidité et hystérésis 60
1.3.3 Mécanismes de transport 66
1.3.4 Propriétés de transport 70
1.3.5 Modèles continus du transport de l'humidité 73
1.3.6 Interactions entre le matériau et l'environnement extérieur 75
1.4 Carbonatation des matériaux cimentaires 76
1.4.1 Processus de carbonatation 77
1.4.2 Impact de la carbonatation sur le béton armé 84
1.4.3 Modélisation de la carbonatation 89
1.4.4 Modèle de carbonatation des matériaux cimentaires adapté à l'étude de la diffusion ternaire et des couplages carbo-hydriques 95
1.5 Conclusions 101

2 Comparison of existing chloride ingress models 105

2.1 Introduction 106
2.2 Modelling platform for chloride ingress 107
2.3 Numerical calibration method and verification of predictions 111
2.3.1 Definition of the adjusted coefficient of determination 111
2.3.2 Calibration process and assessment of prediction quality 112
2.4 Studied materials 113
2.5 Calibration results 117
2.5.1 Assessment of the effective chloride diffusion coefficient and the parameters of the chloride binding isotherm 117
2.5.2 Evaluation of the calibration process 120
2.6 Prediction results 121
2.6.1 Prediction of total chloride content profiles 121
2.6.2 Prediction of free chloride concentration profiles 126
2.6.3 Shapes of the numerical chloride binding isotherms 127
2.7 Conclusions 132

3 Sensitivity analysis of chloride ingress models **135**

3.1 Introduction . . . 136

3.2 Service life prediction models . . . 137

3.3 Reliability approaches . . . 138

3.3.1 Principles of the reliability approaches . . . 138

3.3.2 Sensitivity analysis . . . 140

3.4 Studied materials and statistical distribution . . . 142

3.5 First probabilistic results . . . 146

3.5.1 Validation of the probabilistic approaches . . . 146

3.5.2 Service life prediction . . . 146

3.6 Reliability sensitivity analysis . . . 151

3.6.1 Direction cosines . . . 151

3.6.2 Elasticities with respect to the mean value . . . 153

3.6.3 Elasticities with respect to the standard deviation . . . 155

3.7 Influence of the initial chloride concentration, case of concretes blended with ground granulated blast furnace slag . . . 157

3.8 Influence of the correlation . . . 158

3.9 Conclusions . . . 162

4 Investigation of moisture transport modelling **165**

4.1 Introduction . . . 167

4.2 Reliability sensitivity analysis of the moisture transport models . . . 168

4.2.1 Framework of the calculation . . . 168

4.2.2 Studied materials and statistical input data . . . 170

4.2.3 Reliability index calculations . . . 172

4.2.4 Results of the sensitivity analysis . . . 175

4.2.5 Partial conclusions and recommendations . . . 179

4.3 Inverse analysis based on drying tests . . . 180

4.3.1 Methodology . . . 180

4.3.2 Experimental drying tests . . . 184

4.3.3 Calibration results . . . 186
4.3.4 Effect of the relative permeability function on the liquid water permeability . . . 191
4.4 Inverse analysis based on imbibition tests . . . 195
4.4.1 Methodology - Procedure of the imbibition test . . . 195
4.4.2 Simplification of the moisture transport model . . . 204
4.4.3 Calibration results . . . 204
4.4.4 Effect of the relative permeability function on the liquid water permeability . . . 208
4.4.5 Effect of hysteresis on the liquid water permeability . . . 210
4.5 Discussion of the liquid water permeability determined with various methods . . . 212
4.5.1 Comparison with the Katz-Thompson methods . . . 213
4.5.2 Comparison with the gas permeability . . . 217
4.5.3 Comparison with data taken from the literature . . . 220
4.6 Conclusion . . . 223

5 Impact du transport en phase gazeuse sur la modélisation de la carbonatation 227

5.1 Introduction . . . 229
5.2 Matériaux étudiés et détermination des données d'entrée . . . 230
5.3 Étude théorique de l'influence de la diffusion ternaire . . . 234
5.3.1 Profondeurs de carbonatation . . . 236
5.3.2 Teneur en carbonate de calcium . . . 238
5.3.3 Pression de dioxyde de carbone . . . 238
5.3.4 Pression de gaz . . . 241
5.3.5 Saturation en eau liquide . . . 241
5.3.6 Flux massique d'eau . . . 242
5.3.7 Flux massique de dioxyde de carbone . . . 245
5.3.8 Conclusion partielle . . . 245
5.4 Calibration et validation du modèle proposé . . . 246
5.4.1 Objectifs de la calibration . . . 246
5.4.2 Données expérimentales considérées pour la calibration . . . 248
5.4.3 Méthode et résultat de la calibration . . . 250

5.4.4 Validation de la calibration du modèle de carbonatation . . . 255
5.5 Analyse de sensibilité fiabiliste du modèle ternaire de carbonatation . . . 259
5.5.1 Du modèle de carbonatation à la prédiction de la durée de vie . . . 260
5.5.2 Description des données d'entrée probabilistes . . . 261
5.5.3 Indice de fiabilité . . . 263
5.5.4 Résultats de l'analyse de sensibilité fiabiliste . . . 264
5.6 Exemples de modélisation de carbonatation atmosphérique en présence de cycles d'humidification-séchage . . . 273
5.6.1 Rappels sur les matériaux considérés et présentation des conditions de la carbonatation atmosphérique . . . 273
5.6.2 Résultats . . . 275
5.7 Conclusions . . . 278

Conclusions générales et perspectives **283**

Bibliographie **289**

A Article *Materials and Structures* **313**

B Article *Construction and Building Materials* **337**

C Description des outils fiabilistes **351**
C.1 Rappel sur les variables aléatoires et les lois de probabilité . . . 352
C.1.1 Variables aléatoires . . . 352
C.1.2 Lois probabilistes . . . 352
C.2 Principes de l'approche fiabiliste . . . 355
C.3 Approche numérique simplifiée . . . 355
C.3.1 Transformations iso-probabilistes . . . 356
C.3.2 Approximation par un hyperplan : méthode *FORM* . . . 358
C.3.3 Détermination de l'indice de fiabilité : Algorithme de Rackwitz - Fiessler . . . 358
C.4 Approche *FORM* couplée avec la méthode par surfaces de réponse (*FORM-RSM*) . . . 361
C.4.1 Principe de la méthode par surface de réponse (*RSM*) . . . 362

C.4.2 Plan d'expérience 363
C.4.3 Algorithme de calcul des coefficients de la surface de réponse 363
C.4.4 Avantages et inconvénients 364
C.5 Méthode de simulation : méthode de Monte-Carlo 364
C.5.1 Méthode de Monte-Carlo classique 365
C.5.2 Méthode de tirage utilisant le point de conception $P^{\star}$: les tirages d'importance . 367
C.6 Synthèse des *toolboxes* MATLAB® ReliabTbx et FERUM 368

D Formulations des matériaux étudiés **371**

E Figures complémentaires du Chapitre 5 **377**
E.1 Complément de la Section 5.3 : Étude théorique de l'influence de la diffusion ternaire . . 377
E.2 Complément de la Section 5.6 : Exemples de modélisation de carbonatation atmosphérique 383

Résumé court **389**

Short abstract **391**

Liste des Illustrations / *List of Figures*

0.1 Évolution du niveau de corrosion des armatures en fonction du temps. 41

0.2 Représentation schématique de la pénétration des agents délétères jusqu'aux armatures. . 42

1.1 Schéma de l'hystérésis due à l'effet « bouteille d'encre ». 63

1.2 Illustration du modèle Rubin pour une courbe de balayage en adsorption. 65

1.3 Illustration de l'« effet de pompage » existant pour les modèles empiriques décrivant l'hystérésis. 65

1.4 Illustration du modèle Mualem II pour différentes courbes de balayage. 67

1.5 Illustration du transport advectif (a) et le phénomène d'évaporation-condensation (b) dans un pore simple. 68

1.6 Représentation des différentes diffusions. 69

1.7 Principales espèces chimiques impliquées dans le phénomène de carbonatation. 77

1.8 Diagramme de prédominance des espèces H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH (à 25°C et à l'équilibre). 80

1.9 Comparaison des isothermes de désorption obtenues pour trois pâtes de ciment et un béton, entre des matériaux sains (NC) et carbonatés (C). 87

1.10 Diagramme simplifié de Pourbaix du système Fe - H_2O à 25°C. 88

2.1 Synthesis of the developed methodology for calibration of chloride ingress models and prediction of chloride profiles. 108

2.2 Principle of the calibration method. 112

2.3 Effective chloride diffusion coefficients D_{Cl^-} obtained from non-steady state (NSS) and steady state (SS) migration tests, and from inverse analysis for the eight studied materials. 118

2.4 Comparison on the basis of the adjusted coefficient of determination (R^2_{adj}) of the calibration results for each studied model. 122

2.5 Fitted and predicted total chloride content (tcc) profiles for concretes (from top to bottom, from left to right) : M25, BO, M30FA, BO-III, LR59-III and C1. 123

2.6 Fitted and predicted total chloride content (tcc) profiles for concretes (from top to bottom, from left to right) : mortars Mo1, Mo2, concretes M75SF, M120SF and H4. 124

2.7 Comparison results of prediction of total chloride content (tcc) profiles at other exposure times than the times used for the fitting for each studied model. 125

2.8 Evaluation of predicted fcc profiles (comparison results of predicting fcc profiles using R^2_{adj} and predicted fcc profiles). 128

2.9 Calculated chloride binding isotherms for all studied models (M25 and BO). 129

2.10 Calculated chloride binding isotherms for all studied models (BO-III and M75SF). . . . 130

2.11 Calculated pH profiles for concrete M75SF. 132

3.1 Methodology to determine the reliability service life T_{SL}. 141

3.2 Comparison of curves of the reliability index β using various methods for reliability calculation: *MCIS*, *FORM* and *FORM-RSM*. 147

3.3 Comparison of four studied chloride ingress models by increasing the order of sophistication: models `Erf`, `MI1_Fre`, `MS5_Fre` and `MS8_K_act`. 149

3.4 Square of the direction cosines α^2 obtained for each set of statistical input data. 152

3.5 Absolute values of the elasticities with respect to the mean $|\varepsilon_m|$ obtained for each statistical input data. 154

3.6 Absolute values of the elasticities with respect to the standard deviation $|\varepsilon_\sigma|$ obtained for each statistical input data. 156

3.7 Comparison of the β-curve between two scenarios "$c^0_{Cl^-}$ deterministic" and "$c^0_{Cl^-}$ probabilistic" for the chloride ingress model `Erf`. 159

3.8 Square of the direction cosines α^2 for the two scenarios "$c^0_{Cl^-}$ deterministic" and "$c^0_{Cl^-}$ probabilistic". 160

3.9 Comparison of the β-curve between two scenario "Independent" and "$r(\phi, D_{Cl^-}, CBI)$". . 161

3.10 Square of the direction cosines α^2 for the concrete BO for two scenarios (Independent and $r(\phi, D_{Cl^-}, CBI)$) and two models (`Erf` and `MI1_Fre`). 162

4.1 Schematic representations of the mechanisms considered in the multiphasic models and the Richards equation in case of a one-side drying experiment of the specimen (left side of the specimen is on contact of the environment. 168

4.2 Profiles of the reliability index β for the concretes BO and BH ("saturation" and "mass" scenarios). 173

4.3 Saturation profiles and ratios $\dfrac{\Delta m}{\Delta m_{\max}}$ for the concretes BO and BH (initially-saturated concrete and drying at $RH = 53\%$), calculations performed with the Richards model. . . 174

4.4 Square of the direction cosines α^2 of the concretes BO and BH obtained for each statistical input data for both scenarios (“saturation” and “mass”) and both models (MP and R). 176

4.5 Absolute values of the elasticities with respect to the mean value $|\varepsilon_m|$ of the concretes BO and BH obtained for each statistical input data and for both scenarios ("saturation" and "mass") and both models (MP and R). 177

4.6 Absolute values of the elasticities with respect to the standard deviation $|\varepsilon_\sigma|$ of the concretes BO and BH obtained for each statistical input data for both scenarios ("saturation" and "mass") and both models (MP and R). 179

4.7 Schematic representation of the calibration method of the liquid water permeability K_l. . 181

4.8 Main water vapour desorption isotherms of the studied materials. 183

4.9 Comparison of experimental mass loss and numerical prediction - Calibration of the liquid permeability K_l. 187

4.10 Comparison on the basis of the centred and adjusted coefficient of determination $R^2_{c,adj}$ of the calibration results (drying tests). 189

4.11 Calibrated liquid permeability K_l (drying tests) in function of the initial and external relative humidities RH. 190

4.12 Gas and liquid water relative permeabilities, expressed in function of the liquid water saturation (drying case) for the concrete BO. 193

4.13 Calibrated liquid permeability K_l (drying tests). 194

4.14 Capillary absorption / imbibition tests from the bottom (method AFPC/AFREM - mass monitoring) and from the top (method Ifsttar using a gamma ray device for the monitoring). 197

4.15 Principle of the imbibition tests performed during a gammadensimetry auscultation test. . 198

4.16 Water saturation profiles of two specimens of the concrete BO-SN after a drying at RH = 50% and at RH = 71.5% (pre-treatment during at least 6 months before the imbibition tests). 199

4.17 Boltzmann profiles for two mortar Mo45 specimens: comparison between gamma ray attenuation and magnetic resonance imaging method. 200

4.18 Comparison of two configurations of imbibition tests for the samples of concrete BO-SN pre-dried at 105°C : imbibition from the top of the specimen *vs.* imbibition from the bottom of the specimen. Investigation by gamma-ray. 200

4.19 Effect of the specimens size on the saturation S profiles determined by gamma ray attenuation of a sample of concrete BO-SN pre-dried at 105°C. 201

4.20 Calibration method by means of the imbibition tests. Cycle j of gamma-ray auscultation (*i.e.* profile j). 203

4.21 Comparison of experimental saturation profiles during an imbibition experimental tests and numerical predictions: calibration of the liquid permeability K_l and the power parameter $l_{k_{rl}}$ of the liquid water relative permeability function $k_{rl}(S)$. 205

4.22 Calibrated liquid permeability K_l and parameter $l_{k_{rl}}$ of the liquid relative permeability function k_{rl} (imbibition tests). Comparison between different liquid water relative permeability functions $k_{rl}(S)$. 207

4.23 Gas and liquid water relative permeabilities, expressed in function the liquid water saturation (Case of concrete BO in adsorption). 209

4.24 Comparison on the basis of the adjusted and centred coefficient of determination $R^2_{c,adj}$ of the calibration results (imbibition tests) obtained for different functions for the relative liquid permeability function $k_{rl}(S)$ and the water vapour sorption isotherm. 210

4.25 First adsorption scanning curves according to the starting point on the main desorption isotherm (RH_1 equal to 53.5%, 71.5% and 80.1%) using the experimental Rubin and theoretical Mualem II models for the concrete BO. 212

4.26 First scanning curves for the relative liquid permeability function according to the starting point on the main function $k^{Mub}_{rl,d}(S)$ (RH_1 equal to 53.5%, 71.5% and 80.1%) for the concrete BO. 213

4.27 Calibrated liquid permeability K_l and parameter $l_{k_{rl}}$ of the liquid relative permeability function k_{rl} (imbibition tests). Comparison between hysteresis and non hysteresis models for the water vapour sorption isotherm and the relative liquid water permeability function $k_{rl}(S)$. 214

4.28 Liquid permeabilities K_l in function of the water-tp-binder ratio for different cementitious materials (concretes and pastes): comparison of the inverse analysis method considering drying experiments and the Katz-Thompson methods. 215

4.29 Liquid permeabilities K_l in function of the water-to-binder ratio for different cementitious materials: comparison of the Katz-Thompson methods and inverse analysis considering drying tests and considering imbibition tests. 217

4.30 Liquid K_l and gas K_g permeabilities in function of the water-binder ratio for different cementitious materials. 218

4.31 Liquid K_l and gas K_g permeabilities in function of the water-binder ratio for different cementitious materials: direct measurements of K_l are added to the comparison. 223

5.1 Comparaison des profondeurs de carbonatation X_c pour les cinq modèles étudiées et pour les deux pâtes de ciment, CN (haut) et CP (bas). 237

5.2 Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CN (de haut en bas) : la teneur en carbonates de calcium $n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ (mol/m^3), la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} (Pa), la pression de gaz P_g (Pa) et la saturation en eau liquide S (-). 239

5.3 Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CP (de haut en bas) : la teneur en carbonates de calcium $n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ (mol/m^3), la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} (Pa), la pression de gaz P_g (Pa) et la saturation en eau liquide S (-). 240

5.4 Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CN (de haut en bas) : le flux d'eau (liquide et vapeur d'eau) W_w (kg/(m^2.s)) et le flux en CO_2 W_{CO_2} (kg/(m^2.s)). 243

5.5 Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CP (de haut en bas) : le flux d'eau (liquide et vapeur d'eau) W_w (kg/(m^2.s)) et le flux en CO_2 W_{CO_2} (kg/(m^2.s)). 244

5.6 Profils des teneurs en portlandite et en carbonates de calcium obtenus expérimentalement par ATG pour les pâtes de ciment CN et CP (4, 8 et 16 semaines) et le béton M25 (14 jours). 247

5.7 Calibration des paramètres de la loi Millington (diffusion en phase gazeuse) à partir de résultats expérimentaux des profondeurs de carbonatation X_c des pâtes de ciment CN et CP et du béton M25. 252

5.8 Profils des teneurs en portlandite et en carbonates de calcium, comparaison des résultats expérimentaux obtenus par ATG et des prédictions du modèle pour la pâte de ciment CN. Les profils à 57 jours sont utilisés la calibration. Les valeurs obtenues expérimentalement sont indiquées à l'aide des symboles ($\times$) et (+) tandis que les rectangles correspondent aux erreurs à la fois en termes de profondeur et en termes de teneurs en composés solides. 254

5.9 Profils des teneurs en portlandite et en carbonates de calcium, comparaison des résultats expérimentaux obtenus par ATG et des prédictions du modèle pour la pâte de ciment CP et le béton M25. Les valeurs obtenues expérimentalement sont indiquées à l'aide des symboles ($\times$) et (+) tandis que les rectangles correspondent aux erreurs à la fois en termes de profondeur et en termes de teneurs en composés solides. 256

5.10 Profils de taux de saturation en eau liquide et de porosité, comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la pâte de ciment CN. 258

5.11 Profils de taux de saturation en eau liquide et de porosité, comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la pâte de ciment CP. 258

5.12 Comparaison des profils de saturation en eau liquide pour les modèles $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{v\&a\&CO_2}}$ et $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$ pour les pâtes de ciment CN et CP. 260

5.13 Profils de l'indice de fiabilité β des deux pâtes de ciment CN et CP étudiées pour différents essais de carbonatation (carbonatation accélérée à 0,04 %, 3 %, 10 % et 50 % de fraction de dioxyde de carbone et à une humidité relative extérieure contrôlée à 63 %). . 264

5.14 Carrés des cosinus directeurs α^2 des données d'entrée variabilisées pour les deux pâtes de ciment CN et CP étudiées et pour différentes fractions extérieures de dioxyde de carbone (0,04 %, 3 %, 10 % et 50 % de fraction de CO_2). 265

5.15 Valeurs absolues des élasticités par rapport à la moyenne $|\varepsilon_m|$ des données d'entrée variabilisées pour les deux pâtes de ciment CN et CP étudiées et pour différentes fractions extérieures de dioxyde de carbone (0,04 %, 3 %, 10 % et 50 % de concentration de CO_2). 268

5.16 Valeurs absolues des élasticités par rapport à l'écart-type $|\varepsilon_\sigma|$ des données d'entrée variabilisées pour les deux pâtes de ciment CN et CP étudiées et pour différentes fractions extérieures de dioxyde de carbone(0,04 %, 3 %, 10 % et 50 % de concentration de CO_2). 271

5.17 Données météorologiques d'humidité relative extérieure enregistrées sur le site du pont de Cheviré (Nantes, France). Modélisation de l'évolution annuelle de l'humidité relative à partir d'une loi sinusoïdale. 274

5.18 Profondeurs de carbonatation obtenues pour les bétons M25 et B_Che pour des conditions de carbonatation atmosphérique, avec ou sans prise en compte des cycles d'humidification-séchage. 275

5.19 Profils des teneurs en carbonate de calcium $n_{\mathrm{C\overline{C}}}$ (haut) et des pressions de gaz P_{g} (bas), tracés pour tous les mois durant 20 ans pour le béton M25. La gradation des couleurs froides aux couleurs chaudes permet de visualiser l'avancement du temps au cours des vingts ans simulés. 277

5.20 Évolution de la saturation en eau liquide S au cours des six premières années de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante. . . 279

5.21 Évolution de la pression de dioxyde de carbone $P_{\mathrm{CO_2}}$ au cours des six premières années de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante. 280

C.1 Illustration de la méthode *FORM* pour deux variables centrées réduites (u_1, u_2) de l'espace E. 359

C.2 Synthèse de l'approche *FORM*. 361

C.3 Représentation du plan d'expérience en étoile pour deux variables centrées réduites (u_1, u_2) de l'espace E. 363

C.4 Synthèse de l'approche *FORM* couplée avec la méthode par surfaces de réponse (*FORM-RSM*). 365

C.5 Illustration de la méthode Monte Carlo classique pour deux variables centrées réduites (u_1, u_2) de l'espace E. 366

C.6 Illustration de la méthode Monte Carlo avec tirages d'importance pour deux variables centrées réduites (u_1, u_2) dans l'espace E. 368

E.1 Comparaison des profondeurs de carbonatation X_c pour les cinq modèles étudiés et pour les deux pâtes de ciment, CN (haut) et CP (bas). 378

E.2 Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CN (de haut en bas) : la teneur en $\mathtt{C\overline{C}}$ (mol/m^3), la pression de CO_2 P_{CO_2} (Pa), la pression de gaz P_g (Pa) et la saturation en eau liquide S (-). 379

E.3 Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CP (de haut en bas) : la teneur en $\mathtt{C\overline{C}}$ (mol/m^3), la pression de CO_2 P_{CO_2} (Pa), la pression de gaz P_g (Pa) et la saturation en eau liquide S (-). 380

E.4 Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CN (de haut en bas) : le flux d'eau (liquide et vapeur d'eau) W_w (kg/(m^2.s)) et le flux en CO_2 W_{CO_2} (kg/(m^2.s)). 381

E.5 Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CP (de haut en bas) : le flux d'eau (liquide et vapeur d'eau) W_w (kg/(m^2.s)) et le flux en CO_2 W_{CO_2} (kg/(m^2.s)). 382

E.6 Évolution de la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} (Pa) de la septième à la douzième année de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante. 384

E.7 (Suite) Évolution de la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} (Pa) de la treizième à la dix-huitième année de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante. 385

E.8 Évolution de la saturation en eau liquide S (-) de la septième à la douzième année de de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante. 386

E.9 (Suite) Évolution de la saturation en eau liquide S (-) de la treizième à la dix-huitième année de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante. 387

Liste des Tableaux / *List of Tables*

1.1 Coefficient de diffusion ionique dans l'eau pure, à T = 20°C. 51

1.2 Équations des trois isothermes de fixation des ions chlorure classiques : les isothermes linéaire, de *Freundlich* et de *Langmuir*. 53

1.3 Réactions d'adsorption physique à la surface des C-S-H. 55

1.4 Classification des pores et caractéristiques de l'eau dans le matériau cimentaire (adapté de Thomas et Jennings). 59

1.5 Concentration en dioxyde de carbone atmosphérique en fonction de sa pression partielle. 78

1.6 Coefficient de diffusion ionique dans l'eau pure du CO_2 dissous et de l'ion carbonate CO_3^{2-}, à T = 20°C. 99

2.1 Numerical strategy of resolution of the equations systems. 109

2.2 Synthesis of physico-chemical studied models. 111

2.3 Mix-composition, average 28-day cylinder compressive strength and average porosity accessible-to-water of the studied concretes. 115

2.4 Chloride profiles available for each concrete. 116

2.5 CBIs parameters determined using an inverse analysis method on the tcc profile. 119

3.1 Overview of studied physico-chemical models. 137

3.2 Properties of the studied concretes used as input data of the reliability calculations. . . . 143

3.3 Properties of the studied concretes and mortars used as input data of the reliability calculations. 144

3.4 Statistical distributions (choice of the law, mean value and coefficient of variation) of the critical chloride content published in the literature. 146

3.5 Determination of the service life for the studied concretes and mortars. 150

3.6 Apparent chloride diffusion coefficient D_{app} (10^{-12} m^2/s) determined by a non-steady state migration test [1]. 150

4.1 Mix-composition, average 28-day cylinder compressive strength and average accessible-to-water porosity of concrete BH. . . . 170

4.2 Main properties of the studied concretes. . . . 171

4.3 Determination of the time τ for which β-value is equal to 1.5 and the sensitivity analysis is performed. . . . 175

4.4 Mix-composition and average 28-day cylinder compressive strength of the concretes M40 and M50. . . . 182

4.5 Main properties of the studied concretes and cement pastes. . . . 182

4.6 Synthesis of experimental drying tests. . . . 185

4.7 Synthesis of experimental imbibition tests and calibrated values for the liquid water permeability K_{l} and the parameter $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ of the relative liquid water permeability function (the function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$ is considered). . . . 196

4.8 Synthesis of tested configurations of models to study the effect of relative permeability on K_{l} and $l_{k_{\mathrm{rl}}}$. . . . 208

4.9 Synthesis of tested configurations of models to study the effect of hysteresis on K_{l} and $l_{k_{\mathrm{rl}}}$. 211

4.10 Parameters of the linear tendency curves and adjusted centred coefficient of determination. 216

4.11 Review of the literature of the results of gas permeability K_{g}. . . . 219

4.12 Review of the literature of the results of steady-state water flow tests - Part I. . . . 221

4.13 Review of the literature of the results of steady-state water flow tests - Part II. . . . 222

4.14 Review of the literature of results of other indirect methods to determine the liquid water permeability. . . . 222

5.1 Propriétés des matériaux cimentaires utilisées comme données d'entrée du modèle de carbonatation. . . . 231

5.2 Paramètres du modèle de carbonatation. . . . 233

5.3 Modèles considérés lors de l'étude théorique de l'influence de la diffusion ternaire. . . . 235

5.4 Comparaison des profondeurs de carbonatation pour les pâtes de ciment CN et CP [2,3], mesurées expérimentalement et prédites par le modèle $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$ non calibré. . . . 247

5.5 Profondeurs de carbonatation pour les pâtes de ciment CN et CP et le béton M25, mesurée par projection de phénolphtaléine, au millimètre près. . . . 249

5.6 Paramètres du facteur de résistance $\phi(1-S)f(\phi,S)$ calibrés sur les profils de profondeurs de carbonatation X_{c}. . . . 251

5.7 Valeurs calibrées des temps caractéristiques des cinétiques de carbonatation de la portlandite et des silicates de calcium, et estimation du succès de cette calibration à l'aide du coefficient de détermination ajusté et centré $R^2_{\mathrm{c,adj}}$. . . . 255

5.8 Lois statistiques considérées pour les données d'entrée du modèle de carbonatation. . . . 262

5.9 Détermination du temps τ pour lequel l'analyse de sensibilité est réalisée pour différentes conditions d'exposition en CO_2 : 50 %, 10 %, 3 % et 0,04 %. 264

5.10 Synthèse des résultats de l'analyse de sensibilité. 272

C.1 Propriétés des distributions statistiques utilisées dans cette étude. 354

C.2 Synthèse des *toolboxes* MATLAB® ReliabTbx et FERUM. 369

D.1 Mix-composition, average 28-day cylinder compressive strength and average porosity accessible to water of the concretes from Ifsttar. 372

D.2 Mix-composition, average 28-day cylinder compressive strength and average porosity accessible to water of the concretes and mortars from LMDC and Chlortest. 373

D.3 Mix-composition of the cement pastes from Ifsttar. 374

D.4 Chemical composition of the cements, fly ash and silica fume, blaine fineness of the cement and BET specific surface area of the fly ash and silica fume. 375

Liste des Acronymes / *List of Acronyms*

Notations communes / *Common notations*

ϕ	Porosité du matériau cimentaire (-)
τ	Tortuosité du matériau cimentaire (-)
F	Constante de Faraday (96485,3328959 C/mol)
R	Constante des gaz parfaits (8,3144621 J/(mol.K))
R^2	Coefficient de détermination (-)
R^2_{adj}	Coefficient de détermination ajusté (-)
$R^2_{\text{c,adj}}$	Coefficient de détermination ajusté et centré (-)
T	Température absolue (K)
t	Temps (s)
x	Profondeur (m) (direction orthogonale à la surface du béton)

Notations cimentaires / *Cementitious notations*

A	Al_2O_3
AFm	Aluminates de calcium hydratés
AFt	Aluminates de calcium hydratés
C	CaO
C_3A	Aluminates tricalciques
C_4AF	Aluminoferrites tétracalciques
$\overline{C}$	CO_2
$C\overline{C}$	Carbonate de calcium

`CH` Hydroxyde de calcium ou portlandite

`C2S` Belite

`C3S` Alite

`C-S-H` Silicates de calcium hydratés

`F` Fe_2O_3

`H` H_2O

`S` SiO_2

`S̄` SO_3

Pénétration des ions chlorure / *Chloride ingress*

(α', β') Paramètres de l'isotherme de fixation des ions chlorure DL (-,-)

(α, β) Paramètres de l'isotherme de fixation des ions chlorure de *Langmuir* (-,-)

(μ, γ) Paramètres de l'isotherme de fixation des ions chlorure de *Freundlich* (-,-)

γ_i Activité chimique de l'ion i (-)

ψ Potentiel électrique local (V)

C_{ads} Paramètre des isothermes de fixation des ions chlorure de Kari et *al.* (-)

c_i Concentration de l'ion i (mol/m^3)

D_{app} Coefficient de diffusion apparent des ions chlorure (m^2/s)

D_i Coefficient de diffusion effectif de l'ion i (m^2/s)

J_i Flux molaire de l'ion i (mol/(m^2.s))

K Paramètre de l'isotherme linéaire de fixation des ions chlorure (-)

n_{i} Teneur molaire de l'ion i (mol/m^3 de béton)

n_{th} Teneur critique en ions chlorure (mol/m^3)

s_{i} Teneur fixés sur la matrice cimentaire de l'ion i (mol/m^3 de béton)

x_{th} Profondeur maximale par rapport à la surface du béton exposée à l'environnement extérieur, pour laquelle la teneur critique en ions chlorure n_{th} est atteinte (m)

z_i Valence de l'ion i (-)

$C_3A.CaCl_2.10H_2O$ Sels de Friedel

Transferts d'humidité / *Moisture transport*

(a, n) Paramètres de l'équation de van Genuchten décrivant les isothermes principales de sorption d'eau (Pa,-)

$(KL(P_c), KH(P_c))$ Fonctions intégrales normalisées basées sur la pression capillaire (-,-)

(l_{Mua}, γ_{Mua}) Paramètres de la fonction Mualem a (-,-) pour la perméabilité relative à l'eau liquide

(l_{Mub}, γ_{Mub}) Paramètres de la fonction Mualem b (-,-) pour la perméabilité relative à l'eau liquide

$(l_{k_{rg}}, q_{k_{rg}}, \gamma_{k_{rg}})$ Paramètres de la fonction de Mualem (-,-,-) pour la perméabilité relative au gaz

(x_{D_1}, x_{D_2}) Paramètres de la fonction de Millington (-,-)

$\mathring{m}_{l\to v}$ Taux d'évaporation de l'eau liquide en vapeur d'eau (kg/(m^3.s))

μ_g Viscosité dynamique du gaz (kg/(m.s))

μ_l Viscosité dynamique de l'eau liquide (kg/(m.s))

Ω_{ij}^D Intégrale de collision pour le mélange binaire des gaz i et j (-)

$\phi(1-S)f(\phi, S)$ Facteur de résistance à la diffusion des gaz dans un réseau poreux (-)

ρ_i Masse volumique de la phase i (kg/m^3)

σ_{ij} Longueur caractéristique (m) pour le mélange binaire des gaz i et j

D_{av} Coefficient de diffusion pour le mélange binaire gazeux de la vapeur d'eau et de l'air sec (m^2/s)

D_{ij} Coefficient de diffusion pour le mélange binaire des gaz i et j (m^2/s)

E Émissivité (s/m)

$H(P_c)$ Fonction de distribution de l'eau dans les pores liée aux zones de « grand rayon » des pores (-)

$K_l^{app}(S)$ Perméabilité apparente à l'eau liquide (m^2)

K_g Perméabilité au gaz (m^2)

K_l Perméabilité à l'eau liquide (m^2)

$k_{rg}(S)$ Perméabilité relative au gaz (-)

$k_{rg}^{Bur}(S)$ Fonction de Burdine pour la perméabilité relative au gaz (-)

$k_{rg}^{Mu}(S)$ Fonction de Mualem pour la perméabilité relative au gaz (-)

$k_{rl,1,d}^{Mub}(S)$ Fonction Mualem b pour la perméabilité relative à l'eau liquide dans le cas de la première courbe de balayage en désorption (-)

$k_{rl,1,w}^{Mub}(S)$ Fonction Mualem b pour la perméabilité relative à l'eau liquide dans le cas de la première courbe de balayage en adsorption (-)

$k_{rl,d}^{Mub}(S)$ Fonction Mualem b pour la perméabilité relative à l'eau liquide dans le cas de l'isotherme principale de désorption (-)

$k_{rl,w}^{Mub}(S)$ Fonction Mualem b pour la perméabilité relative à l'eau liquide dans le cas de l'isotherme principale d'adsorption (-)

$k_{rl,n,d}^{Mub}(S)$ Fonction Mualem b pour la perméabilité relative à l'eau liquide dans le cas de la courbe de balayage en désorption d'ordre n (-)

$k_{rl,n,w}^{Mub}(S)$ Fonction Mualem b pour la perméabilité relative à l'eau liquide dans le cas de la courbe de balayage en adsorption d'ordre n (-)

$k_{rl}(S)$ Perméabilité relative à l'eau liquide (-)

$k_{rl}^{Bur}(S)$ Fonction de Burdine pour la perméabilité relative à l'eau liquide (-)

$k_{rl}^{Mua}(S)$ Fonction Mualem a (-) pour la perméabilité relative à l'eau liquide

$L(P_c)$ Fonction de distribution de l'eau dans les pores liée aux zones de « petit rayon » des pores (-)

l_{Bur} Paramètre de la fonction de Burdine pour la perméabilité relative à l'eau liquide (-)

M_i Masse molaire du gaz i (kg/mol)

$P_{c,1}$ Pression capillaire au point de départ de la première courbe de balayage (Pa)

$P_{c,d}^{Rub}(S)$ Pression capillaire de la courbe de balayage en désorption (Pa) pour la fonction de Rubin

$P_{c,w}^{Rub}(S)$ Pression capillaire de la courbe de balayage en adsorption (Pa) pour la fonction de Rubin

$P_{c,n}$ Pression capillaire au point de départ de la $n^{ième}$ courbe de balayage (Pa)

P_i Pression de la phase ou du gaz i (Pa)

r^* Rayon de courbure moyen du ménisque (m)

RH Humidité relative (-)

S Saturation en eau liquide (-)

$S_{1,d}^{MII}(P_c)$ Fonction de la première courbe de balayage en désorption du modèle Mualem II (-)

$S_{1,w}^{MII}(P_c)$ Fonction de la première courbe de balayage en adsorption du modèle Mualem II (-)

$S_{\mathrm{d}}(P_{\mathrm{c}})$ Fonction de l'isotherme principale de désorption (-)

$S_{\mathrm{w}}(P_{\mathrm{c}})$ Fonction de l'isotherme principale d'adsorption (-)

$S_{n,\mathrm{d}}^{\mathrm{MII}}(P_{\mathrm{c}})$ Fonction de la n$^{\mathrm{e}}$ courbe de balayage en désorption du modèle Mualem II (-)

$S_{n,\mathrm{w}}^{\mathrm{MII}}(P_{\mathrm{c}})$ Fonction de la n$^{\mathrm{e}}$ courbe de balayage en adsorption du modèle Mualem II (-)

v_{g}^{ad} Vitesse de l'advection de la phase gazeuse (m/s)

v_{l}^{ad} Vitesse de l'advection de la phase liquide (m/s)

v_{i}^{dif} Vitesse de diffusion du gaz i (m/s)

v_{i} Vitesse macroscopique de la phase ou du gaz i (m/s)

Carbonatation / *Carbonation*

$(\alpha_{\mathtt{CH}}, \lambda_{\mathtt{CH}})$ Paramètres de la cinétique de carbonatation de la portlandite (-,-)

$(\alpha_{\mathtt{CSH}}, \lambda_{\mathtt{CSH}})$ Paramètres de la cinétique de carbonatation des C-S-H (-,-)

$[CO_{2(\mathrm{g})}]$ Concentration en dioxyde de carbone en phase gazeuse (mol/m^3)

$\Delta V_m^{\mathtt{CH}}$ Variation de volume molaire entre la portlandite et le carbonate de calcium (m^3/mol)

$\Delta V_m^{\mathtt{CSH}}$ Variation de volume molaire entre les C-S-H et le carbonate de calcium (m^3/mol)

λ_{D} Paramètre de la fonction du coefficient de diffusion en fonction du taux de saturation en eau liquide S, pour un milieu non saturé (-)

$\mathring{\xi}_{\mathtt{CH}}$ Avancement de la réaction de carbonatation de la portlandite

$\mathring{\xi}_{\mathtt{CSH}}$ Avancement de la réaction de carbonatation des C-S-H

$\tau_{\mathtt{CH}}$ Constante de temps (s) de la réaction de carbonatation de la portlandite

$\tau_{\mathtt{CSH}}$ Constante de temps (s) de la réaction de carbonatation des C-S-H

CO_2 Dioxyde de carbone

D_{ij}^F Coefficients de diffusion D_{ij}^F du mélange des gaz i et j pour un système ternaire gazeux (m^2/s)

$f_{\mathrm{CO_2}}$ Fraction en CO_2 (-)

H Constante de Henry (mol/(m^3.Pa))

$n_{\mathtt{CH}}$ Teneur en portlandite (mol/m^3)

$n_{\mathtt{CSH}}$ Teneur en C-S-H (mol/m^3)

$n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}^{\mathtt{CH}}$ Teneur en carbonates de calcium issue des `CH` (mol/m^3)

$n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}^{\mathtt{CSH}}$ Teneur en carbonates de calcium issue des `C-S-H` (mol/m^3)

$V_m^{\mathtt{CH}}$ Volume molaire de la portlandite (m^3/mol)

$V_m^{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}$ Volume molaire des carbonates de calcium (m^3/mol)

w_{CO_2} Vitesse du flux diffusif de dioxyde de carbone (mol/(m^2.s)) en phase liquide

X_{c} Profondeur de carbonatation (m)

$(\Gamma_{K_{\mathrm{l}}},\phi_{K_{\mathrm{l}}})$ Paramètres de la loi de Verma et Pruess (-,-)

Approches fiabilistes / *Reliability approaches*

α_{i} Cosinus directeur de la variable aléatoire X_i

β Indice de fiabilité

β_{lim} Valeur critique de l'indice de fiabilité

$\varepsilon_{\sigma_{\mathrm{i}}}$ Élasticité par rapport à l'écart-type de la variable aléatoire X_{i}

$\varepsilon_{m_{\mathrm{i}}}$ Élasticité par rapport à la moyenne de la variable aléatoire X_{i}

$\mathbf{U}^*$ Vecteur coordonnée du point de conception dans l'espace Gaussien centré réduit

$\mathbf{U}$ Transformé du vecteur $\mathbf{X}$ de l'espace physique dans l'espace Gaussien centré réduit

$\mathbf{X}$ Vecteur des variables aléatoires

$\overline{G}$ Fonction d'état-limite approchée (méthode RSM)

Φ Fonction de répartition de la loi normale centrée réduite

σ Ecart-type

$F_{\mathrm{Y}}(y)$ Fonction de répartition associée à la variable aléatoire réelle continue Y

$G(\mathbf{X},t)$ Fonction d'état-limite

m Moyenne

$P(Y \leq y)$ Probabilité que la variable aléatoire Y prenne une valeur inférieure ou égale à y

P^* Point de conception

$P_{\mathrm{f}}(t)$ Probabilité de défaillance

T_{SL} Durée de vie

Abréviations / *Abbreviations*

MCIS *Monte Carlo Importance Sampling simulation*

bcc *Bound chloride content*

CBI *Chloride binding isotherm*

DIs *Durability indicators*

DPE Drying pumping effect

FA *Fly ash*

fcc *Free chloride concentration*

FORM *First Order Reliability Method*

GGBS *Ground granulated blast furnace slag*

MIP Mercury intrusion porosimetry

NSS *Non-steady-state*

RC *Reinforced concrete*

RSM *Response Surface Method*

SCMs *Supplementary cementitious materials*

SF *Silica fume*

SL *Service life*

SS *Steady-state*

tcc *Total chloride content*

WPE Wetting pumping effect

WVSI *Water vapor sorption isotherm*

Exposants / *Superscripts*

ad Advection

$diff$ Diffusion

ext Extérieur

ATG Analyse thermogravimétrique

KTI First version of the Katz-Thompson (K&T) model

KTII Second version of the Katz-Thompson (K&T) model

MII Modèle de Mualem II de l'hystérésis hydrique

Mua Modèle de Mualem a

Mub Modèle de Mualem b

NC Non carbonaté

Rub Modèle de Rubin de l'hystérésis hydrique

VG2 Équation de van Genuchten, à deux paramètres

Indices / *Subscripts*

DL *Double layer*

Fre *Freundlich*

La *Langmuir*

Li *Linear*

a Air sec

c Capillaire

Ca Calcium

Cl Chlorure

d Désorption

g Gaz

H Hydron

HO Hydroxyde

K Potassium

l Liquide

Mg Magnésium

Na Sodium

SO_4 Sulfate

v Vapeur d'eau

vs Vapeur saturante

w Adsorption

Introduction générale

La Société Américaine de Génie Civil (*American Society of Civil Engineering - ASCE*) publie, depuis 1988, de manière quadriennale, un rapport sur l'état des infrastructures (aéroports, ponts, barrages, digues, ports, réseaux ferroviaires et routiers, *etc.*) aux États-Unis[1]. À travers un système de notation simple, allant de la note A (état exceptionnel, infrastructure prête pour les défis de demain) à F (défaut sur la structure, état critique), l'ASCE a donné la note D^+ pour les infrastructures américaines en 2017. En France, l'instruction technique pour la surveillance et l'entretien des ouvrages d'art [4], définit une stratégie pour la gestion patrimoniale des ouvrages d'art du réseau routier national, basée sur des inspections simples à détaillées, à différentes échéances. La surveillance des infrastructures permet de révéler des dégradations mécaniques, chimiques ou environnementales qui peuvent réduire la durée de vie de l'ouvrage. Il peut alors s'avérer nécessaire d'effectuer des réparations sur l'ouvrage afin de le maintenir en état de service pendant la durée prévue lors de sa conception.

Pour construire ces infrastructures et de nouveaux bâtiments, le béton est un matériau couramment employé pour sa résistance, sa durabilité et son faible coût économique. Le béton est un assemblage de gravier, de sable, de ciment, d'eau et d'adjuvants (en petite quantité). Le ciment est lui-même un mélange de clinker broyé, de gypse (3 à 5 %) et d'additions minérales. Le clinker est issu d'un mélange de calcaire (80 %) et d'argile (20 %) chauffé à 1450°C. Au cours de ce processus industriel, le calcaire se décarbonate d'après l'équation suivante :

$$\mathtt{C\overline{C}} \rightarrow \mathtt{C} + \mathtt{\overline{C}} \tag{0.1}$$

Dans la suite de cette thèse, les notations cimentières seront utilisées pour désigner les phases du ciment : $\mathtt{C}$ pour CaO, $\mathtt{S}$ pour SiO_2, $\mathtt{H}$ pour H_2O, $\mathtt{\overline{C}}$ pour CO_2, $\mathtt{\overline{S}}$ pour SO_3, $\mathtt{A}$ pour Al_2O_3 et $\mathtt{F}$ pour Fe_2O_3. Lors de cette réaction, l'émission de dioxyde de carbone correspond à 44 % de la masse de calcaire. À la fin du processus, le ciment se compose de nombreuses phases dont les quatre phases principales, l'alite $\mathtt{C_3S}$, la belite $\mathtt{C_2S}$, les aluminates tricalciques $\mathtt{C_3A}$ et les aluminoferrites tétracalciques $\mathtt{C_4AF}$.

Ainsi, lors de la fabrication du ciment, les émissions de gaz à effet de serre sont soit directes, à cause de la décarbonatation du calcaire (60 % du total), soit indirectes, en considérant l'énergie nécessaire au chauffage et au broyage (40 % du total) [5]. Pour une tonne de ciment produit, les émissions de dioxyde de carbone sont évaluées entre 278 kg CO_2 équivalent (CEM-III/B) et 765 kg CO_2 équivalent

[1] Le rapport est accessible suivant le lien `http://www.infrastructurereportcard.org/`

(CEM I) [6, 7]. L'association européenne du ciment Cembureau a évalué la production mondiale de ciment à 4,6 milliards de tonne en 2015 [8]. L'industrie cimentaire est donc une industrie énergivore et émetteur de gaz à effet de serre.

Pour limiter l'impact de cette industrie sur l'environnement, deux voies ont été explorées. D'une part, le processus industriel (broyeurs et fours) a été amélioré (voie sèche ou semi-sèche, déchets incinérés dans la cimenterie pour le chauffage, *etc.*). D'autre part, la consommation de clinker peut être limitée en le substituant par des sous-produits industriels, également appelés additions minérales (fumées de silice, laitiers de hauts fourneaux, cendres volantes, *etc.*). Cette dernière proposition revêt également un intérêt économique puisqu'elle valorise des produits, qui étaient jusqu'alors considérés comme des déchets. Les efforts pour limiter l'impact environnemental du béton peuvent également se matérialiser par l'utilisation de liants géopolymériques, de sables ou de granulats de béton recyclé, *etc.* La question de la durabilité de ces nouveaux matériaux se pose. De nouvelles structures utilisant ces matériaux auront-elles une durée de vie suffisante par rapport aux exigences de leurs gestionnaires (100 voir 120 ans pour les nouveaux ouvrages) ?

De manière plus générale, la question de la durée de vie est une variable à prendre en compte, dans une démarche d'éco-conception des structures. Cette dernière inclut les caractéristiques suivantes :

- le respect des exigences purement techniques du cahier des charges du maître d'ouvrage - la mise en place, la cadence de chantier, la résistance mécanique, la durée de vie de l'ouvrage, *etc.* ;
- une facilité pour mettre en œuvre une stratégie d'inspection et de maintenance pendant la période de service de l'ouvrage ;
- un coût économique maîtrisé ;
- un impact environnemental minimisé par la limitation des émissions de gaz à effets de serre (notamment le dioxyde de carbone), le non-épuisement des ressources naturelles non-renouvelables, la mise en place d'une stratégie de déconstruction une fois la période de service de la structure achevée, *etc.* ;
- le respect des contraintes sociales - l'impact de l'esthétique sur le cadre de vie, la réduction des périodes de travaux, la toxicité des matériaux, *etc.*

Les structures en béton sont généralement armées, *i.e.* des armatures en acier sont plongées dans le béton afin d'obtenir un matériau composite qui allie les résistances à la compression du béton et à la traction de l'acier. Différentes pathologies (*e.g.* la corrosion des armatures, la lixiviation, l'alcali-réaction, le gel-dégel, la réaction sulfatique interne, l'attaque sulfatique externe, *etc.*) peuvent altérer la structure. Cette thèse va s'intéresser plus particulièrement à la corrosion des armatures, pathologie souvent observée lors de l'inspection des ouvrages [9, 10]. Sans action de l'environnement, le système "bi-matériaux" est à l'équilibre : le béton étant un milieu basique (le pH de la solution interstitielle est d'environ 13-13,5), les armatures en acier sont passivées et protégées de la corrosion par une couche d'oxydes et d'hydroxydes de fer. Cependant, l'environnement contient des espèces chimiques, qui viennent rompre

cet équilibre : le dioxyde de carbone, environ 0,04% de l'air ambiant, et les ions chlorure (ayant différentes origines : le contact direct avec de l'eau de mer, des embruns marins ou l'épandage de sels de déverglaçage sur le réseau routier). Le dioxyde de carbone va acidifier le milieu et créer des conditions propices à la dépassivation des armatures. Les ions chlorure vont s'accumuler à proximité des armatures et rompre de manière localisée l'équilibre créé entre la matrice cimentaire et les aciers. Dans le cas de la carbonatation, il s'agit d'une corrosion généralisée ; pour l'attaque des ions chlorure, le terme de corrosion "par piqûres" est utilisé.

Deux phases ont été distinguées pour décrire la corrosion des armatures, qu'elle soit due à la carbonatation du béton ou à la pénétration des ions chlorure (*cf.* Figure 0.1) : la phase d'incubation et la phase de propagation.

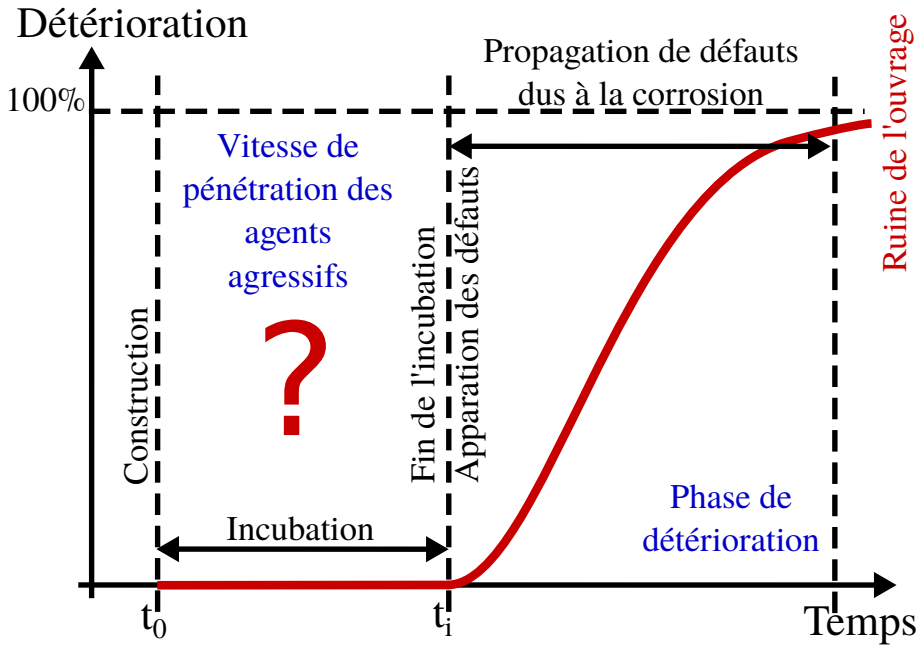


FIGURE 0.1 – Évolution du niveau de corrosion des armatures en fonction du temps (d'après Tuuti [11]).

La phase d'incubation (ou phase d'amorçage) constitue la période au cours de laquelle la stabilité du système constitué du béton d'enrobage et des armatures métalliques décroît progressivement. Les agents délétères (le dioxyde de carbone ou les ions chlorure) pénètrent la couche protectrice de béton pour atteindre le premier lit des armatures. Des conditions favorables au développement de la corrosion se créent alors progressivement. Afin de prolonger la phase d'incubation, il est ainsi nécessaire de maîtriser au mieux, d'une part, l'enrobage, et, d'autre part, les propriétés de transfert des bétons et la stabilité chimique du matériau, qui vont contrôler la vitesse de propagation des agents délétères (*cf.* Figure 0.2).

La phase de propagation démarre lorsque les premiers produits de la corrosion des armatures sont formés. Différents phénomènes électrochimiques (formation d'hydroxydes et oxydes de fer) se produisent et conduisent à une réduction de la section des aciers d'enrobage. Lorsque cette dernière est trop avancée, la résistance mécanique de l'armature décroît de manière significative. De plus, les produits de la corrosion peuvent être expansifs, et donc introduire de nouvelles contraintes dans le béton. Cela peut alors

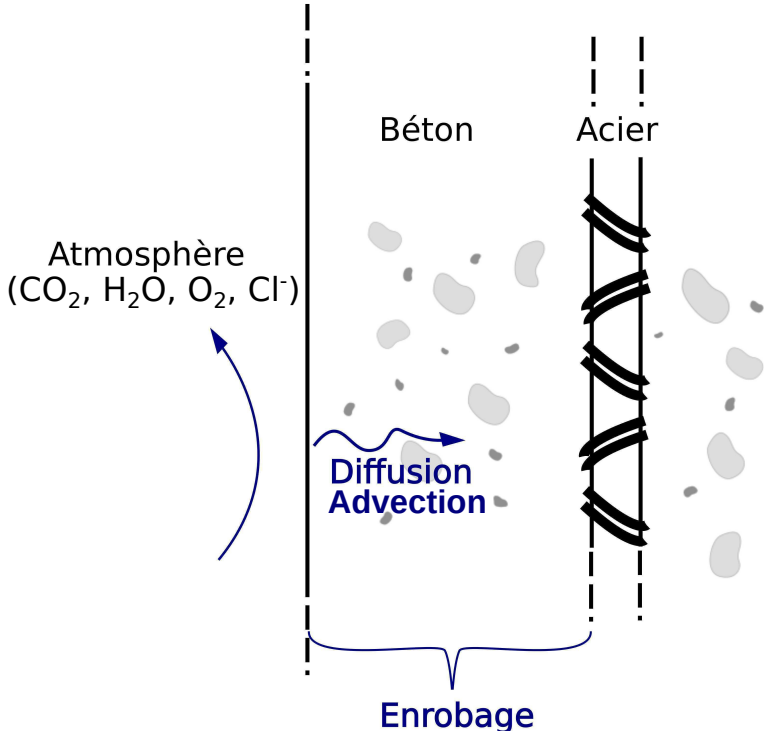


FIGURE 0.2 – Schématisation de la pénétration des agents délétères jusqu'aux armatures (adapté de Morandeau [2]).

entraîner des fissures dans les zones proches des armatures, une réduction de l'adhérence acier/béton, et, dans les cas les plus graves, un éclatement du béton d'enrobage. Les performances mécaniques du béton en sont alors également réduites. Les dommages engendrés par la corrosion réduisent de manière irréversible la durée de vie de la structure.

L'approche la plus simple, et surtout conservative, pour déterminer la durée de vie d'une infrastructure en béton armé est de considérer uniquement la période d'initiation de la corrosion des armatures en acier. C'est celle-ci qui sera retenue au cours de ce travail. Face aux deux mécanismes de dégradation considérés (la carbonatation des bétons et la pénétration des ions chlorure), il est nécessaire de développer des modèles prédictifs toujours plus précis pour décrire le comportement du matériau cimentaire. Ceux-ci devront être à même d'aider les concepteurs de nouvelles infrastructures, à proposer des solutions toujours plus innovantes, capables de relever des défis de durabilité (réduction de l'empreinte carbone des structures, limitation de l'épuisement des ressources naturelles, *etc.*) et économiques (coûts de construction, d'inspection, de maintenance et de réparation). Cela signifie qu'ils devront également être capable de prédire le comportement des matériaux cimentaires plus récents, qui incluent toujours plus d'additions minérales (fumée de silice, cendres volantes, laitiers de haut-fourneau, *etc.*), de nouveaux types de liants (*e.g.*les liants géopolymériques) de nouveaux types de granulats (issu de bétons recyclés par exemple), *etc.* De plus, ces outils pourront s'intégrer dans une démarche plus globale de gestion des infrastructures béton armé, en permettant d'évaluer la durée de vie résiduelle d'ouvrages déjà existants et de définir une stratégie d'inspection, de maintenance et de réparation adéquate.

Actuellement, lors de la conception de nouveaux ouvrages, l'approche normative vis-à-vis de la durabilité des bétons [12,13] est basée sur des exigences en termes de paramètres de formulation, d'épaisseur d'enrobage de béton, *etc.* pour atteindre une durée de vie donnée. Cela ne permet donc pas aux concepteurs de développer des solutions innovantes, durables et respectueuses de l'environnement. Afin d'avoir une approche plus flexible, des recommandations, fondées sur des performances à atteindre en termes de propriétés de durabilité sont proposées dans la littérature [14–16]. En s'inscrivant dans ce contexte, des méthodes adaptées pour les ingénieurs sont généralement nécessaires pour déterminer la durabilité des structures en béton armé. Cela implique, en particulier, le développement de modèles robustes pour prédire la durabilité du matériau et dont le nombre de données d'entrée est maîtrisé. Dans l'idéal, ces données d'entrée devraient être déterminées à l'aide de mesures expérimentales simples et peu coûteuses. De plus, les outils de modélisation doivent garder une base physique et chimique pour être suffisamment flexibles et pratiques. En effet, contrairement aux lois empiriques, cela limite le nombre de données d'entrée qui doit être déterminé expérimentalement (directement ou par calibration) et assure une signification physique ou chimique pour chaque donnée d'entrée, ce qui facilite la compréhension des phénomènes. Afin de s'inscrire pleinement dans le contexte de l'approche performantielle, ces modèles utiliseront les indicateurs de durabilité parmi les données d'entrée.

En s'inscrivant dans le contexte de l'approche performantielle, cette thèse va s'attacher à approfondir le développement d'une plateforme de modélisation multi-niveaux, dédiée à la durabilité des matériaux cimentaires, qui décrit le transport multi-espèces et multi-phasiques. Celle-ci traite principalement de la période d'incubation de la corrosion, induite par la carbonatation et les ions chlorure, par la prédiction du transport des agents délétères à travers le réseau poreux du béton d'enrobage. Elle aborde de nombreux phénomènes dont notamment : l'hydratation des matériaux [3,17], le transport de l'humidité [17–19], la pénétration des ions chlorure [20,21], la carbonatation des matériaux cimentaires [2,3], *etc.* Le couplage de certains phénomènes, l'une des complexités des modèles de durabilité, est pris en compte comme la carbonatation et les transferts hydriques, la pénétration des ions chlorure en condition non saturée, l'hydratation et la dessiccation, *etc.*

Cette plateforme de modélisation s'inscrit pleinement dans une stratégie où les campagnes expérimentales menées en parallèle s'appuient sur les simulations numériques et où la modélisation s'appuie et se nourrit des résultats expérimentaux. Cependant, ces dernières ne permettent pas de déterminer de manière directe l'ensemble des données d'entrée des modèles. Il est alors nécessaire de réaliser des analyses inverses d'essais de laboratoire, généralement en conditions accélérées pour déterminer les données manquantes. Ces méthodes de détermination par analyse inverse entraînent de fortes variabilités sur les propriétés des matériaux cimentaires utilisées comme données d'entrée des modèles. À ce constat, il est nécessaire d'ajouter que les matériaux cimentaires présentent des caractéristiques très variables à cause de différents facteurs : la qualité d'exécution (*e.g.* l'épaisseur d'enrobage), les hétérogénéités à proximité de la surface dues à la ségrégation des agrégats, la sédimentation du ciment et la dessiccation au jeune âge. Par conséquent, une forte variabilité pèse sur les propriétés des matériaux et ces incertitudes se propagent sur les résultats des matériaux en termes de durabilité. C'est pourquoi cette plateforme de modélisation s'intègre également dans un cadre probabiliste [22–25] afin de disposer d'une prédiction

probabiliste, mais aussi pour mieux cerner l'influence des nombreuses données d'entrée qui interviennent dans les modèles, au moyen d'une analyse de sensibilité.

Ces travaux de thèse vont plus particulièrement se consacrer à trois phénomènes traités par la plateforme de modélisation : la pénétration des ions chlorure à travers un matériau saturé, les transferts hydriques et enfin, le transport en phase gazeuse lors la carbonatation. Ceux-ci seront introduits dans le Chapitre 1. La pénétration des ions chlorure à travers des matériaux cimentaires saturés sera tout d'abord décrit comme une diffusion des ions à travers la matrice cimentaire, ralentie par les interactions entre les phases solides et les espèces ioniques dissoutes en solution. Par la suite, les phénomènes mis en jeu lors des transferts d'humidité seront abordés : la diffusion en phase gazeuse, l'advection des phases (gaz et liquide) et la sorption d'eau comprenant des phénomènes d'évaporation-condensation. La carbonatation, *i.e.* les mécanismes chimiques entre le dioxyde de carbone et la matrice cimentaire, sera introduite en dernier ainsi que son impact sur le béton armé (modifications de la microstructure, des propriétés de transport et de l'état hydrique du matériau, ainsi que la dépassivation des armatures). En complément de l'état de l'art proposé, ce chapitre a pour objectif de présenter les différents modèles de durabilité utilisés au cours de cette thèse. Les travaux présentés dans les chapitres suivants aborderont successivement les différents phénomènes introduits dans le Chapitre 1.

Un benchmark de modèles de pénétration des ions chlorure en condition saturée sera proposée dans le Chapitre 2. L'objectif poursuivi est de contribuer au choix du modèle de type ingénieur le plus pertinent. La comparaison portera sur des approches différentes pour les phénomènes de transport et la fixation des ions chlorure sur la matrice cimentaire. Une attention particulière sera portée sur cette dernière afin de proposer une description robuste de ces interactions.

Une fois, les modèles de pénétrations des ions chlorure en condition saturée les plus pertinents déterminés, ceux-ci seront considérés afin de mener une étude fiabiliste (Chapitre 3). Un cadre général de calcul de la durée de vie fiabiliste des structures en béton armé immergées dans de l'eau de mer sera proposé. Par la suite, une analyse de sensibilité fiabiliste sera conduite. Les mécanismes les plus importants et les données d'entrée les plus influentes seront mis en avant.

Considérer un matériau saturé est un cas théorique puisque la majorité des problèmes de corrosion induite par les ions chlorure est observée dans la zone des structures en béton armé soumise aux marées (cycles d'humidification-séchage). C'est pourquoi le Chapitre 4 sera dédié à une étude approfondie de deux modèles de transport de l'humidité (sans autre phénomène délétère) afin d'améliorer la compréhension des nombreux phénomènes physiques mis en jeu. Une analyse de sensibilité sera menée en simulant un essai de séchage unidirectionnel pour un béton normal et un à haute performance. En tirant parti des conclusions de cette première étude, la suite de ce chapitre sera consacrée à la détermination par analyse inverse de la perméabilité à l'eau liquide de différents matériaux cimentaires. Il s'agit d'une propriété clef pour décrire les transferts hydriques à travers les matériaux cimentaires. Deux types de données expérimentales vont être considérées : d'une part, le suivi de la perte de masse d'une éprouvette au cours d'un essai de séchage et d'autre part, le suivi des profils de saturation en eau liquide par gammadensimétrie au cours d'un essai d'imbibition. Une consolidation de ces résultats est menée par la suite en comparant les valeurs obtenues par ces deux méthodes d'analyse inverse avec des valeurs de perméabilité au gaz, des

mesures directes et indirectes (dont la méthode de Katz-Thompson) de la perméabilité à l'eau liquide.

Les investigations menées au cours de ce dernier chapitre trouveront une application simple dans le cas de la carbonatation. Le Chapitre 5 sera dédié à ce phénomène et visera à identifier l'impact du transport en phase gazeuse sur la modélisation de la carbonatation. Les efforts de modélisation seront consacrés à intégrer l'advection de la phase gazeuse et la diffusion couplée des gaz (dioxyde de carbone, vapeur d'eau, air sec). Parallèlement, une description simplifiée des processus de carbonatation de la portlandite et des silicates de calcium hydratés, par des cinétiques simples des équations-bilans, sera adoptée. Une étude théorique sera tout d'abord menée afin de décrypter l'impact des nouveaux phénomènes de transport considérés. Par la suite, une calibration sera menée afin de mettre en cohérence les prédictions numériques avec les données expérimentales. Une analyse de sensibilité fiabiliste de ce modèle de carbonatation sera réalisée en considérant un essai de carbonatation accélérée avec différentes fractions de dioxyde de carbone extérieure et une humidité relative contrôlée. Ce chapitre se conclura par la simulation de la carbonatation atmosphérique de deux bétons soumis à des cycles d'humidification-séchage.

Les principaux résultats de cette thèse seront résumés dans la Conclusion et différentes Perspectives pour des travaux futurs seront présentées.

Chapitre 1

État de l'art sur la pénétration des ions chlorure, les transferts d'humidité et la carbonatation

Résumé

Les matériaux cimentaires sont des matériaux hétérogènes, fait de ciment, de sable et de granulats, dont la microstructure complexe dépend de l'arrangement granulaire et de la structuration de la phase liante. À travers ce réseau poreux, des agents délétères de l'environnement peuvent pénétrer dans le matériau, le modifier et, enfin, l'endommager. Ce chapitre va s'attacher à décrire trois principaux phénomènes : la pénétration des ions chlorure en condition saturée, les transferts d'humidité au sein des matériaux cimentaires (l'humidité peut être le vecteur de transport d'agents délétères) et la carbonatation de ces mêmes matériaux. Dans ce cadre, de nombreux processus physico-chimiques ont lieu entre les espèces dissoutes dans la solution interstitielle et la matrice cimentaire. Ils seront décrits dans ce chapitre, puis mis en équation avant de définir des modèles prédictifs de durabilité. Ces modèles seront utilisés dans les chapitres suivants, dans le but d'en améliorer la compréhension et l'utilisation.

Sommaire

1.1 Introduction 49
1.2 Pénétration des ions chlorure à travers des matériaux cimentaires saturés 50
1.2.1 Phénomènes de transport 50
1.2.2 Interactions entre la matrice solide et la solution interstitielle 51
1.2.2.1 Fixation des ions sur la matrice cimentaire 52
1.2.2.2 Rôle tampon de la portlandite sur le pH 55
1.2.3 Formulation des bilans 56
1.2.4 Du modèle de pénétration des ions chlorure en condition saturée à la prédiction de la durée de vie 57

1.3 Transferts d'humidité au sein des matériaux cimentaires. 58
1.3.1 Origine et état de l'eau dans les bétons 58
1.3.2 Sorption de l'humidité et hystérésis 60
1.3.2.1 Sorption 60
1.3.2.2 Hystérésis 62
1.3.3 Mécanismes de transport 66
1.3.3.1 Transport advectif 66
1.3.3.2 Transport diffusif 69
1.3.4 Propriétés de transport 70
1.3.4.1 Facteur de résistance à la diffusion 70
1.3.4.2 Perméabilités relatives à l'eau liquide et au gaz 71
1.3.5 Modèles continus du transport de l'humidité 73
1.3.5.1 Modèle multi-phasiques 74
1.3.5.2 Modèle simplifié : équation de Richards 75
1.3.6 Interactions entre le matériau et l'environnement extérieur 75
1.4 Carbonatation des matériaux cimentaires 76
1.4.1 Processus de carbonatation 77
1.4.1.1 Généralités sur le dioxyde de carbone 77
1.4.1.2 Carbonatation de la portlandite 79
1.4.1.3 Carbonatation des silicates de calcium hydratés 81
1.4.1.4 Carbonatation des autres constituants de la matrice cimentaire 82
1.4.1.5 Polymorphisme des carbonates de calcium 83
1.4.2 Impact de la carbonatation sur le béton armé 84
1.4.2.1 Modification de la microstructure 84
1.4.2.2 Modification des propriétés de transport 85
1.4.2.3 Modification de l'état hydrique 86
1.4.2.4 Corrosion des armatures due à la carbonatation 87
1.4.3 Modélisation de la carbonatation 89
1.4.3.1 Modèles analytiques de type Papadakis 89
1.4.3.2 Modèle semi-analytique de Bakker 90
1.4.3.3 Modèles numériques 91
1.4.4 Modèle de carbonatation des matériaux cimentaires adapté à l'étude de la diffusion ternaire et des couplages carbo-hydriques 95
1.4.4.1 Modélisation de la carbonatation de la portlandite et des silicates de calcium hydratés 95
1.4.4.2 Transport du dioxyde de carbone à travers la matrice cimentaire . . . 96
1.4.4.3 Impact de la carbonatation sur la porosité et les propriétés de transfert 99
1.4.4.4 Expression des équations bilans 100

1.4.4.5 Interactions entre le matériau et l'environnement extérieur 101
1.5 Conclusions 101

1.1 Introduction

Le béton est constitué d'un mélange de granulats (75-80 % de la masse), de ciment (12-15 % de la masse), d'eau et d'adjuvants en petites quantités (accélérateur, retardateur de prise, entraîneur d'air, *etc.*). Les granulats sont des matériaux inertes de différentes granulométries, allant du sable (0-5 mm) aux graviers (5-20 mm). Au contact de l'eau, le ciment, une poudre initialement anhydre, durcit et agit telle une colle pour lier entre eux les différents composants du béton.

L'hydratation se définit comme étant l'ensemble des réactions entre l'eau et les principales phases du ciment, l'alite C_3S, la belite C_2S, les aluminates tricalciques C_3A et les aluminoferrites tétracalciques C_4AF, pour former de nouveaux composés insolubles qui entraînent la prise et le durcissement progressif du béton. Les phases hydratées, *i.e.* les produits formés par l'hydratation, sont les silicates de calcium hydratés (C-S-H), l'hydroxyde de calcium ou portlandite (CH) et les aluminates de calcium hydratés (phases AFm et AFt). Au bout de quelques heures, les réactions d'hydratation ralentissent fortement et certaines phases anhydres du ciment perdurent en quantité restreinte dans le matériau durci, notamment les C_3A et C_4AF qui interviennent dans la fixation chimique des ions chlorure.

Le matériau durci, résultant de l'hydratation et liant les composés du béton, a une structure poreuse complexe, dépendant de l'arrangement granulaire et de la structuration de la phase liante. Les propriétés géométriques du milieu poreux sont, en général, décrites par quatre caractéristiques : la porosité, la tortuosité, la connectivité et, enfin, la distribution de tailles de pores (très large pour les matériaux cimentaires par rapport à d'autres matériaux poreux tel le plâtre). Celles-ci sont essentielles pour décrire la durabilité de ce matériau, notamment, la capacité du matériau à résister à la pénétration d'agents agressifs, qui progressent à travers la structure poreuse. Les interactions du matériau avec le milieu extérieur sont également essentielles pour décrire sa durabilité.

Ce chapitre s'attache à présenter les phénomènes physico-chimiques en place lors de la pénétration des agents agressifs et à proposer des modèles capables de prédire le comportement des matériaux cimentaires matures. L'hydratation sera supposée stabilisée afin de limiter les phénomènes à décrire et se concentrer sur les mécanismes d'agression. La pénétration des agents délétères, comme le dioxyde de carbone et les ions chlorure, ainsi que les transferts d'humidité, résultent du déséquilibre entre d'une part, la solution interstitielle et la phase gazeuse contenues dans les pores et d'autre part, l'environnement du béton. Afin de simplifier les approches retenues dans cette thèse, les phénomènes de carbonatation et de pénétration des ions chlorure seront étudiés séparément.

Une première section étudiera la pénétration des ions chlorure à travers des matériaux cimentaires saturés. Celle-ci se décrit comme une diffusion des ions à travers la matrice cimentaire, ralentie par les interactions entre les phases solides et les espèces ioniques dissoutes en solution. Une deuxième section sera consacrée aux transferts d'humidité au sein des matériaux cimentaires. Les phénomènes mis en jeu

sont complexes : les vides de la structure sont remplis pour une partie par la solution interstitielle et, pour une autre partie, par un mélange gazeux composé de vapeur d'eau et d'air sec. Une telle configuration introduit des phénomènes de diffusion en phase gazeuse, l'advection des phases (gaz et liquide), la sorption d'eau à la surface de la matrice solide et des phénomènes d'évaporation-condensation. Dans la dernière section, la carbonatation sera abordée. Les processus de carbonatation, *i.e.* les mécanismes chimiques entre le dioxyde de carbone et la matrice cimentaire, seront décrits. Par la suite, une présentation de différents modèles prédictifs sera menée afin de définir les besoins en matière de modélisation physico-chimique de la carbonatation. Un outil numérique sera alors proposé, en s'appuyant sur les descriptions existantes, afin d'explorer l'une des pistes d'amélioration, *i.e.* une modélisation plus complète du transport en phase gazeuse en tenant compte d'un mélange ternaire de gaz.

Ce chapitre a donc pour double objectif, de proposer un état de l'art sur la pénétration des ions chlorure en condition saturée, les transferts d'humidité et la carbonatation des matériaux cimentaires, mais également d'introduire les différents modèles utilisés dans les chapitre suivants qui seront dédiés aux différentes études menées au cours de cette thèse. Le lecteur pourra se référer régulièrement à ce chapitre pour revenir sur le contenu des différents modèles de durabilité utilisés dans la suite de la thèse.

1.2 Pénétration des ions chlorure à travers des matériaux cimentaires saturés

Pour des matériaux cimentaires entièrement saturés en eau, la pénétration des ions chlorure est contrôlée par un mécanisme de diffusion ralenti par les interactions des ions dissous en solution avec la matrice solide. Le phénomène de diffusion est influencé par les propriétés géométriques du milieu poreux. De plus, les interactions électro-chimiques existantes entre tous les ions présents en solution peuvent influencer le processus de diffusion. Dans le cadre de cette section, les phénomènes suivants ne seront pas pris en compte : les effets de peau liés à la dessiccation prématurée du béton et les phénomènes de vieillissement seront négligés. Ainsi, les propriétés de transport ou décrivant la microstructure du béton sont homogènes et n'évoluent pas dans le temps.

1.2.1 Phénomènes de transport

Différents niveaux de raffinement sont possibles pour décrire le transport des ions. L'approche la plus simple considère seulement le mouvement des ions chlorure dus à des gradients de concentration. Ce mécanisme est décrit par la loi de Fick, écrite en une dimension de la manière suivante :

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \tag{1.1}$$

où J_i, D_i et c_i sont le flux molaire (mol/(m^2.s)), le coefficient de diffusion effectif (m^2/s) et la concentration (mol/m^3) associés à chaque ion i, respectivement. x est la profondeur (m) (direction orthogonale à la surface du béton).

Une approche plus pertinente, et plus complète, est celle des modèles de transport multi-espèces. Celle-ci prend en compte la diffusion de toutes les espèces ioniques considérées, ainsi que les interactions électriques entre les ions. L'équation de Nernst-Planck [26, 27] traduit cette approche :

$$J_i = -D_i \left[\frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial x} + \frac{c_i z_i F}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right] \tag{1.2}$$

où z_i et γ_i sont la valence (-) et l'activité chimique (-), associés à l'ion i. ψ est le potentiel électrique local (V), F la constante de Faraday (C/mol), R la constante des gaz parfaits (J/(mol.K)) et T la température absolue (K). Néanmoins, plusieurs études [28–30] ont démontré que l'influence de l'activité chimique était négligeable en condition saturée. Le flux molaire se réécrit alors plus simplement :

$$J_i = -D_i \left[\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{c_i z_i F}{RT} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right] \tag{1.3}$$

Pour utiliser l'équation de Nernst-Planck, il est nécessaire de connaître le coefficient de diffusion effectif dans le milieu poreux de chaque ion considéré. Afin de simplifier leur détermination, est adoptée l'hypothèse que pour tous les ions, les coefficients de diffusion sont considérés proportionnels les uns par rapport les autres [20, 21, 26, 31] *via* l'équation suivante :

$$\frac{D_i}{D_i^0} = \frac{D_{Cl^-}}{D_{Cl^-}^0} = \phi \tau \tag{1.4}$$

où τ et ϕ sont, respectivement, la tortuosité et la porosité du matériau cimentaire considéré. D_i^0 est le coefficient de diffusion intrinsèque de l'ion i dans de l'eau pure. Par conséquent, cette relation permet d'exprimer tous les coefficients de diffusion effectifs, à partir du coefficient de diffusion effectif des seuls ions chlorure D_{Cl^-} (déterminé généralement expérimentalement par un essai de migration ou un essai de diffusion) et des coefficients de diffusion des ions considérés dans de l'eau pure. Le Tableau 1.1 présente les valeurs de ces derniers pour les huit espèces ioniques les plus présentes dans l'eau de mer et dans la solution interstitielle.

TABLEAU 1.1 – Coefficient de diffusion ionique dans l'eau pure, à T = 20°C.

Ions	Cl^-	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	HO^-	H^+
D_i^0 $(10^{-9} m^2/s)$	2,03	1,33	1,96	1,07	0,71	0,79	5,3	9,31

1.2.2 Interactions entre la matrice solide et la solution interstitielle

La compréhension de la pénétration des ions chlorure au sein d'un matériau cimentaire ne peut négliger les interactions entre la matrice solide et la solution interstitielle. Les réactions à envisager sont de trois types : la dissolution des différents composants de la matrice solide (la portlandite notée `CH`, les silicates de calcium hydratés `C-S-H`, les phases aluminates `AFm` / `AFt`, *etc.*), la précipitation de compo-

sés solides (*e.g.* les sels de Friedel) et des réactions d'adsorption à la surface de la matrice cimentaire (essentiellement sur les C-S-H). Outre les modifications chimiques de la matrice cimentaire et de la solution interstitielle, de telles réactions peuvent également modifier la microstructure du matériau (*e.g.* la variation de la porosité globale ou des changements de la distribution de tailles de pores, *etc.*) et, par conséquent, les propriétés de transport.

Pour une espèce chimique *i* considérée, l'Équation 1.5 distingue, d'une part, les ions libres en solution (plusieurs ions possibles pour une même espèce chimique), et d'autre part, des ions fixés sur la matrice cimentaire et la teneur de l'espèce chimique *i* des composants de la matrice solide :

$$n_{\mathrm{i}} = \phi \sum_j c_j + s_{\mathrm{i}} \tag{1.5}$$

où n_{i} et s_{i} sont, respectivement, la teneur molaire (mol/m^3 de béton) et la teneur en ions fixés sur la matrice cimentaire (mol/m^3 de béton) de l'espèce chimique *i* (cette expression est abusive car elle tient compte également des composants de la matrice solide contenant l'espèce chimique *i*). Le terme $\sum_j c_j$ est la somme des concentrations (mol/m^3 de solution) des ions *j* contenant l'espèce chimique *i* considérée.

1.2.2.1 Fixation des ions sur la matrice cimentaire

Martín-Pérez et *al.* [32], ainsi que Nguyen et *al.* [26], ont montré que les interactions des ions chlorure avec la matrice cimentaire ne peuvent pas être négligées dans les modèles de durabilité. Deux types d'interactions peuvent être distinguées : les interactions chimiques et physiques.

Fixation chimique des ions chlorure

Celle-ci résulte de la formation de sel de Friedel ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$) et de sels analogues. Deux mécanismes sont proposés dans la littérature pour ces réactions de précipitation : les ions chlorure réagissent avec deux composants anhydres du ciment, qui n'ont pas été hydratés lors de la prise du ciment, les aluminates tricalcites (C_3A) et les ferro-aluminates tétracalciques (C_4AF) [33, 34] et/ou un processus d'échange ionique entre les ions chlorure en solution et les ions sulfate liés à la surface des phases de type AFm et AFt [33, 35, 36].

Une modélisation complète des interactions chimiques entre la matrice cimentaire et les ions chlorure se doit de décrire de nombreux mécanismes : la dissolution des anhydres (C_3A et C_4AF) et des hydrates du béton (AFm / AFt) et la précipitation de nouveaux composés solides à base de chlorures (*e.g.* sels de Friedel). Le problème se complexifie davantage si toutes les réactions décrivant ces mécanismes ne sont pas à l'équilibre. Il est alors nécessaire d'introduire les cinétiques des réactions.

Des modèles géochimiques permettent de résoudre de tels systèmes de réactions, en utilisant des bases de données thermodynamiques. Ceux-ci utilisent généralement deux approches pour la résolution des réactions : soit la minimisation de l'enthalpie libre (*e.g.* le code GEMS-PSI [37, 38]) ; soit des lois d'action de masse (*e.g.* le code CHESS [39] ou le code PHREEQC [40]). En couplant ces modèles géochimiques avec un code de transport, il est possible de modéliser de manière séquentielle ou simultanée

des phénomènes de transport et des réactions chimiques. Néanmoins, de tels couplages se révèlent très coûteux en temps de calcul alors que cette thèse a pour objectif d'étudier des modèles utilisables par les ingénieurs. De plus, les études fiabilistes, conduites ultérieurement dans ce mémoire, obligent à limiter le temps de calcul pour prédire le comportement des matériaux cimentaires face aux agents délétères. De telles approches ne seront pas retenues pour la suite de cette thèse.

Adsorption physique

Une part significative des interactions entre les ions chlorure et la matrice cimentaire correspond à une adsorption physique à la surface de la matrice, et en particulier, à la surface des C-S-H [41] et des phases AFm / AFt [36]. Pour des systèmes ordinaires de ciment Portland, Tang et Nilsson [41] ont démontré que la fixation des ions chlorure est principalement due à l'adsorption à la surface des C-S-H. Ramachandran [34] détaille trois formes d'interaction : la sorption chimique, la capture des ions dans l'espace situé entre les feuillets des C-S-H et la fixation « forte » dans les feuillets de C-S-H.

Des études précédemment menées par Truc et *al.* et par Yuan et *al.* [27, 42] ont souligné que la vitesse de fixation des ions est plus rapide que celle du processus de diffusion. Ainsi, une hypothèse acceptable est de considérer qu'un équilibre est atteint entre les ions libres en solution et ceux fixés sur la matrice cimentaire. La teneur en ions *i* fixés peut donc facilement être décrite comme une fonction des concentrations en ions libres présents dans la solution interstitielle. Trois approches différentes ont été développées dans la littérature pour quantifier l'adsorption physique à la surface de la matrice solide (principalement sur les C-S-H).

Premièrement, la description la plus simple considère uniquement la fixation des ions chlorure. L'acronyme CBI (tiré de l'anglais *chloride binding isotherm*) sera utilisé pour décrire ces isothermes de fixation des ions chlorure. Dans la littérature, trois isothermes de fixation des ions chlorure sont couramment employées : les isothermes linéaire, de *Freundlich* et de *Langmuir* (basée sur l'hypothèse d'une adsorption mono-couche des ions chlorure à la surface de la matrice cimentaire). Ces trois isothermes sont décrites dans le Tableau 1.2. Pour ces trois isothermes, un ou deux paramètres doivent être connus.

Deuxièmement, en plus des interactions entre les ions chlorure et la matrice cimentaire, la complexité

TABLEAU 1.2 – Équations des trois isothermes de fixation des ions chlorure classiques : les isothermes linéaire, de *Freundlich* et de *Langmuir*. Les paramètres K, (μ,γ) et (α,β) décrivent la capacité d'adsorption de la matrice cimentaire et doivent être calibrés.

nom des CBIs	Équations	Paramètres
Linéaire	$s_{\mathrm{Cl}} = f_{Li}(c_{Cl^-}) = K\, c_{Cl^-}$ (1.6)	$K > 0$
Freundlich	$s_{\mathrm{Cl}} = f_{Fr}(c_{Cl^-}) = \mu\, c_{Cl^-}^{\gamma}$ (1.7)	$\mu > 0,\ 0 < \gamma < 1$
Langmuir	$s_{\mathrm{Cl}} = f_{La}(c_{Cl^-}) = \dfrac{\alpha\, c_{Cl^-}}{1+\beta\, c_{Cl^-}}$ (1.8)	$\alpha > 0,\ \beta > 0$

de la composition en termes d'ions de l'eau de mer ou même de la solution interstitielle des bétons laisse supposer que d'autres ions peuvent interagir avec la matrice solide. Cela conduirait alors à une « compétition de fixation » entre les ions. Les résultats expérimentaux publiés par Suryavanshi [36] et Tritthart [43] montrent une compétition d'adsorption à la surface de la matrice cimentaire entre les ions chlorure et hydroxyde (HO^-)[2]. L'isotherme basée sur la théorie de la double couche (DL pour *double layer* en anglais) [44, 45] permet de décrire cette compétition :

$$\begin{cases} s_{\mathrm{Cl}} = f_{DL}^{\mathrm{Cl}}(c_{Cl^-}, c_{HO^-}) = \dfrac{\alpha'\, c_{Cl^-}}{c_{HO^-} + \beta'\, c_{Cl^-}} \\ s_{\mathrm{HO}} = f_{DL}^{\mathrm{HO}}(c_{Cl^-}, c_{HO^-}) = \dfrac{\alpha'\, c_{HO^-}}{\beta'(c_{HO^-} + \beta'\, c_{Cl^-})} \end{cases} \tag{1.9}$$

où les paramètres (α', β') doivent être calibrés. Ceux-ci dépendent de la teneur en hydrates sur lesquels les ions chlorure peuvent être adsorbés et de leurs propriétés intrinsèques, comme leur surface spécifique. Il est à noter qu'avec l'isotherme DL, le pH de la solution interstitielle a une influence sur l'adsorption des ions chlorure. Néanmoins, si le pH ne peut être déterminé par le modèle, une valeur standard égale à 13,5 peut être retenue. Celle-ci a été proposée par Baroghel-Bouny et *al.* [46] et est représentative du pH moyen de la solution interstitielle dans les bétons. Cette valeur pourrait être réduite dans le cas des matériaux cimentaires avec un haut de taux de substitution en additions minérales (cendres volantes, fumées de silice, laitiers de haut-fourneau, *etc.*). En effet, un pH plus faible est observé pour ces matériaux (11,7 - 12,2) [47], expliqué par une forte réduction de la concentration en alcalins dans la solution interstitielle et par la diminution de la teneur en portlandite.

Enfin, certains auteurs considèrent une compétition multi-espèces d'adsorption à la surface des `C-S-H`, et plus généralement à la surface de la matrice cimentaire. Le Tableau 1.3 synthétise les réactions d'adsorption proposées par Kari et *al.* [48]. Une hypothèse doit être ajoutée afin d'écrire un système d'équation explicite : il est supposé que la capacité de la matrice solide à adsorber des ions est constante, quel que soit le type d'ion considéré. En supposant également que les constantes des réactions d'adsorption pour tous les hydrates sont égales à celles des réactions d'adsorption sur les `C-S-H`, il est possible d'étendre le formalisme développé pour les `C-S-H` à tous les hydrates et donc de considérer l'adsorption à la surface de toute la matrice cimentaire. Une telle hypothèse est également utilisée par Henocq [49] et Kari et *al.* [48]. Ainsi, des relations analytiques (*cf.* Équation 1.12) entre les teneurs en ions adsorbés sur la matrice et la concentration en ions libres en solution peuvent être écrites. Avec les notations suivantes pour le dénominateur D et le vecteur $\mathbf{C}$:

$$\begin{aligned} D = 1 + K_{\mathrm{HO}} c_{HO^-} + (K_{\mathrm{Ca}} + K_{\mathrm{CaSO_4}} c_{SO_4^{2-}} + K_{\mathrm{CaCl}} c_{Cl^-}) \frac{c_{Ca^{2+}}}{c_{H^+}} \\ + \frac{K_{\mathrm{Na}} c_{Na^+} + K_{\mathrm{K}} c_{K^+}}{c_{H^+}} + K_{\mathrm{Cl}} c_{Cl^-} \end{aligned} \tag{1.10}$$

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} c_{Cl^-} & c_{HO^-} & c_{SO_4^{2-}} & c_{Na^+} & c_{K^+} & c_{Ca^{2+}} \end{pmatrix} \tag{1.11}$$

[2] La notation HO^- est utilisée pour les ions hydroxyde. Celle-ci permet de mettre en évidence que la charge négative est portée par l'oxygène et non par l'hydrogène.

les relations analytiques peuvent alors s'exprimer de la manière suivante :

$$\begin{cases} s_{\mathrm{HO}} = f_{Kari}^{\mathrm{HO}}(\mathbf{C}) = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{K_{\mathrm{HO}} c_{HO^-}}{D} \\ s_{\mathrm{Cl}} = f_{Kari}^{\mathrm{Cl}}(\mathbf{C}) = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{(K_{\mathrm{CaCl}} \frac{c_{Ca^{2+}}}{c_{H^+}} + K_{\mathrm{Cl}}) c_{Cl^-}}{D} \\ s_{\mathrm{Ca}} = f_{Kari}^{\mathrm{Ca}}(\mathbf{C}) = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{(K_{\mathrm{Ca}} + K_{\mathrm{CaSO_4}} c_{SO_4^{2-}} + K_{\mathrm{CaCl}} c_{Cl^-}) c_{Ca^{2+}}}{D\, c_{H^+}} \\ s_{\mathrm{SO_4}} = f_{Kari}^{\mathrm{SO_4}}(\mathbf{C}) = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{K_{\mathrm{CaSO_4}} c_{SO_4^{2-}} c_{Ca^{2+}}}{D\, c_{H^+}} \\ s_{\mathrm{Na}} = f_{Kari}^{\mathrm{Na}}(\mathbf{C}) = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{K_{\mathrm{Na}} c_{Na^+}}{D\, c_{H^+}} \\ s_{\mathrm{K}} = f_{Kari}^{\mathrm{K}}(\mathbf{C}) = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{K_{\mathrm{K}} c_{K^+}}{D\, c_{H^+}} \end{cases} \tag{1.12}$$

où le paramètre C_{ads} doit être calibré. s_{HO}, s_{Cl}, s_{Ca}, $s_{\mathrm{SO_4}}$, s_{Na} et s_{K} sont, respectivement, les teneurs (mol/m^3 de béton) en ions hydroxyde, chlorure, calcium, sulfate, sodium et potassium fixés sur la matrice solide. En suivant ce formalisme, la teneur en ions fixés sur la matrice cimentaire dépend de deux types de paramètres : C_{ads} représentant le potentiel du béton à adsorber des ions à la surface de la matrice solide et des constantes d'équilibre des réactions d'adsorption (*cf.* Tableau 1.3) données par la littérature.

TABLEAU 1.3 – Réactions d'adsorption physique à la surface des `C-S-H` [48]. Les constantes d'équilibre 10^{-pK} sont également précisées.

Équations des réactions	**Constantes des réactions** 10^{-pK}
$\equiv SiHO + HO^- \leftrightarrows \equiv SiO^- + H_2O$	$pK_{\mathrm{HO}} = 12,70$
$\equiv SiHO + Ca^{2+} \leftrightarrows \equiv SiOCa^+ + H^+$	$pK_{\mathrm{Ca}} = 19,40$
$\equiv SiHO + Ca^{2+} + Cl^- \leftrightarrows \equiv SiOCaCl + H^+$	$pK_{\mathrm{Ca}} = 6,00$
$\equiv SiHO + Ca^{2+} + SO_4^{2-} \leftrightarrows \equiv SiOCaSO_4^- + H^+$	$pK_{\mathrm{CaSO_4}} = 8,90$
$\equiv SiHO + Na^+ \leftrightarrows \equiv SiONa + H^+$	$pK_{\mathrm{Na}} = 13,64$
$\equiv SiHO + K^+ \leftrightarrows \equiv SiOK + H^+$	$pK_{\mathrm{K}} = 13,64$
$\equiv SiHO + Cl^- \leftrightarrows \equiv SiHOCl^-$	$pK_{\mathrm{Cl}} = 0,35$

Quelque soit l'approche retenue pour décrire la fixation des ions sur la matrice cimentaire, un (isotherme linéaire ou adsorption multi-espèces sur la matrice cimentaire) ou deux paramètres (isotherme de *Freundlich*, *Langmuir* ou double couche (DL)) sont à calibrer sur la base d'une analyse inverse réalisée sur des profils de teneur totale en ions chlorure. Une méthode de calibration sera présentée dans le Chapitre 2.

1.2.2.2 Rôle tampon de la portlandite sur le pH

Les réactions de dissolution-précipitation des différents composants de la matrice solide (portlandite, notée `CH` ; les phases `AFm` / `AFt`, *etc.*) sont également des phénomènes importants à prendre en compte dans la modélisation. Ces réactions sont introduites notamment dans les modèles prédictifs incluant des modules géochimiques [48, 50–52]. Comme de tels modèles ne sont pas faciles à utiliser du point de vue

de l'ingénieur (nombreuses données d'entrée, une implémentation numérique difficile, *etc.*), ceux-ci ne seront pas considérés dans la suite de cette thèse.

Néanmoins, le rôle tampon de la portlandite sur le pH à travers sa dissolution dans la solution interstitielle est considéré afin de décrire de manière la plus pertinente le pH de la solution interstitielle. Par exemple, dans le cas où une éprouvette de béton est mise en contact avec l'eau de mer, si la portlandite n'est pas prise en compte (ni les autres phases), le pH calculé par un modèle multi-espèces peut être non pertinent et même chuter en dessous de 5 ! L'hypothèse retenue ici s'inscrit dans un schéma classique de succession de perturbation des équilibres des phases hydratés. La portlandite étant la phase la plus instable, celle-ci se dissout en premier. Cette approche suppose qu'aucun autre hydrate ne se dissout tant que de la portlandite subsiste.

Pour tenir compte de cela, une description simple de la réaction de dissolution/précipitation de la portlandite est nécessaire. L'effet tampon des autres hydrates, notamment les `C-S-H`, ne sera pas considéré par la suite, ainsi que les possibles modifications de la microstructure dues aux réactions de dissolution/précipitation de la portlandite (notamment la modification de la porosité). Buil et Olliver [53], puis Barbarulo et *al.* [54], ont montré que les vitesses de dissolution et de précipitation sont infiniment plus élevées que la vitesse de transport des ions présents en solution. Il est donc pertinent de considérer que le système thermodynamique composée de la portlandite et de la solution interstitielle suit constamment une succession d'états d'équilibres. La réaction de dissolution/précipitation de la portlandite s'écrit alors :

$$Ca(OH)_2 \leftrightarrows Ca^{2+} + 2\,HO^- \qquad pK_\mathrm{p} = 5,2 \tag{1.13}$$

La loi d'action de masse de cette réaction sera considérée pour décrire l'équilibre de la portlandite et de la solution interstitielle :

$$K_\mathrm{p} = c_{Ca^{2+}} {c_{OH^-}}^2 \tag{1.14}$$

Une hypothèse supplémentaire doit être retenue : la teneur en portlandite est considérée suffisamment élevée pour s'assurer qu'à tout moment et à tout endroit dans le matériau, la loi d'action de masse puisse être applicable. Cette hypothèse semble pertinente dans le cas d'une agression par les ions chlorure seule (sans carbonatation notamment).

1.2.3 Formulation des bilans

La pénétration des ions chlorure à travers des matériaux cimentaires saturés en eau est résolue dans le cadre d'un problème de conservation de la matière. Ainsi, pour chaque espèce ionique i considérée (à l'exception des ions hydroxyde et hydron), une équation de conservation de matière s'écrit en une dimension de la manière suivante :

$$\frac{\partial n_\mathrm{i}}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial x} \tag{1.15}$$

où t est le temps (s). Le flux J_i s'écrit suivant l'Équation 1.1 pour une approche mono-ionique ou suivant l'Équation 1.3 pour une approche multi-espèces.

Dans le cas d'une approche multi-espèces, il est primordial de compléter le système des équations de bilan. Truc et *al.* [27] et Li et *al.* [55] ont adopté l'hypothèse de courant nul tandis que Marchand et *al.* [56] ont employé l'équation de Poisson. Dans cette étude, la condition d'électro-neutralité sera considérée car celle-ci est plus simple à implémenter numériquement. Ainsi, l'évolution du potentiel électrique ψ se calcule de la manière suivante à partir de l'équation d'électro-neutralité :

$$F\left(\sum z_i c_i\right) = 0 \tag{1.16}$$

Nguyen et *al.* [26] ont montré, qu'à l'échelle millimétrique, les résultats obtenus avec la condition d'électro-neutralité et l'équation de Poisson sont similaires.

Les concentrations des ions hydroxyde et hydron sont déterminés en considérant l'équation d'électro-neutralité (*cf.* Équation 1.16) et l'équilibre de la réaction de dissociation l'eau. Cette dernière s'écrit de la manière suivante :

$$H_20 \leftrightarrows H^+ + HO^- \qquad pK_\mathrm{e} = 14 \tag{1.17}$$

1.2.4 Du modèle de pénétration des ions chlorure en condition saturée à la prédiction de la durée de vie

Dans cette étude, la prédiction de la durée de vie des structures en béton armé ou précontraint correspond à la période d'initiation de la corrosion induite par les ions chlorure, *i.e.* le temps requis pour la dépassivation du premier lit d'armatures. Cela est conforme avec l'approche retenue par l'EN 1992 [12], approche conservative et sécuritaire puisque, sur le terrain, la propagation de la corrosion dans les armatures d'une structure en béton armé n'entraîne pas la ruine immédiate de l'ouvrage. Ce choix a été également adopté car les mécanismes se produisant lors de la phase de d'initiation puis de propagation de la corrosion ne sont pas encore complètement compris et décrits. De nombreux paramètres peuvent influencer cette dépassivation [57, 58], comme l'état de surface des armatures, les caractéristiques de l'interface béton/acier [59], les propriétés du béton, des facteurs environnementaux, *etc.*

Hausmann [60] a introduit la notion de seuil critique en ions chlorure, comme étant la teneur requise pour la dépassivation des armatures en acier. Le projet DuraCrete [61] définit cette notion comme « la quantité minimale en ions chlorure pour laquelle commence une dépassivation de la surface de l'acier et une dissolution du fer, indépendamment du fait que des dommages de la corrosion soient visibles à la surface du béton d'enrobage ». Cette définition est retenue pour sa simplicité. Comme mentionné par Angst et *al.* [57], la teneur critique en ions chlorure peut s'exprimer de différentes manières : une teneur totale en ions chlorure, une concentration en ions chlorure libres, ou un ratio entre les concentrations libres en solution des ions chlorure et hydroxyde $\frac{c_{Cl^-}}{c_{HO^-}}$.

Glass et Buenfeld [58] ont mené une discussion sur la pertinence d'une définition basée sur la concentration en ions chlorure libres. Ceux-ci mettent en avant le risque représenté par les ions chlorure fixés sur la matrice cimentaire. En effet, il est possible que la fixation ne soit pas irréversible et que ces ions soient relargués en solution. De plus, la résistance du béton à l'agression que constitue les ions chlorure

ne peut pas être représentée uniquement par la concentration en ions hydroxyde de la solution interstitielle. D'autres espèces doivent être prises en compte. Un autre argument vient renforcer cette réflexion : il est difficile expérimentalement de mesurer avec précision la concentration en ions chlorure libres en solution ou le pH de cette dernière sur l'ensemble de l'épaisseur du béton.

Au vu des différents arguments présentés, les définitions s'appuyant sur la concentration en ions chlorure libres ne sont pas retenues. Dans la suite de cette étude, la définition basée sur la teneur totale en ions chlorure sera choisie. Celle-ci a été utilisée de nombreuses fois dans la littérature [57, 58, 61–67]. Cette teneur critique en ions chlorure sera notée n_{th} (l'indice « th » se réfère au mot anglais *threshold* dans le reste de la thèse). Il conviendra de noter que cette définition est extrêmement simple et va à contre courant des efforts fournis pour développer des modèles de pénétration des ions chlorure toujours plus complètes. Angst et *al.* [57] ont réalisé un benchmark des valeurs publiées dans la littérature pour n_{th}. Celles-ci peuvent varier entre 0,1 et 1,96 % de la masse du liant pour des éprouvettes exposées dans des conditions *in-situ* puis entre 0,4 et 8,34 % de la masse du liant pour des éprouvettes dans des conditions de laboratoire.

1.3 Transferts d'humidité au sein des matériaux cimentaires.

Dans le cadre de l'étude menée dans cette thèse sur les transferts d'humidité à travers un matériau cimentaire, il sera considéré que le pore est divisé en deux phases principales : l'eau liquide (avec l'indice l) et le gaz (avec l'indice g). Cette dernière sera décomposée comme un mélange de deux gaz parfaits, la vapeur d'eau (avec l'indice v) et l'air sec (avec l'indice a), ce qui impose de considérer l'égalité des pressions de la manière suivante :

$$P_{\text{g}} = P_{\text{v}} + P_{\text{a}} \tag{1.18}$$

1.3.1 Origine et état de l'eau dans les bétons

De manière évidente, l'eau dans les matériaux cimentaires a pour origine première l'eau de gâchage. Celle-ci vise à assurer un avancement optimal des réactions d'hydratation du ciment anhydre. Lors de la fabrication du béton, la quantité d'eau introduite initialement est en général supérieure à celle nécessaire pour atteindre une hydratation complète. Dans le cas des ciments CEM I, Scrivener et *al.* [68] et Delmi et *al.* [69] ont montré que, théoriquement, un rapport massique eau sur ciment, égal à 0,25 était suffisant pour une hydratation complète. Cependant, cette valeur est dépassée dans la pratique. De plus, au bout de quelques heures, la réaction d'hydratation admet une cinétique très lente, ce qui renforce la présence d'eau dans les pores.

Au contact de l'environnement extérieur, le matériau cimentaire, initialement saturé en eau lors de sa fabrication, va avoir généralement tendance à sécher du fait de l'auto-dessiccation (consommation de l'eau lors de l'hydratation) et du déséquilibre avec l'environnement extérieur plus sec. Les pores

deviennent alors partiellement saturés. Par contre, si l'humidité relative RH^{ext} (ratio de la pression de vapeur P_v sur la pression de vapeur saturante P_{vs}) de l'environnement extérieur augmente et devient supérieure à celle à l'intérieur du matériau, le matériau va capturer de l'eau pour être de nouveau à l'équilibre. Cela constitue une seconde source de l'eau présente dans les matériaux cimentaires.

Il est également intéressant de s'intéresser à l'état de l'eau et sa possible mobilité à travers la structure poreuse. Ces deux propriétés sont directement liées à la microstructure du matériau, et notamment à la distribution de tailles des pores.

Au cours de l'avancement de l'hydratation, la structure poreuse se complexifie : les pores acquièrent différentes formes et se distribuent aléatoirement et la connectivité du réseau devient difficilement mesurable. En assimilant les pores à des cylindres, différentes techniques peuvent être utilisées pour estimer la distribution des tailles de pore. En se basant sur des mesures obtenues par microscopie électronique à balayage, par microscopie optique, par spectroscopie d'impédance, par porosimétrie par intrusion de mercure et par des méthodes exploitant les isothermes de sorption d'eau, une classification des pores [70] peut être proposée et, pour chaque classe, l'état de l'eau peut être précisé (*cf.* Tableau 1.4). En complément de cette classification, de l'eau est combinée chimiquement avec les hydrates. Celle-ci est également appelée « eau de constitution ».

TABLEAU 1.4 – Classification des pores et caractéristiques de l'eau dans le matériau cimentaire (adapté de Thomas et Jennings [70]).

Type de pore	**Description**	**Taille**	**Eau**
Pores capillaires	Large	50 nm - 10 μm	Eau libre évaporable
	Intermédiaire	10 - 50 nm	Ménisques modérément évaporables
Pores d'hydrates	Petit	2,5 - 10 nm	Ménisques difficilement évaporables
	Micro	0,5 - 2,5 nm	Non-évaporable, interactions moléculaires
Espaces inter-feuillets	Structurel	< 0,5 nm	Non-évaporable, liaisons covalentes/ioniques

L'état de l'eau dans le matériau n'est pas seulement descriptible grâce à la distribution de tailles de pores, mais aussi grâce à la géométrie et la disposition des pores. Le modèle de Feldman et Sereda [71,72] propose une description de ces deux dernières propriétés et identifie trois types d'eau dans le matériau : l'eau piégée dans les inter-feuillets, l'eau adsorbée à la surface de la paroi poreuse et l'eau capillaire (contenue dans les pores capillaires). L'eau piégée dans les inter-feuillets est très fortement liée aux `C-S-H` et ne peut être déplacée que dans des conditions critiques, tel un séchage thermique, à pression atmosphérique. L'eau adsorbée peut être relarguée pour des humidités relatives faibles tandis que l'eau capillaire est plus mobile et évaporable. Cette dernière est la source principale de l'eau transportée.

1.3.2 Sorption de l'humidité et hystérésis

1.3.2.1 Sorption

L'adsorption se définit comme étant la fixation de molécules de gaz sur la surface d'un solide [73, 74]. Dans cette étude, il s'agit de la vapeur d'eau qui va s'adsorber à la surface des pores dans le matériau cimentaire. Le processus d'adsorption s'accompagne d'une augmentation de la masse du solide et d'une diminution de la pression de gaz. Les forces agissant lors de la sorption sont de trois types :

- la sorption d'échange : les molécules d'eau sont adsorbées à la surface de la paroi, à cause des interactions électrostatiques entre les ions et les charges à la surface de la paroi.
- la sorption physique ou physisorption : celle-ci est due à l'attraction de van der Waals entre l'adsorbé et l'adsorbant. Les molécules d'eau ne sont pas fixées sur un site spécifique de la paroi et peuvent bouger le long de la paroi des pores. Cette sorption est relativement faible et réversible, et peut conduire à de multiples couches d'eau adsorbée.
- la sorption chimique ou chimisorption : la liaison chimique entre l'adsorbé et l'adsorbant est caractérisée par une forte attractivité, ce qui empêche les molécules d'eau de se déplacer le long de la paroi. Cette sorption conduit plutôt à la formation d'une mono-couche.

Les molécules d'eau forment tout d'abord une mono-couche recouvrant la surface externe du pore puis des sites d'attractions sont créés à la surface de la mono-couche pour attirer de nouvelles molécules et former de nouvelles couches. On parle alors d'adsorption multi-couches. Lorsque l'épaisseur des couches de molécules adsorbées devient égale à la taille du pore, la condensation capillaire prend place.

Pour décrire le plus simplement la condensation capillaire, considérons un pore cylindre fermé à une de ses extrémités. Dans cette configuration, lorsque la condensation capillaire a lieu, un ménisque se forme. Celui-ci se caractérise par un rayon de courbure r^* égal à celui du film absorbé au niveau de l'extrémité fermée pour une certaine pression de la vapeur d'eau P_v à partir de laquelle une formation massive de liquide a lieu. Le pore se remplit peu à peu de manière à ce que le ménisque rejoigne l'entrée du pore sans changer de courbure.

L'interface entre l'eau liquide et la phase gazeuse est maintenue en raison de la tension de surface entre ces deux phases au niveau du ménisque. L'équilibre mécanique au niveau de cette interface peut être décrit par l'équation de Young-Laplace :

$$P_c = P_g - P_l = \frac{2\gamma}{r^*} \tag{1.19}$$

où P_c, P_g et P_l représentent, respectivement, la pression capillaire, du gaz et du liquide (Pa). r^* désigne le rayon de courbure moyen (m) du ménisque. γ est la tension interfaciale entre l'eau et la vapeur (N/m). Une discontinuité de pression au niveau du ménisque entre la phase liquide et la phase gazeuse est donc

observée. La pression capillaire évolue à l'inverse du rayon du ménisque. La relation de Young-Laplace est souvent extrapolée jusqu'à des rayons de courbure petits.

L'équilibre thermodynamique entre l'eau liquide et la vapeur d'eau est régi par l'égalité des potentiels chimiques massiques de Gibbs (ou enthalpies libres massiques). En combinant cette égalité avec la loi des gaz parfaits, la loi de Kelvin est obtenue pour décrire l'équilibre :

$$P_\mathrm{l} - P_\mathrm{atm} = \frac{\rho_\mathrm{l} RT}{M_\mathrm{v}} \ln\left(\frac{P_\mathrm{v}}{P_\mathrm{vs}(T)}\right) \tag{1.20}$$

où P_atm est la pression atmosphérique (Pa) et $P_\mathrm{vs}(T)$ est la pression de vapeur saturée (Pa). M_v est la masse molaire de la vapeur d'eau (kg/mol) tandis que ρ_l est la masse volumique de l'eau (kg/m^3). R est la constante des gaz parfaits (8,314 J/(mol.K)) et T la température absolue (K). L'équation de Kelvin peut être réécrite en introduisant l'humidité relative RH, qui est le ratio de la pression de vapeur P_v sur la pression de vapeur saturante P_vs.

L'état d'équilibre mécanique et thermodynamique entre les phases gazeuse et liquide s'écrit à l'aide de l'équation de Kelvin-Laplace, qui combine les Équations 1.19 et 1.20 :

$$\ln(RH) = \frac{2\gamma M_v}{\rho_l RT r^*} \tag{1.21}$$

Ainsi, à une humidité relative RH donnée, la condensation capillaire dans le matériau a lieu dans tous les pores de rayon inférieur à r^*. Ce sont les plus petits pores qui se remplissent en premier.

Pour un cas plus général, où le pore est ouvert suivant ses deux extrémités, la condensation a lieu sans formation du ménisque. L'équation de Kelvin-Laplace est de nouveau valable pour décrire l'équilibre mécanique et thermodynamique entre les phases gazeuse et liquide. Maekawa et *al.* [75] décrivent le processus de sorption suivant de multiples étapes, en supposant que chaque extrémité du pore correspond à un col. La condensation commence au niveau du col, pour se poursuivre au cœur du pore, jusqu'à totale saturation du pore.

La désorption se définit comme le processus inverse de l'adsorption, *i.e.* le phénomène au cours duquel les molécules adsorbées quittent la surface du solide. Celle-ci a lieu lors que le système solide-molécules adsorbées est placé dans un environnement plus sec que le système. On parle également de séchage d'un matériau cimentaire. De manière similaire, on définit l'évaporation comme le processus inverse à la condensation.

À une température donnée et à l'équilibre thermodynamique au sein du réseau poreux, il est possible de construire une courbe décrivant les phénomènes d'adsorption/condensation, reliant la teneur en eau du matériau à l'humidité relative [76]. Celle-ci est appelée isotherme d'adsorption de la vapeur d'eau. La teneur en eau peut être substituée par la saturation en eau liquide S (-), paramètre sans dimension qui décrit la répartition volumique entre les phases gazeuse et liquide. La saturation en eau liquide S inclut à la fois l'eau interstitielle dans les pores capillaires et l'eau adsorbée physiquement dans le matériau. L'isotherme d'adsorption se décrit de la manière suivante. Pour des humidités relatives faibles, le processus d'adsorption est prépondérant et c'est cela qui est retranscrit par l'isotherme. Au contraire, pour

des humidités relatives ambiantes modérées ou importantes (entre 50 % et 100 %), comme c'est le cas de la plupart des structures en béton qui souffre de problèmes de durabilité, l'isotherme décrit la condensation qui a lieu dans le réseau poreux. Réciproquement, il est possible de construire une isotherme de désorption de la vapeur qui décrit conjointement les phénomènes d'évaporation et de désorption.

En utilisant l'équation de Kelvin-Laplace (*cf.* Équations 1.21), les isothermes de sorption peuvent exprimer la pression capillaire P_c en fonction de la saturation en eau liquide S. La relation entre P_c et S peut être exprimée en utilisant une fonction analytique. Zhang et *al.* [77] a réalisé un benchmark de fonctions capables de décrire ces isothermes. Son étude a porté sur différentes fonctions, utilisant deux, trois voire cinq paramètres, et s'est basée sur des résultats expérimentaux d'isothermes de sorption, publiés par Baroghel-Bouny [76]. Il a montré que toutes les fonctions assuraient une prédiction satisfaisante des isothermes principales de sorption et que les fonctions les plus performantes étaient celles qui avaient le plus de paramètres à calibrer. Néanmoins, le bénéfice en termes de prédictions n'est pas significatif en comparaison de l'aspect négatif d'introduire des paramètres supplémentaires à calibrer. L'équation de van Genuchten [78] à deux paramètres (appelé ci-après VG2) et initialement développée pour les sols, sera retenue :

$$P_c(S) = a\left(S^{\frac{1}{n}-1} - 1\right)^{\frac{1}{n}} \tag{1.22}$$

où (a, n) sont deux paramètres (Pa,-) à calibrer. a est aussi appelé le module capillaire. Plus le paramètre a est élevé, plus le matériau présente des pores fins capables de développer d'importantes forces capillaires. Le paramètre a est lié à la pente à l'origine de l'isotherme de sorption d'eau tandis que n décrit la non-linéarité de cette même isotherme. Deux jeux de paramètres peuvent être déterminés dans le cas du chemin de séchage principal quand S diminue de 1 à 0, ($[a_d, n_d]$) ou le chemin d'humidification principal ($[a_w, n_w]$) quand S augmente de 0 à 1.

1.3.2.2 Hystérésis

Les données expérimentales de la littérature [76] montrent que les courbes d'adsorption et de désorption sont différentes. Ce phénomène est appelé « hystérésis » et apparaît sur toute la gamme d'humidité relative. Celle-ci est plus importante pour une gamme d'humidité relative intermédiaire (autour de 50 %).

L'hystérésis observée s'explique de manière différente suivant la gamme de pores considérée. Pour les pores capillaires, l'effet « bouteille d'encre », résultant des différentes formes de pores connectés, permet d'expliquer cette hystérésis. La Figure 1.1 illustre cet effet pour un schéma simplifié de pore. Le pore est ici représenté par une suite de rétrécissements (zone de « petit rayon ») et d'évasements (zone de « grand rayon »).

Durant un séchage, pour un matériau initialement saturé, la pression capillaire augmente graduellement de $P_c(r_5)$ à $P_c(r_4)$. Initialement, à cause du ménisque de rayon r_0 le plus petit, aucune molécule d'eau ne peut sortir du pore tant que la pression capillaire $P_c(r_0)$ n'est pas atteinte (notamment pour les pressions plus faibles que sont $P_c(r_5)$, $P_c(r_3)$ et $P_c(r_1)$). Au moment où la pression capillaire devient plus grande que $P_c(r_0)$, l'équilibre du ménisque, situé au niveau du rayon r_0, est rompu et l'humidité à r_0 et

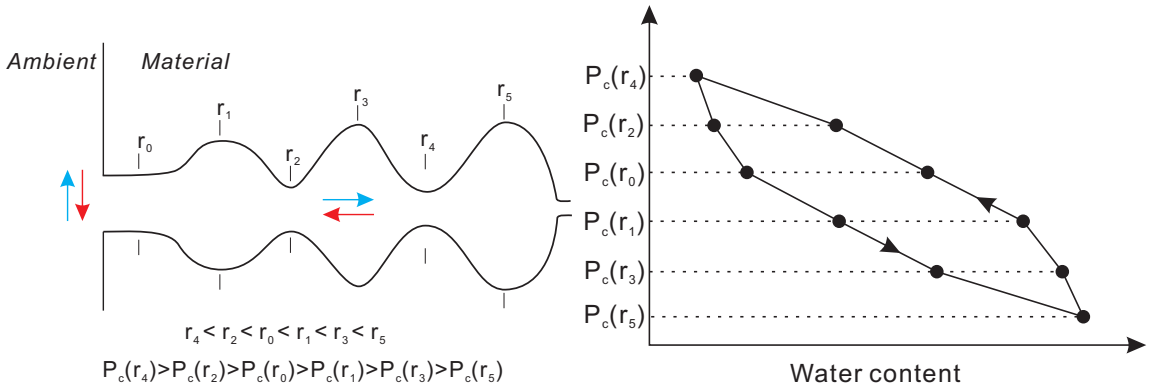


FIGURE 1.1 – Schéma de l'hystérésis due à l'effet « bouteille d'encre » [79].

r_1 quitte le pore. De même, lorsque la pression capillaire augmente jusqu'à $P_c(r_2)$ (puis $P_c(r_4)$), l'eau située au niveau des rayons r_2 et r_3 (au niveau des rayons r_4 et r_5, respectivement) s'évacue. Ce type de changement soudain est appelé « saut de Haines » [80].

Durant l'humidification, les rétrécissements seront remplis par l'eau suivant la séquence r_4, r_2, r_0 puis les évasements suivant la séquence r_1, r_3 et r_5. Ainsi, lorsque la Figure 1.1 (droite) est considérée, *i.e.* l'évolution de la pression capillaire en fonction de la teneur en eau, l'hystérésis est facilement observable puisque deux chemins sont observables entre l'adsorption et la désorption principale. Cela s'explique par le fait que le séchage dépend des parties rétrécies des pores tandis que l'humidification dépend des parties évasées [81].

Une seconde explication de l'hystérésis de sorption est l'angle de contact entre la surface solide et la phase liquide [81, 82]. En effet, différentes phases chimiques coexistent dans le matériau cimentaire, ce qui impliquent l'existence de différents angles de contact. Des impuretés hydrophobiques et hydrophiles dans le pore peuvent également influencer l'hystérésis puisque celles-ci peuvent faciliter ou empêcher l'eau de rentrer dans les pores.

La polarisation des molécules d'eau est une troisième explication de l'hystérésis. Un matériau préhumidifié, et donc polaire, est susceptible d'accepter plus facilement les molécules d'eau tandis qu'un matériau sec, apolaire, montrera une forte répulsion.

Les travaux expérimentaux de Baroghel-Bouny et *al.* [76] soulignent également la présence d'hystérésis pour des gammes d'humidité relative faible (notamment lorsque l'humidité relative est inférieure à 33 %). Les auteurs attribuent cette hystérésis à une modification de la microstructure due au départ de l'eau fortement liée aux C-S-H. Pendant la désorption, les espaces inter-feuillets s'affaissent, entraînés par le mouvement de l'eau. Au cours de l'adsorption, ceux-ci se dilatent à nouveau mais ne retrouve par leur taille originelle.

L'hystérésis existante nécessite l'utilisation de modèles spécifiques traitant de ce phénomène pour prédire le transport de l'humidité. Différentes approches existent dans la littérature. Une première approche s'attache à comprendre et décrire les mécanismes de l'hystérésis [83–86]. Néanmoins, les outils proposés restent difficiles à intégrer dans des modèles traitant du transport de l'humidité pour simuler

des cycles d'humidification-séchage.

D'autres auteurs de la littérature [75, 77, 87–89] ont adopté une stratégie différente en intégrant des relations plus simples, développées initialement pour les sols. Ces outils ont montré leur cohérence avec des données expérimentales traitant au plus d'un cycle secondaire d'hystérésis. Celles-ci ont soit une base empirique, notamment le modèle de Rubin (Rub) [90], soit une base conceptuelle, comme c'est le cas pour le modèle de Mualem (MII) [91]. Ces deux modèles ont été retenus suivant les conclusions du benchmark des modèles de l'hystérésis mené par Zhang et *al.* [77].

Le modèle de Rubin [90] retenue a été amélioré par Zhang et *al.* [77]. L'expression pour la courbe de balayage (appelées *scanning curve* en anglais) en désorption est alors :

$$P_{\mathrm{c,d}}^{\mathrm{Rub}}(S) = P_{\mathrm{c,d}}(S) - [P_{\mathrm{c,d}}(S) - P_{\mathrm{c}}(S_1)]\, e^{\gamma_{\mathrm{d}}(S-S_1)} \tag{1.23}$$

où $P_{\mathrm{c,d}}^{\mathrm{Rub}}(S)$, $P_{\mathrm{c,d}}(S)$, S_1) et γ_{d} sont, respectivement, la pression capillaire (Pa) de la courbe de balayage en désorption, celle de l'isotherme principale de désorption, la saturation (-) au point de départ de cette courbe de balayage en désorption et une constante (-) déterminant la forme de la courbe de balayage en désorption. De la même manière, l'expression pour la courbe de balayage en adsorption est alors :

$$P_{\mathrm{c,w}}^{\mathrm{Rub}}(S) = P_{\mathrm{c,w}}(S) + [P_{\mathrm{c}}(S_1) - P_{\mathrm{c,w}}(S)]\, e^{\gamma_{\mathrm{w}}(S_1-S)} \tag{1.24}$$

où $P_{\mathrm{c,w}}^{\mathrm{Rub}}(S)$, $P_{\mathrm{c,w}}(S)$, S_1 et γ_{w} sont, respectivement, la pression capillaire (Pa) de la courbe de balayage en adsorption, celle de l'isotherme principale d'adsorption (Pa), la saturation (-) au point de départ de cette courbe de balayage en adsorption et une constante (-) déterminant la forme de la courbe de balayage en adsorption. Les paramètres γ_{d} et γ_{w} doivent être calibrés en utilisant des données expérimentales de courbes de balayage en désorption et adsorption, respectivement, comme celles déterminées par Baroghel-Bouny [76].

Le modèle de Rubin [90] est pertinent pour prédire le comportement d'un matériau cimentaire soumis à des cycles d'humidification-séchage. Néanmoins, un artefact de calcul, nommé « effet de pompage », apparaît lors de l'utilisation des modèles empiriques. Celui-ci fait référence à la non-fermeture des boucles d'hystérésis de second ordre et d'ordre supérieur (*cf.* Figure 1.3). Le point A (respectivement C) est le point de départ d'une boucle de balayage en adsorption (respectivement en désorption). Le point B (D) est à la même humidité relative que celle du point A (C), mais est situé sur la seconde courbe de balayage en désorption (en adsorption). L'écart de saturation observée entre les points A et B (C et D) correspond à l'effet de pompage en désorption, appelé DPE (en adsorption, appelé WPE). Cela ne correspond au comportement physique d'un matériau cimentaire. Un effet d'accumulation de ces erreurs peut se produire au bout d'un certain nombre de cycles [77].

Dans le cas du modèle MII [91], une série d'équations est utilisée pour calculer les courbes de balayage qui permettent de décrire le chemin de sorption compris dans la surface délimitée par les isothermes principales de désorption et d'adsorption. Aucune donnée expérimentale, autre que les chemins principaux de sorption, n'est nécessaire pour utiliser ce modèle. Pour cela, deux fonctions basiques H et

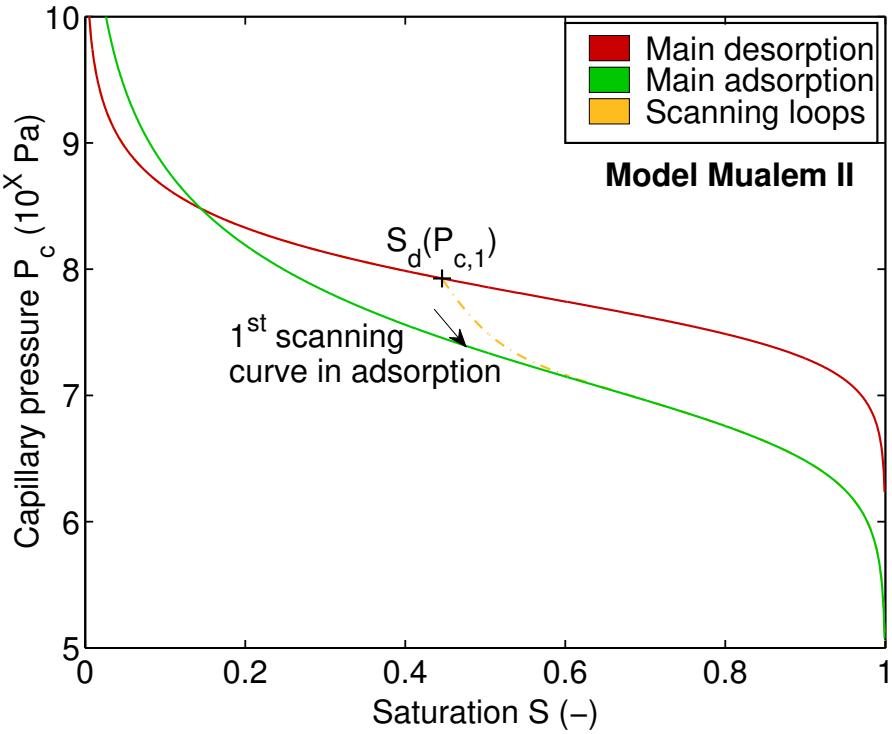


FIGURE 1.2 – Illustration du modèle Rubin pour une courbe de balayage en adsorption.

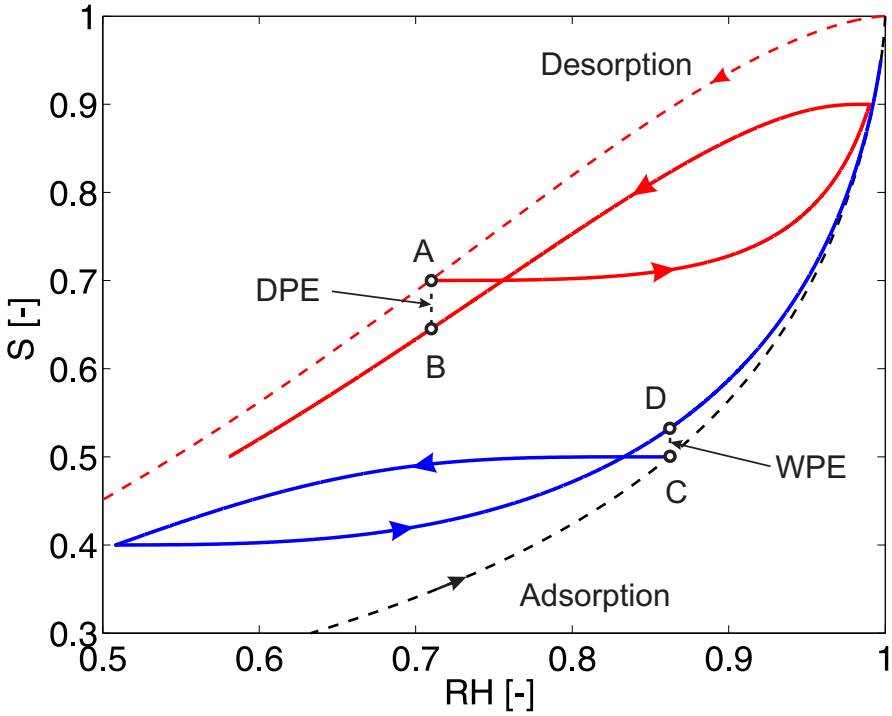


FIGURE 1.3 – Illustration de l'« effet de pompage » existant pour les modèles empiriques décrivant l'hystérésis (tiré de Zhang [77]).

L sont définies de la manière suivante :

$$L(P_c) = S_w(P_c) \qquad H(P_c) = \frac{S_d(P_c) - S_w(P_c)}{1 - S_w(P_c)} \tag{1.25}$$

où $S_w(P_c)$ et $S_d(P_c)$ sont, respectivement, les saturations en eau (-) pour les isothermes principales d'adsorption et de désorption d'eau. La première courbe de balayage en désorption, démarrant de l'isotherme d'adsorption au point $(S_w(P_{c,1}), P_{c,1})$ (*cf.* Figure 1.4) est exprimée de la manière suivante :

$$S_{1,d}^{MII}(P_c) = S_w(P_{c,1}) + [L(P_c) - L(P_{c,1})]\,[1 - H(P_c)] \tag{1.26}$$

où $S_{1,d}^{MII}(P_c)$, $S_w(P_{c,1})$ et $P_{c,1}$ sont, respectivement, la saturation (-) de la première courbe de balayage en désorption, la saturation (-) et la pression capillaire (Pa) au point de départ de la première courbe de balayage en désorption (ce point est encore sur l'isotherme principale d'adsorption). Tandis que la première courbe de balayage en adsorption, démarrant de l'isotherme de désorption au point $(S_d(P_{c,1}), P_{c,1})$ est exprimée de la manière suivante :

$$S_{1,w}^{MII}(P_c) = S_d(P_{c,1}) + [L(P_c) - L(P_{c,1})]\,[1 - H(P_{c,1})] \tag{1.27}$$

où $S_{1,w}^{MII}(P_c)$, $S_d(P_{c,1})$ et $P_{c,1}$ sont, respectivement, la saturation (-) de la première courbe de balayage en adsorption, la saturation (-) et la pression capillaire (Pa) au point de départ de la première courbe de balayage en adsorption (ce point est encore sur l'isotherme principale de désorption). De manière générale, la courbe de balayage en adsorption d'ordre n s'exprime :

$$S_{n,w}^{MII}(P_c) = S_{n-1,d}^{MII}(P_{c,n}) + [L(P_c) - L(P_{c,n})]\,[1 - H(P_{c,n})] \tag{1.28}$$

où $S_{n,w}^{MII}(P_c)$, $S_{n-1,d}^{MII}(P_{c,n})$ et $P_{c,n}$ sont, respectivement, la saturation (-) de la n^{ième} courbe de balayage en adsorption, la saturation (-) et la pression capillaire (Pa) au point de départ de cette n^{ième} courbe de balayage en adsorption (ce point est sur la précédente courbe de balayage en désorption). La courbe de balayage en désorption d'ordre n est définie :

$$S_{n,d}^{MII}(P_c) = S_{n-1,w}^{MII}(P_{c,n}) + [L(P_c) - L(P_{c,n})]\,[1 - H(P_c)] \tag{1.29}$$

où $S_{n,d}^{MII}(P_c)$, $S_{n-1,w}^{MII}(P_{c,n})$ et $P_{c,n}$ sont, respectivement, la saturation (-) de la n^{ième} courbe de balayage en désorption (-), la saturation (-) et la pression capillaire (Pa) au point de départ de cette n^{ième} courbe de balayage en désorption (ce point est sur la précédente courbe de balayage en adsorption).

1.3.3 Mécanismes de transport

1.3.3.1 Transport advectif

Le transport advectif de l'eau liquide se définit comme le mouvement dû à un gradient de la pression de cette phase dans le milieu poreux. Celui-ci résulte des interactions entre l'eau et la paroi des pores.

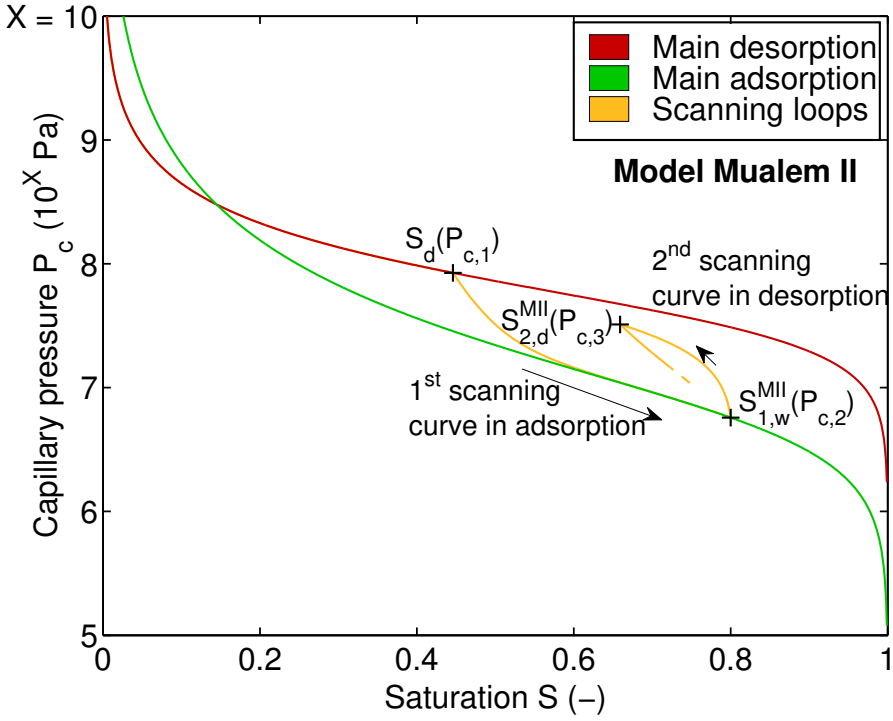


FIGURE 1.4 – Illustration du modèle Mualem II pour différentes courbes de balayage. La première courbe de balayage est en adsorption.

Ce transport a lieu généralement lorsque la phase liquide est continue dans le milieu poreux. Pour une haute teneur en eau, les pores sont presque saturés en eau liquide (*cf.* Figure 1.5 (a)). Au début du séchage, la phase d'eau liquide continue est entraînée par des forces capillaires et la perméabilité à l'eau liquide est élevée. Ainsi, le transport d'humidité est dominé par les transports capillaires. Au cours du séchage, la phase d'eau liquide devient progressivement discontinue (*cf.* Figure 1.5 (b)). Dans cette période, le transport capillaire reste seulement prépondérant dans les régions du matériau où l'eau liquide est continue. La transport de l'eau liquide devient progressivement moins prépondérant avec une montée en puissance du transport en phase gazeuse de la vapeur d'eau

Afin de décrire l'advection de la phase liquide, Buckingham [92] a adapté le loi de Darcy pour les matériaux non saturés :

$$v_{\mathrm{l}}^{ad} = -\frac{K_{\mathrm{l}}}{\mu_{\mathrm{l}}} k_{\mathrm{rl}}(S) \frac{\partial P_{\mathrm{l}}}{\partial x} \tag{1.30}$$

où v_{l}^{ad}, K_{l}, μ_{l} et P_{l} sont, respectivement, la vitesse (m/s), la perméabilité (m^2), la viscosité dynamique (kg/(m.s)) et la pression (Pa) de la phase d'eau liquide. La perméabilité relative à l'eau liquide $k_{\mathrm{rl}}(S)$ est exprimée comme une fonction de la saturation en eau liquide S, *i.e.* le ratio volumique entre l'eau liquide et le pore [93–95]. Celle-ci respecte les deux conditions suivantes : $k_{\mathrm{rl}}(S=0)=0$ et $k_{\mathrm{rl}}(S=1)=1$.

De la même manière, la phase gazeuse est soumise au transport advectif. La vitesse v_{g}^{ad} (m/s) de la

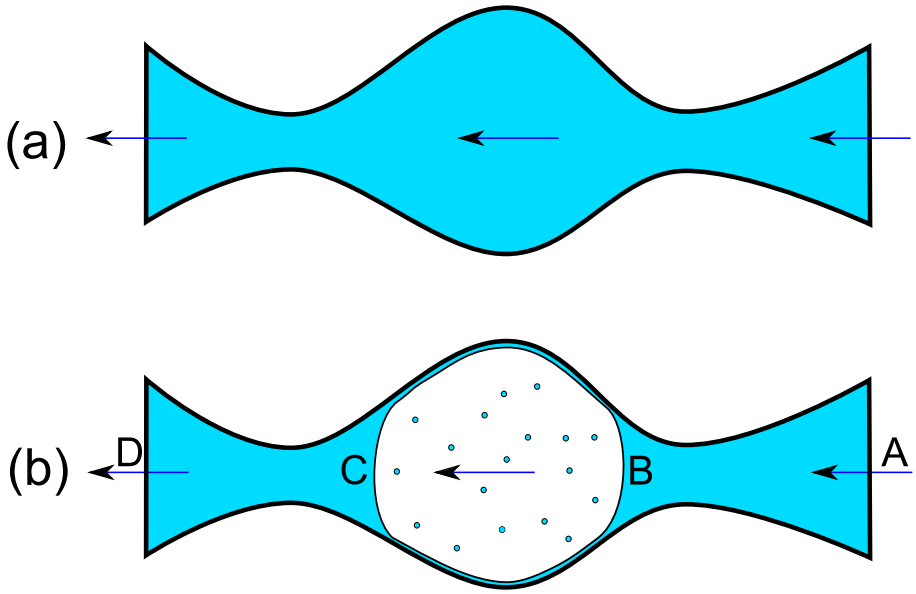


FIGURE 1.5 – Illustration du transport advectif (a) et le phénomène d'évaporation-condensation (b) dans un pore simple (adaptée de Maekawa et *al.* [75] par Zhang [79]).

phase gazeuse est aussi décrite en utilisant la loi de Darcy pour les matériaux non saturés :

$$v_{\mathrm{g}}^{ad} = -\frac{K_{\mathrm{g}}}{\mu_{\mathrm{g}}} k_{\mathrm{rg}}(S) \frac{\partial P_{\mathrm{g}}}{\partial x} \tag{1.31}$$

où K_{g}, $k_{\mathrm{rg}}(S)$, μ_{g} et P_{g} sont, respectivement, la perméabilité (m^2), la perméabilité relative (-), la viscosité dynamique (kg/(m.s)) et la pression de la phase gazeuse (Pa).

Deux perméabilités distinctes sont introduites dans les équations : une pour la phase liquide (K_{l}) et une autre pour la phase gazeuse (K_{g}) [96–98]. Le concept de perméabilité intrinsèque, indépendante de la nature du fluide, est un sujet de débat pour les matériaux cimentaires. Les valeurs de perméabilité au gaz déterminées expérimentalement varient de 10^{-17} à 10^{-16} m^2 tandis que les valeurs de perméabilité à l'eau liquide varient plus largement entre 10^{-23} et 10^{-17} m^2 (cela sera illustré ultérieurement dans le Chapitre 4). D'après Zhang [19], cette différence d'ordre de grandeur peut être expliquée par :

- La phase d'eau liquide n'est pas uniquement de l'eau pure. Les ions dissous en solution peuvent augmenter la viscosité dynamique de la phase liquide, en comparaison de la viscosité dynamique de l'eau pure qui est utilisée dans la loi de Darcy. Cela va avoir tendance à ralentir l'advection de la phase d'eau liquide ;

- À proximité de la paroi du pore, la vitesse de la phase d'eau liquide est plus faible que celle de la phase gazeuse. Cet écart s'explique par la différence de viscosité existant entre l'eau liquide et un gaz (qui est pris en compte dans l'équation de Darcy), mais également par les forces électrostatiques et forces à courtes distantes existantes entre les ions dissous dans l'eau et la paroi solide. L'équation de Darcy ne tient pas compte de ce dernier phénomène ;

- Des grains de ciment non hydratés sont présents dans le milieu poreux. Ceux-ci influencent le transport de l'eau liquide en fixant les molécules d'eau, mais n'affectent pas la vitesse de la phase gazeuse.
- D'après Klinkenberg [99], comme les molécules de gaz ont un libre parcours moyen qui est voisin de la taille des pores, l'écoulement du gaz comporte deux composantes : une visqueuse et une de glissement. Au contraire, le transport de l'eau liquide est essentiellement visqueux. L'effet de Klinkenberg reste néanmoins insuffisant pour expliquer un tel écart entre les deux perméabilités.

1.3.3.2 Transport diffusif

Les processus de diffusion sont ceux de la diffusion ordinaire, de la diffusion de Knudsen, détaillée par Mason et Malinauskas [100], et la diffusion de surface décrite par Higashi et *al.* [101]. Les différents processus de diffusion sont illustrés sur la Figure 1.6 [102].

La diffusion ordinaire est causée par le gradient de concentration : ainsi, les molécules d'eau diffusent des régions à haute concentration vers celles à faible concentration. Deux effets principaux peuvent ralentir cette diffusion ordinaire : d'une part, les collisions entre molécules et d'autre part, les échanges de molécules avec la couche de molécules adsorbées à la surface de la paroi.

La diffusion de Knudsen a lieu lorsque le diamètre du pore ($2r_p$) est inférieure ou égale au libre parcours moyen (λ) des molécules d'eau. Ce type de diffusion est gouverné par les collisions contre les parois du pore. Cette dernière peut être quantifiée par le nombre de Knudsen $K_n = \dfrac{\lambda}{2r_p}$. Si ce nombre est supérieur à 1, la diffusion de Knudsen devient importante. Le libre parcours moyen d'une molécule d'eau dans l'air à la pression atmosphérique et à la température de laboratoire (23°C) est d'environ 68 nm [103]. Ainsi, la diffusion de Knudsen peut exister dans les pores d'hydrates et dans les plus petits pores capillaires d'après le Tableau 1.4 (soit la majeure partie de la distribution de tailles de pores).

La diffusion de surface a lieu lorsque les molécules d'eau sont majoritairement adsorbées sur les parois des pores (ce qui est le cas si l'humidité relative est basse). Lorsque les molécules d'eau sont

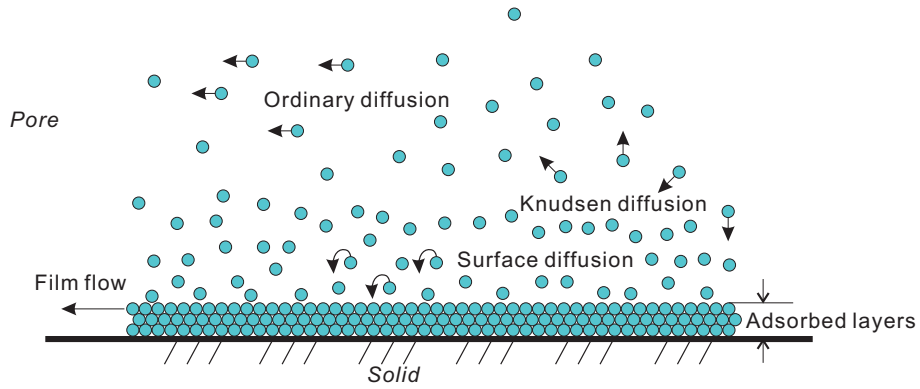


FIGURE 1.6 – Représentation des différentes diffusions (adaptée de Gudmundsson [102] par Zhang [79]).

poussées vers les parois, elles ont tendance à s'adsorber sur cette surface. À cause des forts gradients de concentration de molécules (entre la surface exposée au condition de séchage et le cœur du béton), les molécules ont un mouvement de proche en proche, de sites d'adsorption à sites d'adsorption, vers les régions à faible concentration. Ainsi, les molécules sont en mouvement le long de la paroi.

La diffusion ordinaire est plus rapide en comparaison des deux autres formes de diffusion. Néanmoins, Zhang [19] a montré que la diffusion de Knudsen avait un rôle non négligeable, notamment aux basses humidités relatives.

La loi de Fick sera utilisée afin de décrire le transport diffusif en milieu poreux. Dans le cas d'un mélange gazeux composé d'air sec et de vapeur d'eau, celle-ci s'écrit de la manière suivante :

$$v_{\mathrm{i}}^{dif} = -D_{\mathrm{av}}\phi(1-S)f(\phi,S)\frac{P_{\mathrm{atm}}}{P_{\mathrm{i}}}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{P_{\mathrm{i}}}{P_{\mathrm{g}}}\right) \tag{1.32}$$

où l'indice i signifie la vapeur d'eau (v) ou l'air sec (a). $\frac{P_{\mathrm{i}}}{P_{\mathrm{g}}}$ représente la fraction molaire de l'espèce i dans le mélange gazeux tandis que P_{atm} est la pression atmosphérique (Pa).

D_{av} est le coefficient de diffusion pour le mélange binaire gazeux de la vapeur d'eau et de l'air sec (m^2/s), déterminé suivant la méthode de Chapman et Enskog [104]. Cette méthode permet d'exprimer le coefficient de diffusion D_{ij} (m^2/s) pour un système binaire composé de deux gaz i et j :

$$D_{\mathrm{ij}} = \frac{0,00266T^{\frac{3}{2}}}{P_{\mathrm{g}}\sqrt{2\frac{M_{\mathrm{i}}M_{\mathrm{j}}}{M_{\mathrm{i}}+M_{\mathrm{j}}}}\sigma_{\mathrm{ij}}^2\Omega_{\mathrm{ij}}^D} \tag{1.33}$$

où T et P_{g} sont la température (K) et la pression totale de la phase gazeuse (Pa), respectivement. M_{i} est la masse molaire du gaz i (kg/mol). σ_{ij} et Ω_{ij}^D sont la longueur caractéristique (m) et l'intégral de collision (-), respectivement. .

En comparaison avec la loi de Fick usuelle, un facteur de résistance du milieu poreux à la diffusion $\phi(1-S)f(\phi,S)$ est introduit. Celui-ci donne une relation entre la diffusion de la vapeur d'eau à l'air libre et celle dans le milieu poreux. Il dépend de la porosité et de la saturation en eau liquide. La fonction f représente les effets de la tortuosité et de la connectivité du milieu poreux tandis que le terme $\phi(1-S)$ représente la part de la section du matériau dédiée à la diffusion (hypothèse géométrique).

Il est possible d'intégrer des phénomènes de diffusion plus complexes (diffusion de Knudsen et diffusion de surface) en utilisant des fonctions dédiées comme l'a fait Zhang et *al.* [105].

1.3.4 Propriétés de transport

1.3.4.1 Facteur de résistance à la diffusion

Le facteur de résistance du milieu poreux à la diffusion $\phi(1-S)f(\phi,S)$ (*cf.* Équation 1.32) caractérise la tortuosité et la connectivité du milieu poreux. Une expression théorique proposée par Millington [106]

est utilisée pour la fonction f :

$$f(\phi, S) = \phi^{x_{D_1}-1}(1-S)^{x_{D_2}+1} \tag{1.34}$$

où x_{D_1} et x_{D_2} sont des paramètres caractéristiques du matériau (-,-). Cette fonction est particulièrement adaptée aux milieux modèles de type granulaire. En se basant sur des considérations théoriques, Millington [106] propose $x_{D_1} = \frac{1}{3}$ et $x_{D_2} = \frac{4}{3}$ pour un milieu granulaire. Thiéry et *al.* [107] ont étendu l'utilisation de cette équation aux milieux cimentaires. Ils ont calibré les paramètres x_{D_1} et x_{D_2} en considérant des données expérimentales de diffusion du dioxyde de carbone et de dioxygène dans le cas de mortiers et de bétons, issue de Papadakis et *al.* [108]. Ils suggèrent alors la valeur de 1,74 pour x_{D_1} et 3,20 pour x_{D_2}.

Zhang et *al.* [105] constatent que ces valeurs ne sont néanmoins pas adaptées pour la vapeur d'eau puisque la diffusion de cette phase diffère de celle du dioxyde de carbone et du dioxygène (différents mécanismes de surface, taille des molécules et polarité). De plus, une unique valeur pour ces paramètres ne suffit pas à traduire les différences existantes entre les matériaux cimentaires en termes de connectivité, de tortuosité et taille de pore. Ainsi, ces auteurs ont proposé des valeurs pour les paramètres x_{D_1} et x_{D_2} pour trois différentes pâtes de ciment (E/C = 0,35 ; 0,45 et 0,60) : x_{D_1} = 1,17 ; 3,10 et 3,32 puis x_{D_2} = 3,17 ; 5,10 et 5,32 (par ordre croissant du rapport E/C). Ils ont observé que les valeurs étaient clairement différentes, et pouvaient être très supérieures à celles observées par Thiéry et *al.* [107], en particulier pour des pâtes de ciment avec un rapport E/C élevé. Les valeurs obtenues, lors de cette dernière étude, seront retenues dans cette thèse et reprécisées dans le Chapitre 4.

1.3.4.2 Perméabilités relatives à l'eau liquide et au gaz

Les fonctions décrivant la perméabilité relative à l'eau liquide k_{rl} proposées dans la littérature sont théoriques [91, 93–95, 109, 110] et sont difficilement vérifiables expérimentalement. Une détermination directe de celle-ci est délicate puisque l'advection de la phase d'eau liquide et la diffusion de l'eau vapeur ont lieu simultanément durant les transferts d'humidité. Dans cette section, il sera présentée les fonctions de perméabilité relative à l'eau liquide k_{rl} utilisée dans cette thèse.

En 1953, Burdine [93] a proposé une équation à base physique pour k_{rl}, reposant sur l'intégration de la courbe de pression capillaire :

$$k_{rl}^{Bur}(S) = S^{l_{Bur}} \frac{\int_0^S \frac{dS}{P_c^2}}{\int_0^1 \frac{dS}{P_c^2}} \tag{1.35}$$

Le terme $S^{l_{Bur}}$ permet de tenir compte des effets de tortuosité de la structure poreuse. Un unique paramètre l_{Bur} (-) est à déterminer pour cette fonction. Deux fonctions k_{rl} peuvent donc être calculées si l'isotherme principale d'adsorption ou de désorption est considérée.

D'autres descriptions de la perméabilité relative existent dans la littérature. En suivant les principes développés par Burdine, Mualem [94] a également développé une première équation décrivant la per-

méabilité relative à l'eau liquide, notée Mua :

$$k_{\mathrm{rl}}^{\mathrm{Mua}}(S) = S^{l_{\mathrm{Mua}}} \left(\frac{\int_0^S \frac{dS}{P_{\mathrm{c}}}}{\int_0^1 \frac{dS}{P_{\mathrm{c}}}} \right)^{\gamma_{\mathrm{Mua}}} \tag{1.36}$$

Deux paramètres l_{Mua} et γ_{Mua} (-,-) sont à déterminer pour cette fonction. Le terme $S^{l_{\mathrm{Mua}}}$ permet de prendre en compte les effets de tortuosité. Cette équation, combinée avec la formule de van Genuchten (VG2) (*cf.* Équation 1.22) pour l'isotherme de sorption d'eau, peut être réécrite de la manière suivante :

$$k_{\mathrm{rl}}^{\mathrm{Mua}}(S) = S^{l_{\mathrm{Mua}}} \left[1 - \left(1 - S^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^{\gamma_{\mathrm{Mua}}} \tag{1.37}$$

où le paramètre m (-) est lié au paramètre puissance n de l'Équation 1.22 tel que $m = 1 - \frac{1}{n}$. À l'instar du formalisme proposé par Burdine, deux fonctions k_{rl} peuvent donc être calculées si les isothermes principales d'adsorption et désorption sont considérées.

Une dernière proposition pour la fonction k_{rl} sera étudiée dans cette thèse. Mualem [95] a proposé une approche basée sur la théorie simplifiée des milieux indépendants pour la détermination de k_{rl} (appelée ci-après Mub). Le formalisme Mub est fondé sur la théorie des domaines indépendants (principes décrits par Mualem [91]) et distingue le séchage et l'humidification sur les branches principales des isothermes. Dans le cas de l'isotherme principale de désorption, la fonction s'écrit de la manière suivante :

$$k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S) = S^{l_{\mathrm{Mub}}} \left[KL - (1 - KL)KH \right]^{\gamma_{\mathrm{Mub}}} \tag{1.38}$$

Deux paramètres l_{Mub} et γ_{Mub} (-,-) sont à déterminer pour cette fonction. $KL(P_{\mathrm{c}})$ et $KH(P_{\mathrm{c}})$ sont deux fonctions intégrales normalisées calculées d'après les isothermes de sorption d'eau, dont les expressions sont :

$$KL(P_{\mathrm{c}}) = \frac{\int_{P_{\mathrm{c}}}^{\infty} \frac{dL}{P_{\mathrm{c}}}}{\int_0^{\infty} \frac{dL}{P_{\mathrm{c}}}} \qquad KH(P_{\mathrm{c}}) = \frac{\int_{P_{\mathrm{c}}}^{\infty} \frac{dH}{P_{\mathrm{c}}}}{\int_0^{\infty} \frac{dH}{P_{\mathrm{c}}}} \tag{1.39}$$

où L et H sont deux fonctions de distribution cumulative de l'eau dans les pores décrites par l'Équation 1.25. Ainsi, le modèle Mub utilise les deux isothermes principales d'adsorption et de désorption. Dans le cas de l'isotherme principale d'adsorption, la fonction de perméabilité relative à l'eau liquide s'exprime de la manière suivante :

$$k_{\mathrm{rl,w}}^{\mathrm{Mub}}(S) = S^{l_{\mathrm{Mub}}} KL^{\gamma_{\mathrm{Mub}}} \tag{1.40}$$

Cette dernière fonction peut s'exprimer de la même manière que l'Équation 1.37 en considérant pour cette dernière les paramètres (a_{w}, n_{w}) de van Genuchten de l'isotherme principale d'adsorption. Ce formalisme permet également de décrire les fonctions k_{rl} pour les courbes de balayage :

- la première courbe de balayage en désorption :

$$k_{\mathrm{rl,1,d}}^{\mathrm{Mub}}(S) = S^{l_{\mathrm{Mub}}}\left[KL(P_{\mathrm{c}}) + \left(KL(P_{\mathrm{c,1}} - KL(P_{\mathrm{c}}))\right) KH(P_{\mathrm{c}})\right]^{\gamma_{\mathrm{Mub}}} \tag{1.41}$$

- la première courbe de balayage en adsorption :

$$k_{\mathrm{rl,1,w}}^{\mathrm{Mub}}(S) = S^{l_{\mathrm{Mub}}}\left[KL(P_{\mathrm{c}}) + \left(1 - KL(P_{\mathrm{c}})\right) KH(P_{\mathrm{c,1}})\right]^{\gamma_{\mathrm{Mub}}} \tag{1.42}$$

- la courbe de balayage en désorption d'ordre n :

$$k_{\mathrm{rl,n,d}}^{\mathrm{Mub}}(S) = S^{l_{\mathrm{Mub}}}\left[\frac{k_{\mathrm{rln-1,w}}(P_{\mathrm{c,n}})}{S_{\mathrm{n-1,w}}(P_{\mathrm{c,n}})} + \left(KL(P_{\mathrm{c}}) - KL(P_{\mathrm{c,n}})\right)\left(1 - KH(P_{\mathrm{c}})\right)\right]^{\gamma_{\mathrm{Mub}}} \tag{1.43}$$

- la courbe de balayage en adsorption d'ordre n :

$$k_{\mathrm{rl,n,w}}^{\mathrm{Mub}}(S) = S^{l_{\mathrm{Mub}}}\left[\frac{k_{\mathrm{rln-1,d}}(P_{\mathrm{c,n}})}{S_{\mathrm{n-1,d}}(P_{\mathrm{c,n}})} + \left(KL(P_{\mathrm{c}}) - KL(P_{\mathrm{c,n}})\right)\left(1 - KH(P_{\mathrm{c,n}})\right)\right]^{\gamma_{\mathrm{Mub}}} \tag{1.44}$$

Une comparaison des trois formalismes permet de relever que seul le modèle Mua propose des équations analytiques.

Pour la perméabilité relative au gaz k_{rg}, Burdine [93] a proposé une équation complémentaire à l'Équation 1.35 :

$$k_{\mathrm{rg}}^{\mathrm{Bur}}(S) = (1-S)^{l_{\mathrm{Bur}}} \frac{\int_S^1 \frac{dS}{P_{\mathrm{c}}^2}}{\int_0^1 \frac{dS}{P_{\mathrm{c}}^2}} \tag{1.45}$$

Celle-ci sera employée simultanément à la fonction de perméabilité relative à l'eau liquide k_{rl}, proposé par Burdine [93] (*cf.* Équation 1.35).

La théorie initialement proposée par Mualem [94] a été adaptée par Thiéry et *al.* [107] pour une meilleure cohérence avec les données disponibles dans la littérature :

$$k_{\mathrm{rg}}^{\mathrm{Mu}}(S) = (1-S)^{l_{k_{\mathrm{rg}}}}\left[1 - \frac{F(S)}{F(1)}\right]^{-q_{k_{\mathrm{rg}}}} \qquad F(S) = \int_0^{S^{1-\frac{1}{3,99}}} (1-y)^{-\frac{1}{\gamma_{k_{\mathrm{rg}}}}}\, dy \tag{1.46}$$

Les trois paramètres $[l_{k_{\mathrm{rg}}}\ q_{k_{\mathrm{rg}}}\ \gamma_{k_{\mathrm{rg}}}]$ = [7,15 8,02 3,99] ont été calibrés en utilisant des mesures expérimentales de perméabilité au gaz réalisées sur des éprouvettes de béton avec différentes teneurs en eau [111]. Cette équation sera utilisée lorsque pour la perméabilité relative à l'eau liquide k_{rl}, les formalismes Mua et Mub seront retenus.

1.3.5 Modèles continus du transport de l'humidité

Les modèles de transport de l'humidité présentés ici sont fondés sur une approche continue. Deux niveaux de description sont proposés : un modèle multi-phasiques et une version simplifiée considérant

l'équation de Richards. Ceux-ci sont cohérents avec l'approche performantielle française de la durabilité [15], *i.e.* les données d'entrée principales sont les indicateurs de durabilités (DIs) (*e.g.* la porosité, le coefficient de diffusion, la perméabilité, *etc.*), et les outils numériques ont clairement une base physique et chimique. Quatre hypothèses principales sont appliquées :

- La matrice solide est supposée rigide ;
- Aucune réaction chimique n'a lieu entre l'eau liquide et la matrice solide ;
- La gravité est négligée ;
- Le transport d'humidité est isotherme [112].

Le systèmes d'équations est résolu au moyen d'un code aux éléments finis appelé Bil et implémenté en langage C (`http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick/bil/index.html`).

1.3.5.1 Modèle multi-phasiques

Le modèle multi-phasiques repose sur la résolution des équations de bilan de masse de la phase liquide et des deux gaz, la vapeur d'eau et l'air sec, en une dimension :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\left[\rho_{\mathrm{l}}\phi S\right]}{\partial t} = -\dfrac{\partial}{\partial x}(\rho_{\mathrm{l}} v_{\mathrm{l}}^{ad}) - \mathring{m}_{\mathrm{l}\to\mathrm{v}} \\ \dfrac{\partial\left[\rho_{\mathrm{v}}\phi(1-S)\right]}{\partial t} = -\dfrac{\partial}{\partial x}(\rho_{\mathrm{v}} v_{\mathrm{v}}^{dif}) + \mathring{m}_{\mathrm{l}\to\mathrm{v}} \\ \dfrac{\partial\left[\rho_{\mathrm{a}}\phi(1-S)\right]}{\partial t} = -\dfrac{\partial}{\partial x}(\rho_{\mathrm{a}} v_{\mathrm{a}}^{dif}) \end{cases} \tag{1.47}$$

où ρ_{i} et v_{i} sont, respectivement, la masse volumique (kg/m^3) et la vitesse macroscopique (m/s) de la phase ou du gaz i. ϕ est la porosité (-) du matériau cimentaire et $\mathring{m}_{\mathrm{l}\to\mathrm{v}}$ (kg/(m^3.s)) représente le taux d'évaporation de l'eau liquide en vapeur d'eau.

Les mécanismes gouvernant le transport de l'air sec et de la vapeur d'eau sont l'advection (exposant *ad*) du mélange gazeux et la diffusion moléculaire (exposant *d*). Ces vitesses peuvent alors être exprimées comme : $v_{\mathrm{i}} = v_{\mathrm{g}}^{ad} + v_{\mathrm{i}}^{dif}$, où l'indice i signifie l'air sec (a) ou la vapeur d'eau (v). Pour la phase liquide, seul le transport advectif est considéré. Ces différentes vitesses ont été décrites dans les paragraphes précédents.

Les Équations 1.47 sont complétées par la loi de Kelvin-Laplace (*cf.* Équation 1.21), qui permet d'exprimer l'équilibre entre la phase de l'eau liquide et la phase de vapeur. Les fonctions de perméabilité relative à l'eau liquide k_{rl} et au gaz k_{rg} sont à choisir parmi les formalismes proposés dans la Section 1.3.4.

Ce modèle multi-phasiques est capable de distinguer les flux de l'eau liquide (advection) et de la vapeur d'eau (diffusion) : cela peut se révéler utile pour prédire la pénétration des ions chlorure ou la carbonatation au sein des bétons.

1.3.5.2 Modèle simplifié : équation de Richards

Dans une étude numérique précédente [19], il a été montré que le transport d'air sec contribue peu au séchage. En sommant les équations dédiées au bilan de masse de la vapeur d'eau et de l'eau liquide (*cf.* les première et deuxième égalités de l'Équation 1.47), l'équation suivante traitant de la conservation de l'eau (liquide et vapeur d'eau) est obtenue :

$$\frac{\partial\left[\rho_{\mathrm{l}}\phi S+\rho_{\mathrm{v}}\phi(1-S)\right]}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}(\rho_{\mathrm{l}}v_{\mathrm{l}}^{ad}+\rho_{\mathrm{v}}v_{\mathrm{v}}^{dif}) \tag{1.48}$$

Dans le terme temporel (située à gauche de l'égalité), comme la masse volume de l'eau liquide ρ_{l} est très grande devant celle de la vapeur d'eau ρ_{v}, le terme $\rho_{\mathrm{v}}\phi(1-S)$ est négligeable devant le terme $\rho_{\mathrm{l}}\phi S$. Une seconde simplification peut être opérée. La vitesse de la vapeur d'eau v_{v} s'exprime comme la somme d'un terme diffusif v_{v}^{dif} et d'un terme advectif v_{g}^{ad}. Ce dernier est négligeable et peut ne plus être considéré. Enfin, en considérant que la pression de gaz est constante ($P_{\mathrm{g}}=P_{\mathrm{atm}}$), les deux équations de bilan de masse de l'eau liquide et de la vapeur d'eau peuvent être substituées par une équation simplifiée, appelée équation de Richards [77, 113] :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\rho_{\mathrm{l}}\phi S\right]=-\frac{\partial}{\partial x}\left[-\rho_{\mathrm{l}}\frac{K_{\mathrm{l}}k_{\mathrm{rl}}}{\mu_{\mathrm{l}}}\frac{\partial P_{\mathrm{l}}}{\partial x}-\frac{M_{\mathrm{v}}P_{\mathrm{atm}}}{RT}D_{\mathrm{av}}\phi(1-S)f(\phi,S)\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{P_{\mathrm{v}}}{P_{\mathrm{atm}}}\right)\right] \tag{1.49}$$

1.3.6 Interactions entre le matériau et l'environnement extérieur

Pour étudier le comportement de l'humidité dans les matériaux cimentaires, il est nécessaire de comprendre les interactions de l'humidité entre le matériau et le milieu extérieur. Une condition limite est utilisée pour représenter ces interactions. Il est possible de distinguer deux cas : d'une part, le séchage d'un matériau cimentaire dans une ambiance contrôlée (humidité relative maintenue grâce à l'utilisation de solutions salines et température choisie) ; d'autre part, l'imbibition d'un matériau cimentaire partiellement saturé (contact direct entre de l'eau et l'éprouvette de béton). Ces deux situations seront étudiées dans la thèse.

Dans le cas du séchage, un écart important d'humidité relative peut se produire entre le matériau et son environnement (notamment lorsque le béton est initialement saturé). La surface du matériau est alors rarement à l'équilibre avec son environnement. Sur une couche d'air limite, d'épaisseur x_e, un gradient d'humidité apparaît. Cette couche limite sépare le matériau de l'environnement (pris à l'infini). Dans cette couche d'air limite, une équation de diffusion de la vapeur d'eau peut être résolue :

$$\frac{\partial P_{\mathrm{v}}}{\partial t}=D_{\mathrm{av}}\frac{\partial^2 P_{\mathrm{v}}}{\partial x^2} \tag{1.50}$$

Au niveau de l'interface entre la couche d'air limite et l'environnement extérieur, il suffit de fixer la valeur d'humidité relative de l'environnement. La continuité du flux de vapeur est assurée entre le matériau et la couche d'air limite. Zhang [79] a étudié l'utilisation d'une telle condition limite pour la détermination de la perméabilité à l'eau liquide par analyse inverse d'un essai de séchage. Les résultats obtenus sont

similaires à ceux obtenus avec une condition limite de type Neumann.

Une condition limite de flux, ou de type Neumann est la traduction d'une diffusion en régime permanent dans la couche limite. Elle s'exprime comme :

$$\rho_l v_l + \rho_v v_v^{dif} = \phi SE \left(P_v^0 - P_v^{ext}\right) \tag{1.51}$$

où P_v^0 et P_v^{ext} sont les pressions de vapeur dans le matériau à proximité de la surface et dans l'environnement ambiant (éloigné de la surface de l'échantillon), respectivement. E est l'émissivité (s/m) et est exprimée par Uno [114, 115] comme une fonction de la vitesse de l'air ambiant et de la température. Elle est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite. Dans les conditions de laboratoire, les effets de la température et du vent peuvent être négligés et une valeur unique pour l'émissivité pourra être considérée. À T = 20°C, l'émissivité a donc une valeur de $2{,}188\times10^{-8}$ s/m. La pertinence d'une telle approche a été démontrée par Nguyen [17], Dal Pont et *al.* [116], Zhang [19] et Carette et *al.* [117]. Du point de vue des simulations numériques, l'avantage d'utiliser une condition limite de Neumann est de réduire les effets de discontinuité d'humidité au début du séchage, à l'interface du matériau avec l'environnement, et ainsi, d'obtenir une convergence numérique plus rapide et une réduction considérable des oscillations génératrices d'instabilité dans la solution numérique. Cette condition limite sera retenue pour les essais de séchage.

Dans le cas d'un essai d'imbibition, l'éprouvette de béton est directement mise en contact avec de l'eau. Une condition limite de type Dirichlet (aussi appelée de premier type) [118, 119] est tout à fait adaptée (absence de couche limite de taille suffisante, mise à l'équilibre rapide). Celle-ci fixe la valeur d'humidité relative ou de pression de vapeur à la surface d'exposition. Ce type de condition limite peut se formuler de la manière suivante :

$$RH(x=0,t) = RH^{ext} \quad \text{ou} \quad P_v(x=0,t) = P_v^{ext} \tag{1.52}$$

où $RH(x=0,t)$ et RH^{ext} ($P_v(x=0,t)$ et P_v^{ext}, respectivement) représentent les humidités relatives (les pressions de vapeur, respectivement) à la surface du matériau et dans l'environnement. Le choix de cette condition limite pour l'essai d'imbibition impose de considérer que les matériaux ont un comportement complètement hygroscopique. Cette hypothèse est discutable pour des matériaux à rapport E/L élevé.

1.4 Carbonatation des matériaux cimentaires

Cette section est dédiée à la carbonatation des matériaux cimentaires. Le processus de carbonatation sera tout d'abord précisé en se concentrant sur la carbonatation de la portlandite (`CH`) et des silicates de calcium hydratés (`C-S-H`). Par la suite, l'impact de la carbonatation sur le béton armé est décrit : la modification de la microstructure, des propriétés de transport et de l'état hydrique du matériau cimentaire, ainsi que la corrosion des armatures. Les modèles traitant de cette dégradation seront abordés. Les modèles analytiques, puis numériques à caractère physico-chimique, seront décrits afin de définir les pistes

d'amélioration. Nous nous attacherons tout particulièrement à l'adaptation du modèle de carbonatation développé à l'Ifsttar afin de proposer une description plus complète du transport des espèces en phase gazeuse. Celui-ci sera alors employée dans le Chapitre 5 afin de réaliser une étude dédiée à l'impact du transport en phase gazeuse sur la modélisation de la carbonatation des matériaux cimentaires.

1.4.1 Processus de carbonatation

La carbonatation des matériaux cimentaires peut être résumée à l'aide de la Figure 1.7. Les principales espèces chimiques impliquées dans le phénomène de carbonatation y sont représentées. Dans les paragraphes suivants, la carbonatation des différentes phases de la matrice cimentaire, la portlandite, les silicates de calcium hydratés et les autres phases (notamment les phases `AFm` et `AFt`), sera étudiée.

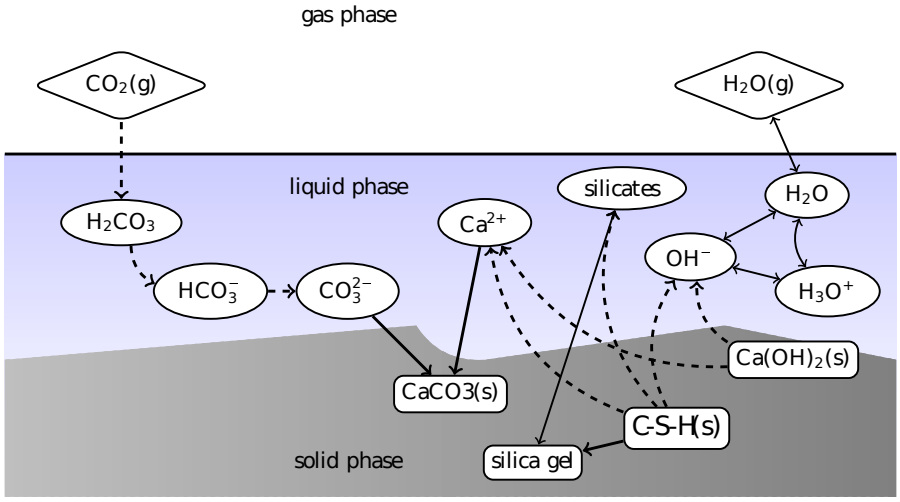


FIGURE 1.7 – Principales espèces chimiques impliquées dans le phénomène de carbonatation (tiré de Morandeau [2]).

1.4.1.1 Généralités sur le dioxyde de carbone

Gaz présent dans l'atmosphère, le dioxyde de carbone (CO_2) a atteint en 2015 le seuil historique de 0,04 % de la pression atmosphérique [120]. En milieu urbain, il est possible d'observer des valeurs encore plus élevées, jusqu'à 1 % de la pression atmosphérique, notamment dans les tunnels routiers. À de telles concentrations, la carbonatation des structures en béton armé ou précontraint reste un phénomène extrêmement lent puisque, pour des conditions *in-situ*, le front de carbonatation atteint environ un centimètre au bout d'une vingtaine d'années [121].

Des essais de laboratoire ont été développés avec des taux de dioxyde de carbone plus élevés [2, 122] afin d'obtenir une profondeur significative de carbonatation à courtes échéances et de tester des formulations de béton. L'humidité relative (RH = 50 - 70 %) est également contrôlée dans le but de se

TABLEAU 1.5 – Concentration en dioxyde de carbone atmosphérique en fonction de sa pression partielle.

Conditions	Naturelle	Accélérée		
Pression partielle **(% de la pression atmosphérique)**	0,04 %	3 %	10 %	50 %
$[CO_{2(g)}]$ (mol/m^3)	0,01641	1,231	4,105	20,524

situer à l'optimum de carbonatation. Le Tableau 1.5 synthétise des valeurs usuelles de pression partielle de dioxyde de carbone pour des conditions naturelles ou de laboratoire.

Dans la suite de cette thèse, le dioxyde de carbone sera considéré comme un gaz parfait. La loi des gaz parfait s'écrit alors :

$$[CO_{2(g)}] = \frac{P_{CO_2}}{RT} \tag{1.53}$$

où $[CO_{2(g)}]$ et P_{CO_2} sont, respectivement, la concentration (mol/m^3) et la pression partielle (Pa) du dioxyde de carbone gazeux. Ainsi, à température constante, la concentration du gaz est proportionnelle à sa pression partielle (*cf.* Tableau 1.5).

Dans la structure poreuse d'un matériau cimentaire partiellement saturé, le milieu est à la fois composé d'une phase gazeuse et d'une phase liquide. Comme tous les gaz, au contact de l'eau, une partie du dioxyde de carbone se dissout dans l'eau. Le processus de dissolution va atteindre un état d'équilibre à la surface de l'eau. Cet équilibre est exprimé par la loi de Henry :

$$c_{CO_2} = H \times P_{CO_2} \tag{1.54}$$

où H est la constante de Henry pour le CO_2 (mol/(m^3.Pa)), dépendant de la température et de la solution dans laquelle se dissout le CO_2. c_{CO_2} est la concentration (mol/m^3) en dioxyde de carbone dissous dans la phase liquide. Pour une solution suffisamment diluée, ce qui est le cas de la solution interstitielle d'un béton lorsque le matériau est suffisamment humide, la constante de Henry pour la solution interstitielle peut être assimilée à celle de l'eau pure [123].

Le CO_2 dissout dans l'eau va s'hydrater et former l'acide carbonique H_2CO_3 :

$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 \tag{1.55}$$

Cet équilibre est généralement simplifié et on représentera par H_2CO_3 la somme de l'acide carbonique et du dioxyde de carbone dissous. Les deux réactions précédentes (*cf.* Équations 1.54 et 1.55) peuvent alors être simplifiées de la manière suivante :

$$\begin{aligned} CO_{2(g)} + H_2O &\leftrightarrows H_2CO_3 \\ c_{H_2CO_3} &= K_H[CO_{2(g)}] \end{aligned} \tag{1.56}$$

où la constante K_H s'exprimera en fonction de la loi de Henry : $K_H = RTH_0$.

L'acide carbonique H_2CO_3 est un diacide faible et va se dissocier en ion bicarbonate HCO_3^-, puis en

ion carbonate CO_3^{2-}, en cédant des protons H^+ au milieu :

$$H_2CO_3 \leftrightarrows HCO_3^- + H^+ \qquad pK_{H_2CO_3} = 6,35 \text{ (T} = 25^\circ\text{C et P}_{\text{atm}} = 101\ 325 \text{ Pa)} \qquad (1.57)$$

$$HCO_3^- \leftrightarrows CO_3^{2-} + H^+ \qquad pK_{HCO_3^-} = 10,33 \text{ (T} = 25^\circ\text{C et P}_{\text{atm}} = 101\ 325 \text{ Pa)} \qquad (1.58)$$

En toute rigueur, les équilibres des réactions précédentes s'écrivent en fonction des activités des produits et réactifs. Il sera supposé que la solution est suffisamment diluée pour considérer que les activités chimiques des ions soient égales aux concentrations de ces mêmes ions. Pour le système $CO_2 - H_2O$, cette hypothèse est valable pour une pression partielle de CO_2 inférieur à 1 % [124]. Dans le cas d'essais accélérés, des pressions partielles de CO_2 supérieures à 1 % sont considérées. La teneur en eau des matériaux est également réduite (RH = 50 - 70 %), ce qui conduit également à s'écarter du caractère idéal de la solution interstitielle. L'approximation n'est donc plus valable en toute rigueur, mais sera néanmoins considérée dans un soucis de simplification. Il est à noter qu'il existe encore peu de modèles de carbonatation tenant compte du caractère non idéal de la solution interstitielle.

La carbonatation des matériaux cimentaires est un processus physico-chimique qui conduit à l'acidification d'un milieu cimentaire initialement basique (le pH est autour de 13), jusqu'à une valeur de pH proche de 9. Un diagramme de prédominance des espèces carbonatées (*cf.* Figure 1.8) est obtenu en considérant les équilibres des réactions précédentes (*cf.* Équations 1.56, 1.57 et 1.58) ainsi que la réaction d'auto-protolyse de l'eau (*cf.* Équation 1.17). Les domaines de prédominance des trois espèces sont disjoints : à 25°C, pour un pH supérieur à 10,3, l'ion CO_3^{2-} prédomine ; pour un pH compris entre 6,3 et 10,3, c'est l'ion HCO_3^- ; et enfin, pour un pH inférieur à 6,3, l'acide carbonique H_2CO_3 est majoritaire. Au vu des valeurs de pH observables dans les matrices cimentaires (même carbonatées), CO_3^{2-} est majoritairement présent avec possibilité de basculer vers la prédominance de HCO_3^- dans les états de carbonatation avancés.

1.4.1.2 Carbonatation de la portlandite

Parmi les phases hydratées de la matrice cimentaire, la carbonatation de la portlandite CH (issue des phases C_2S et C_3S de la poudre de ciment anhydre) est la mieux connue. Ce phénomène est à l'origine de la prise de la chaux dite « aérienne » par réaction avec le dioxyde de carbone atmosphérique, en présence d'eau.

Dans le cas des matériaux cimentaires, il convient de s'intéresser plus particulièrement à la solution interstitielle. Pour un matériau non carbonaté, le pH de cette dernière est compris entre 13 et 13,5. Cela est dû à l'effet tampon de la portlandite, qui porte la valeur du pH autour de 12,4, mais également à la présence d'ions alcalins (bases fortes) présents dans la solution interstitielle, qui augmentent le pH pour atteindre les valeurs observées usuellement.

Lorsque du dioxyde de carbone pénètre dans ce milieu, en se référant au diagramme de prédominance des formes du CO_2 en solution (*cf.* Figure 1.8), le dioxyde de carbone est préférentiellement sous la forme de l'ion carbonate CO_3^{2-}. Pour obtenir cet ion (*cf.* Équations 1.56, 1.57 et 1.58), des protons H^+

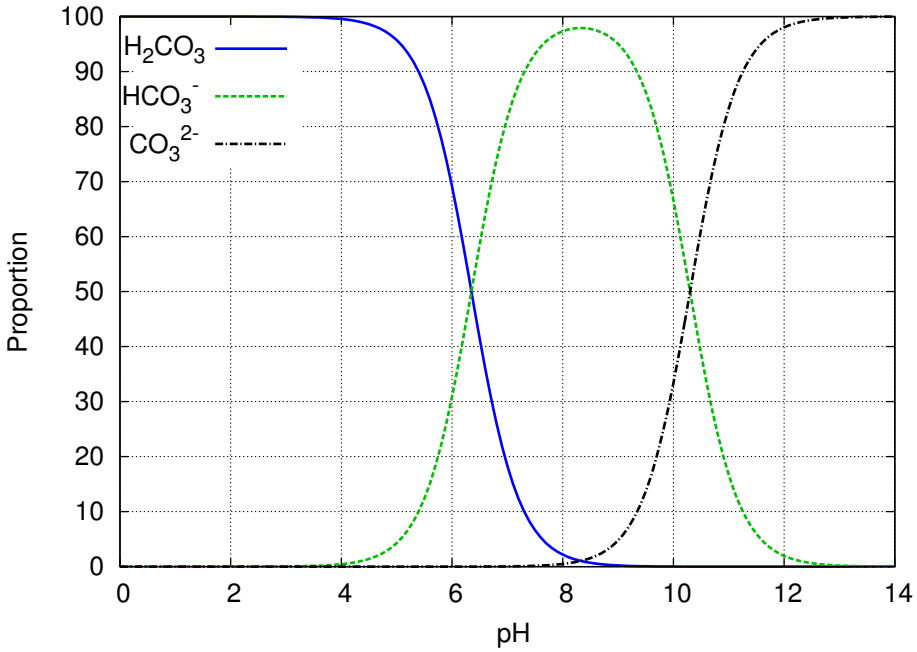


FIGURE 1.8 – Diagramme de prédominance des espèces H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH (à 25°C et à l'équilibre) (tiré de Morandeau [2]).

sont libérés, ce qui va acidifier le milieu. Pour tamponner le pH de la solution interstitielle et conserver sa basicité, la portlandite se dissout et libère des ions hydroxyde HO^- :

$$\mathtt{CH} \leftrightarrows Ca^{2+} + 2\,HO^- \qquad pK_{\mathtt{CH}} = 5,2 \text{ (T = 25°C et P}_{\text{atm}}\text{= 101 325 Pa)} \tag{1.59}$$

Les ions calcium Ca^{2+} libérés vont réagir avec les ions carbonate CO_3^{2-} pour précipiter sous forme de carbonate de calcium $\mathtt{C\overline{C}}$ (ou $CaCO_3$).

$$\mathtt{C\overline{C}} \leftrightarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad pK_{\mathtt{C\overline{C}}} = 8,5 \text{ (T = 25°C et P}_{\text{atm}}\text{= 101 325 Pa)} \tag{1.60}$$

Pour un pH inférieur à 10,3 (ce qui est le cas lorsque la carbonatation est avancée), les ions bicarbonate HCO_3^- deviennent prépondérants (*cf.* Figure 1.7). Les ions Ca^{2+} peuvent alors également réagir avec les ions HCO_3^- pour former des complexes en solution tels que $CaHCO_3^+$ et $Ca(HCO_3)_2$. Cowie et Glasser [125] ont montré que ces complexes sont minoritaires dans les matériaux cimentaires carbonatés et ne peuvent précipiter. C'est pourquoi dans la suite de cette thèse, il sera considéré que les ions calcium réagissent essentiellement avec le CO_2 pour former du $\mathtt{C\overline{C}}$.

Une approche simplifiée est couramment utilisée afin de décrire le mécanisme réactionnel de carbonatation de $\mathtt{CH}$. Celle-ci se base sur l'écriture d'une réaction chimique hétérogène :

$$\mathtt{CH} + CO_{2(g)} \leftrightarrows \mathtt{C\overline{C}} + H_2O \tag{1.61}$$

Cette équation bilan souligne l'eau de structure libérée dans les pores par le processus global de carbonatation de CH.

Dans les matériaux, de nombreux auteurs de la littérature [2,3,126–129] ont identifié de la portlandite résiduelle dans des zones entièrement carbonatée. Cela correspond à une dissolution incomplète des cristaux de CH. Ce fait est attribué à la présence d'une gangue protectrice de $C\overline{C}$ formée à la surface des cristaux de CH qui en réduit l'accessibilité et donc leur carbonatation.

1.4.1.3 Carbonatation des silicates de calcium hydratés

Les silicates de calcium hydratés C-S-H (issus des phases anhydres du ciment C_2S et C_3S) sont les plus présents dans la pâte de ciment mature. Ce sont des éléments non stœchiométriques constitués d'un assemblage nanométrique de molécules de calcium, de silicium, d'oxygène et d'eau. Ils jouent le rôle de colle pour les granulats et le sable, et assurent la résistance mécanique du matériau. Néanmoins, les silicates de calcium hydratés restent la part la moins connue de la pâte de ciment.

Différentes phases de C-S-H sont distinguées en fonction du rapport C/S. Les C-S-H issus de la réaction d'hydratation sont principalement de type γ, *i.e.* avec un rapport C/S supérieur à 1,7. D'autres C-S-H (de types α et β) peuvent exister dans la matrice cimentaire. Si la matrice est carbonatée, on retrouve des C-S-H de types α (C/S compris entre 0.66 et 1) et β (C/S compris entre 1 et 1,5). Les C-S-H issues des réactions pouzzolaniques présentent un C/S plus faible et intègrent la catégorie β.

L'état de l'art [127, 130, 131] décrit la carbonatation des C-S-H comme une dissolution progressive des C-S-H conduisant à la formation de gel de silice et de carbonates de calcium. Une réaction bilan de la carbonatation des C-S-H peut être exprimée de la manière suivante :

$$C_xS_1H_z + xCO_2 \leftrightarrows xC\overline{C} + SiO_2.tH_2O + (z-t)H_2O \tag{1.62}$$

L'expression de cette réaction est paramétrique afin de représenter la carbonatation de l'ensemble des C-S-H présents dans la matrice cimentaire.

Dunster [130] a proposé une description de la carbonatation des C-S-H. Le dioxyde de carbone dissout en solution arrache des ions calcium aux C-S-H (phénomène appelé « décalcification » des C-S-H) et libère des anions silicates ($Si_xO_y^{n-}$) dans la solution interstitielle. Les ions calcium précipitent avec les ions carbonate pour former des carbonates de calcium suivant la réaction décrite par l'Équation 1.60. Dans le même temps, les anions silicates peuvent se condenser avec d'autres silicates dans les C-S-H. Ces produits intermédiaires peuvent à leur tour se condenser avec d'autres anions silicates. Cela va conduire à la formation de chaînes silicatées de plus en plus longues et de plus en plus pauvres en calcium (des C-S-H de plus faible rapport C/S). Finalement, un matériau amorphe s'apparentant à un gel de silice est obtenu (dernier stade de la décalcification des C-S-H). Ce stade est sans doute atteint pour les conditions extrêmes de carbonatation accélérée. La carbonatation des C-S-H peut donc être comprise comme un processus de polymérisation des silicates qui conduit à la formation d'espèces moins riches en calcium que les C-S-H initiaux [130, 132].

Richardson [133] a étudié la carbonatation des C-S-H provenant de l'hydratation de ciment Portland. À l'aide d'images de microscopie électronique par transmission, deux types de structures ont été observées pour les C-S-H : les « *inner products* » et les « *outer products* ». Les « *inner products* » sont homogènes et peu poreux (le rayon maximum des pores est de 10 nm). Le rapport C/S de ces produits varie entre 1,2 et 2,3 (autour d'une valeur moyenne de 1,75). Les « *outer products* » correspondent à des fibres plus ou moins lâches suivant le confinement subi lors de l'hydratation. La longueur des fibres est d'environ 100 nm, leur largeur varie de 3 nm à plusieurs dizaines de nm. L'espace entre les fibres de C-S-H contribue à constituer la porosité capillaire.

Une fois cette description des C-S-H établie, il est possible de s'intéresser à la topologie du mécanisme de carbonatation des C-S-Hproposée par Richardson [133]. Dans le cas où la concentration en dioxyde de carbone est basse (la carbonatation naturelle par exemple), l'espace entres les fibres des « *outer products* » est comblé par des microcristaux de carbonates de calcium lors de leur carbonatation. La structure fibrillaire des *outer products* est conservée relativement longtemps au cours de la décalcification de ces cristaux de C-S-H, jusqu'à finalement se dégrader en silice micro-poreuse. La carbonatation des « *inner products* » est bien plus lente. Cette description rejoint celles de Groves et *al.* [127, 128]. Ces derniers précisent que les C-S-H interne (*i.e.* « *inner products* ») vont devenir inhomogènes et se transformer en gel micro-poreux très riche en silice au cours de la carbonatation.

Des deux mécanismes de carbonatation présentés jusqu'alors (celui de CH et des C-S-H), il est intéressant de se poser la question si ceux-ci sont simultanés ou non. Dans des conditions de carbonatation accélérée, Dunster [130], ainsi que Groves et *al.* [127], ont observé les deux carbonatations en simultanée, bien que leur cinétique de réaction soit différente. La carbonatation de la portlandite est tout d'abord prioritaire par rapport à celle des C-S-H, mais se trouve ralentie au fur à fur de la formation de gangues de $C\overline{C}$ qui limite l'accès à la portlandite carbonatable. Celle des C-S-H progresse de manière continue, à une vitesse presque constante, jusqu'à une carbonatation quasi-totale [134–136]. Hyvert [137, 138] a confirmé ces résultats par le suivi de la carbonatation accélérée de mortiers. Néanmoins, pour des conditions à faible pression (plus proche de la carbonatation atmosphérique), un décalage des cinétiques de réaction est obtenu : les C-S-H se carbonatent une fois la portlandite consommée.

1.4.1.4 Carbonatation des autres constituants de la matrice cimentaire

Les phases aluminates AFm et AFt (issues des phases anhydres du ciment C_3A et C_4AF) sont également sensibles à la carbonatation. Sauman [139] a montré que la carbonatation de ces phases conduit à la formation de carbonates de calcium, à des hydroxydes d'aluminium et de l'eau. Dans cette thèse, les matériaux considérés ont été principalement formulés à l'aide de ciments pauvres en C_3A (*cf.* Annexe D). De plus, l'hydratation des C_4AF est limitée. Malgré l'impact limité de ces phase aluminates, dans la suite de cette thèse, la carbonatation de ces phases aluminates AFm et AFt pourra être prise en compte à travers celle des C-S-H (*cf.* Section 1.4.4 pour la construction du modèle et Chapitre 5 pour la définition de la teneur en C-S-H carbonatable).

Les alcalins Na_2O et K_2O contenus dans le ciment ou les additions minérales peuvent également

se carbonater. Ces réactions ont lieu rapidement. En considérant des matériaux matures, le travail de modélisation conduit sera mené sur une période postérieure à la phase préliminaire de carbonatation de ces éléments. De plus, ces phases peuvent quitter le matériau par lixiviation. Ainsi, il n'est pas nécessaire de considérer de telles réactions.

1.4.1.5 Polymorphisme des carbonates de calcium

Trois formes polymorphiques existent pour le carbonate de calcium $\mathtt{C\overline{C}}$: la vatérite, l'aragonite et la calcite (forme la plus stable à température ambiante et pression atmosphérique [140]). Villain et *al.* [141], ainsi que Thiéry [3], ont observé une quatrième forme amorphe des $\mathtt{C\overline{C}}$ pour des conditions de carbonatation accélérée.

La calcite présente une structure cristalline rhomboédrique, de volume molaire égal à 35×10^{-6} m^3/mol, tandis que l'aragonite et la vatérite sont plus rares et présentent respectivement un réseau orthorhombique et hexagonal pour des volumes molaires de 34×10^{-6} et 38×10^{-6} m^3/mol. La calcite est le polymorphe le plus stable, à température et pression standards alors que l'aragonite et la vatérite sont des phases métastables.

Un aspect important est de connaître la distribution de ces trois polymorphes présents lors de la carbonatation de matériau cimentaire, aussi bien pour des conditions naturelles ou de laboratoire (pression partielle de CO_2 élevée, humidité relative contrôlée). La carbonatation de la portlandite conduit principalement à la formation de calcite. Cela peut s'expliquer par le fait que la vatérite et l'aragonite se transforment peu à peu en calcite (phase la plus stable).

Drouet [142] a mené une étude bibliographique [3, 127, 139, 141, 143–147] sur la question du polymorphisme des $\mathtt{C\overline{C}}$ en soulignant les facteurs d'influence pouvant favoriser un morphisme ou un autre.

Un premier facteur est la teneur en dioxyde de carbone. Des résultats contradictoires sont observés dans la littérature. D'après Matsushita et *al.* [146], aucune influence n'est détectée sur les proportions entre les différents morphismes. Au contraire, pour Sauman [139] et Anstice [147], une influence a été détectée, mais les deux auteurs ne s'accordent par sur la nature de cette influence.

Le deuxième facteur identifié est la nature du réactif. Grandet [144] a mis en évidence, dès 1975, grâce à ses travaux sur la portlandite pure, que la carbonatation de ce matériau forme principalement de la calcite. Pour Slegers et Rouxhet [145], la formation de vatérite et d'aragonite est liée aux `C-S-H`. Black et *al.* [148] ont établi que la vatérite est formée pour des `C-S-H` de ratio `C/S` supérieur à 0,67 (de tels ratios apparaissent avec la décalcification de `C-S-H` de rapport `C/S` plus élevé).

L'impact de la température sur la carbonatation se fait suivant deux niveaux. D'une part, celle-ci influence la cinétique des réactions de carbonatation et, d'autre part, elle modifie les produits de réaction transformant l'aragonite et la vatérite en calcite. Néanmoins, la calcite reste majoritaire dans les matériaux cimentaires carbonatés pour une température standard de laboratoire (20°C), tandis que la vatérite et l'aragonite sont plus facilement formées pour des températures élevées (50°C, par exemple).

L'humidité relative est aussi un paramètre à prendre en compte : plus l'humidité relative est faible, plus la proportion de vatérite et d'aragonite est élevée. Enfin, le pH est le dernier facteur d'influence décrit par Drouet : pour une température d'essai de 24°C, Tai et Chen [149] ont montré que, pour un pH supérieur à 11, la calcite précipite majoritairement, alors que l'aragonite et la vatérite se forment pour des pH inférieurs.

La diversité des résultats rapportés dans cette section, ainsi que les contradictions observées parfois entre les auteurs, montrent la difficulté d'établir clairement la ou les formes de carbonates de calcium formées lors de la carbonatation de matériaux cimentaires. Néanmoins, cette synthèse permet de souligner que la formation de $C\overline{C}$ est influencée par de nombreux paramètres (le pH, l'humidité relative, la pression de dioxyde de carbone d'exposition, la nature du réactif, *etc.*).

1.4.2 Impact de la carbonatation sur le béton armé

Le processus chimique de la carbonatation étant décrit, il est intéressant de décrire les conséquences de celui-ci sur la microstructure, sur les propriétés de transfert et sur l'état hydrique des matériaux cimentaires. La corrosion des armatures induite par la carbonatation est également introduite.

1.4.2.1 Modification de la microstructure

La carbonatation est un processus conduisant aux réarrangements des phases solides. La dissolution de la portlandite, la décalcification des C-S-H, ainsi que la précipitation des carbonates de calcium, conduisent à des modifications de la porosité.

Expérimentalement, de nombreux auteurs [150–152] ont mis en évidence une chute de porosité globale des matériaux cimentaires à base de CEM I. Thiéry [3] et Morandeau [2, 135] ont montré que cette réduction de porosité n'est pas uniquement due à la carbonatation de CH. Une grande partie de la variation de porosité vient de la différence de volume molaire entre les C-S-H sains et les C-S-H décalcifiés associés aux $C\overline{C}$ formés par leur carbonatation. Pour des matériaux à fort rapport eau sur liant (E/L), la décalcification des C-S-H est importante, ce qui entraîne une forte modification de la porosité.

Pour des matériaux cimentaires contenant des additions minérales en forte quantité, aucune tendance claire ne peut-être dégagée. Morandeau et *al.* [2, 134, 135] ont observé, pour des matériaux cimentaires contenant des cendres volantes, une baisse de la porosité globale. Lorsque le taux de substitution du CEM I par des cendres volantes est haut (supérieur à 30 %), la contribution de la portlandite à la variation de la porosité devient négligeable devant celle liée à la décalcification des C-S-H. Saillio [153] a également étudié différents liants contenant des additions minérales (notamment des métakaolins, cendres volantes et des laitiers de hauts fourneaux) et a observé une réduction de porosité. Néanmoins, dans le cas de très forte substitution (jusqu'à 70% de cendres volantes), Lammertijn et Belie [154] ont observé une porosité du matériau carbonaté supérieure à la porosité initiale.

La concentration en dioxyde de carbone extérieure appliquée lors de l'essai de carbonatation accélérée est un des paramètres influençant la variation de porosité globale. Pour de faibles concentrations

(*e.g.* la pression de dioxyde de carbone atmosphérique), la baisse de porosité observée est moindre en comparaison d'un essai menée avec une forte pression de CO_2 (50 % par exemple) [137, 138].

Outre la variation de porosité globale observée, la distribution de taille de pores est également impactée par la carbonatation. Pihlajavaara [150] et Hyvert [137, 138] ont observé, à l'aide d'essais de porosimétrie par intrusion de mercure, une fermeture de la micro-porosité (rayon du pore inférieur à 0,1 μm) pour des matériaux à base de CEM I à faible rapport E/L. Parallèlement à la fermeture de la micro-porosité, une ouverture de macro-pores (diamètre supérieur à 0,1 μm) est observée, notamment pour des matériaux à rapport E/L élevé [2,3,155]. Pour des matériaux contenant des additions minérales, les observations faites par Castellote et *al.* [156], par Saillio [153] et par Morandeau [2] montrent que chaque liant a un comportement potentiellement différent. Différents paramètres entrent en jeu, notamment le rapport E/L du matériau cimentaire, la concentration en CO_2 extérieure appliquée lors de l'essai de carbonatation accélérée, la teneur et la nature des additions cimentaires, *etc.*

1.4.2.2 Modification des propriétés de transport

Lors de la carbonatation, les modifications observées sur la microstructure des matériaux cimentaires, suite à un réarrangement des phases solides, entraînent des modifications des propriétés de transport.

Les coefficients de diffusion effectif des espèces en phase gazeuse à travers la matrice poreuse tiennent compte de la microstructure en introduisant la porosité globale et un facteur de résistance à la diffusion. Celui-ci décrit les effets de la tortuosité et de la connectivité du milieu poreux sur la diffusion des gaz et s'exprime en fonction du taux de saturation et de la porosité globale (*cf.* Équation 1.34 décrivant la fonction de Millington). La porosité globale étant modifiée par la carbonatation, cela implique également une modification des coefficients de diffusion. Cette approche théorique est confirmée expérimentalement par Daimon et *al.* [157]. Il observe une diminution du coefficient effectif de diffusion au gaz (oxygène ou hydrogène) après la carbonatation de matériaux à base de ciment CEM I.

Parmi les autres propriétés de transport, une évolution de la perméabilité à l'eau liquide K_l est observée expérimentalement [158, 159] suite à une carbonatation accélérée des matériaux (50 % de concentration en dioxyde de carbone). Celle-ci est liée à deux phénomènes qui ont des contributions en sens opposé. D'une part, la baisse de la porosité va avoir pour conséquence une diminution de la perméabilité. D'autre part, le potentiel réarrangement de la structure poreuse (avec l'ouverture possible de macro-pores et la fermeture de micro-pores) peut conduire à augmenter la perméabilité. Suivant la formulation du matériau considérée, l'impact de la carbonatation sur K_l sera plus ou moins significatif [2]. Pour des matériaux à faible rapport E/L, le colmatage de la porosité est prépondérant et une baisse de la perméabilité est observée. Au contraire, pour des matériaux à rapport E/L élevé, K_l peut se trouver augmentée par la carbonatation. L'ouverture de macro-pores due à la carbonatation est alors le phénomène influençant l'évolution de K_l [152, 158]. Il est à noter que cette augmentation est accentuée par la présence d'additions minérales [2, 160].

Daimon et *al.* [157] a également observé des résultats pour la perméabilité au gaz similaires à la perméabilité à l'eau liquide. Thiéry [3] retrouve également expérimentalement des évolutions différentes

de K_g, mesurée à l'aide d'un perméamètre Cembureau, suivant la formulation du matériau : pour des matériaux à base de CEM I à E/L élevé, la valeur de K_g augmente avec la carbonatation tandis que l'inverse se produit pour des E/L réduits. L'augmentation de K_g est également soulignée lorsque des additions minérales (cendres volantes) sont présentes en quantité importante dans la formulation [154].

Les différents résultats présentés dans cette section concernent des matériaux ayant subis une carbonatation accélérée. Peu de données sur l'impact de la carbonatation naturelle sur les propriétés de transport sont accessibles.

1.4.2.3 Modification de l'état hydrique

Un autre point intéressant à considérer est le potentiel effet de la carbonatation sur les isothermes de sorption, avec pour conséquence la modification de l'état hydrique du matériau. Thiéry et *al.* [161] ont mené pour trois pâtes de ciment et un béton une comparaison des isothermes de désorption, entre un matériau sain et carbonaté (suite à une carbonatation accélérée à 50 % de concentration en dioxyde de carbone pour le béton et 10 % pour les pâtes). Ces isothermes s'expriment classiquement à l'aide de variables adimensionnées : la saturation en eau liquide S est exprimée en fonction de l'humidité relative RH. Ce choix se révèle particulièrement pertinent en cas de carbonatation car il permet de s'affranchir de la modification du volume poral. La Figure 1.9 illustre les résultats obtenus par Thiéry et *al.* [161] : aucun écart significatif n'est visible entre les matériaux sains et carbonatés. De tels résultats sont confirmés par Auroy [160] pour des matériaux à base de CEM I. Au contraire, Auroy [160] observe un abaissement des isothermes de désorption suite à la carbonatation pour des matériaux avec des additions minérales (formulations avec des ciments CEM III/A et CEM V/A notamment) soumis à une carbonatation accélérée à 3 % de concentration en dioxyde de carbone. Hyvert [137] obtient des résultats similaires sur des mortiers à base de CEM I, CEM II et CEM III, soumis à un essai de carbonatation accéléré.

Il est également intéressant de se pencher sur l'effet de la carbonatation sur la saturation en eau liquide S. Cette variable permet d'exprimer simplement la répartition existante entre les phases liquide et gazeuse, et donc, l'espace potentiellement disponible pour la diffusion en phase gazeuse du dioxyde de carbone ou le transport de l'eau liquide. Elle se définit notamment de la manière suivante :

$$S = \frac{n_w M_w}{\phi \rho_w} \tag{1.63}$$

où M_w est la masse molaire de l'eau et ρ_w sa masse volumique. La variation de porosité induite par la carbonatation a un effet clair sur la saturation en eau liquide : cette dernière évolue inversement à la porosité. Un second phénomène va influencer la saturation en eau liquide. Conformément aux résultats expérimentaux [150], l'écriture des équations de carbonatation de `CH` et des `C-S-H` a montré que ce processus chimique avait tendance à libérer de l'eau dans le réseau poreux (*cf.* Équations 1.61 et 1.62). La quantité d'eau n_w (mol.m^{-3} de volume poreux) présente dans le pore va donc augmenter, ce qui va conduire mécaniquement à une saturation en eau liquide plus élevée.

La quantification exacte de l'eau relargué par carbonatation reste un sujet de recherche actuelle. Dans

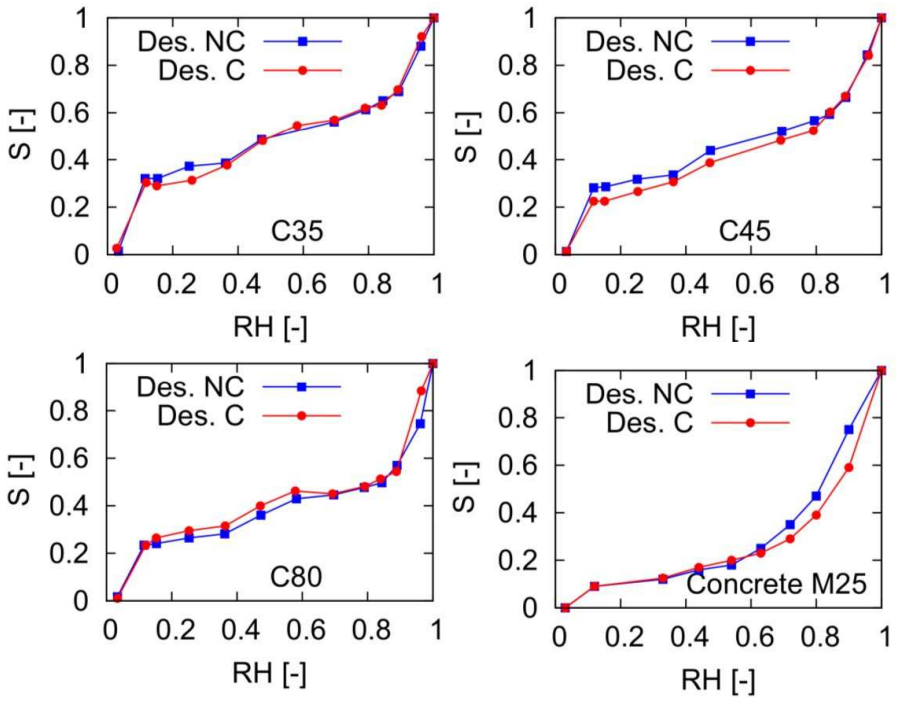


FIGURE 1.9 – Comparaison des isothermes de désorption obtenus pour trois pâtes de ciment et un béton, entre des matériaux sains (NC) et carbonatés (C) (tirée de Thiéry [161] et adaptée par Morandeau [2]).

la Section 1.4.1.2, il a été montré que la littérature s'accorde sur le fait que la carbonatation d'une mole de portlandite conduit à la formation d'une mole d'eau. Pour les C-S-H, aucun consensus n'a été établi. Gervais et *al.* [162] proposent une deshydratation totale des C-S-H au cours de leur carbonatation. En se basant sur les travaux de Fujii [163], lors de la construction de leur modèle numérique de carbonatation, Barry et *al.* [164] considèrent que la quantité d'eau relarguée par les C-S-H dépend de leur rapport C/S par le biais de la formule $n_w = \mathrm{C/S} + 0,8$ (n_w étant la quantité d'eau relarguée pour 1 mole de C-S-H carbonaté). Suite à une analyse de sensibilité incluant résultats expérimentaux et numériques, Ishida et *al.* [165] suggèrent qu'une mole de C-S-H de type $C_3\ S_2\ H_3$ relarguera 0,5 moles d'eau lors de sa carbonatation (en fait entre zéro et une mole). Thiery [3] propose de considérer que les C-S-H ne libèrent pas d'eau dans le cas de matériaux à base de CEM I. Morandeau [2] confirme ces résultats en étendant son étude à des matériaux avec des rapports E/C différents et à des matériaux contenant des cendres volantes (donc pour les C-S-H pouzzolaniques).

1.4.2.4 Corrosion des armatures due à la carbonatation

Les modifications dues à la carbonatation, à la fois chimiques (dissolution des hydrates et précipitation des carbonates de calcium) et physiques (modifications de la microstructure, des propriétés de transport et de l'état hydrique) ont été évoquées précédemment. Du point de vue du matériau cimentaire seul, la carbonatation n'a pas d'effet négatif (à l'exception de l'ouverture de macro-pores) et peut même en

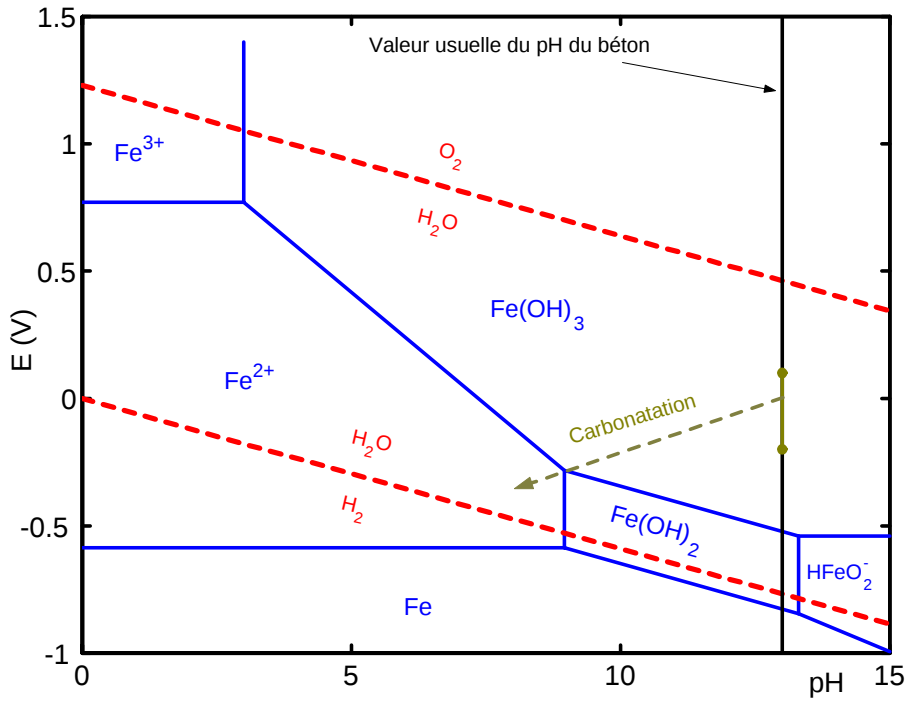


FIGURE 1.10 – Diagramme simplifié[3] de Pourbaix du système Fe - H_2O à 25°C (tiré de Thiéry [3]). Le potentiel électrique est donné par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

renforcer les propriétés mécaniques (notamment la résistance à la compression).

Pour un matériau sain, le pH très basique (≈ 13) assure une passivation des armatures en acier noyées dans le matrice cimentaire à l'aide d'une couche protectrice d'oxyde de fer $Fe(OH)_3$. Cette situation correspond sur le diagramme simplifié de Pourbaix (*cf.* Figure 1.10) à des mesures de potentiel électrique des armatures entre -0,2 V et 0,1 V. Néanmoins, le processus de carbonatation impose une baisse du pH jusqu'à une valeur autour de 9. Le potentiel électrique des armatures chute également vers des valeurs négatives. Dans ce cas-là, le diagramme de Pourbaix indique que les ions Fe^{2+} prédominent.

Lorsque le front de carbonatation atteint les premières armatures, une rupture de la couche de passivation apparaît et une corrosion généralisée commence. La vitesse de la corrosion est contrôlée par l'état hydrique du béton et la présence d'oxygène au droit des armatures. Cela va entraîner une diminution de la section des armatures donc une baisse des propriétés mécaniques de ces mêmes armatures (résistance à la traction réduite). Les produits formés par la rouille sont expansifs et créent des contraintes nouvelles à l'interface entre la matrice cimentaire et l'armature en acier.

Dans le cas de la carbonatation, la période d'incubation de la corrosion se définie comme le temps mis par le dioxyde de carbone pour traverser l'épaisseur d'enrobage de béton protégeant les aciers de l'environnement extérieur. Cette période sera l'objet des recherches menées dans le cadre de cette thèse. Une première approche pour suivre le front de carbonatation est d'utiliser comme indicateur coloré, la phénolphtaléine, dont la zone de virage est située au pH de 9. Bien que cette mesure soit simple, l'information obtenue reste partielle et il n'est pas possible de quantifier l'avancement de la carbonatation

(état partiellement ou totalement carbonaté). De plus, du fait que le front de carbonatation n'est pas raide, il est possible que le dioxyde de carbone ait pénétré au-delà de la zone de virage. Enfin, la corrosion peut être initiée pour des valeurs de pH comprises entre 10 et 11 [166]. Ainsi, pour évaluer la durée de vie d'une structure en béton armé, atteinte par la carbonatation, il est essentiel d'obtenir une information plus complète qu'une simple zone de virage du pH. Notamment, des informations sur la chimie de la solution interstitielle [167] sont nécessaires pour comprendre l'initiation de la corrosion des armatures.

1.4.3 Modélisation de la carbonatation

Les modèles de carbonatation décrits dans cette section vont prendre en compte une partie ou l'ensemble des phénomènes physico-chimiques décrits jusqu'à présent dans la Section 1.4. Ceux-ci doivent également tenir compte si possible des interactions existantes entre les différents phénomènes, ainsi que l'interaction du matériau cimentaire avec l'environnement auquel il est soumis. Les outils présentés ci-après sont classés par degré de sophistication, des modèles analytiques aux modèles numériques.

1.4.3.1 Modèles analytiques de type Papadakis

Le modèle de Papadakis et *al.* [108] est un modèle analytique à front raide qui consiste à résoudre une équation de diffusion du dioxyde de carbone. Il suppose que les réactions chimiques de carbonatation sont instantanées par rapport à la diffusion du CO_2. Les transferts hydriques au sein du matériau sont négligés (*i.e.* pas de prise en compte de l'eau produite par la carbonatation, de son transfert dans le réseau poreux et des mouvements d'eau dus aux variations hygrométriques extérieures). Avec de telles hypothèses, un front de carbonatation peut être défini et permet de distinguer deux zones : d'une part, la partie saine du matériau, non carbonatée ; d'autre part, la partie d'une zone entièrement carbonatée. La profondeur de carbonatation X_c (m) est la profondeur où se situe le front de carbonatation.

Le modèle de Papadakis montre que cette profondeur X_c progresse suivant une loi en racine carrée du temps, conformément à l'équation suivante :

$$X_c(t) = \sqrt{\frac{2D^{\star}_{CO_2}[CO_2]^{ext}}{n^0_{\mathtt{CH}} + x_{\mathtt{CSH}} n^0_{\mathtt{CSH}}}}\sqrt{t} \tag{1.64}$$

où $[CO_2]^{ext}$ est la concentration en CO_2 (mol/m^3) de l'environnement extérieur tandis que $D^{\star}_{CO_2}$ est le coefficient de diffusion effectif du CO_2 (m^2/s) dans le milieu poreux. $n^0_{\mathtt{CH}}$ et $n^0_{\mathtt{CSH}}$ sont, respectivement, les quantités initiales de `CH` et de `C-S-H` présents dans le matériau cimentaire. $x_{\mathtt{CSH}}$ est la quantité de calcium contenue dans un silicate de calcium d'expression $\mathtt{C}_{x_{\mathtt{CSH}}}\mathtt{S}_1\mathtt{H}_{z_{\mathtt{CSH}}}$ Le coefficient de diffusion $D^{\star}_{CO_2}$ est calculé à partir de la formule analytique suivante :

$$D^{\star}_{CO_2} = \phi_c(1-S)f(\phi_c, S)D_{CO_2} \tag{1.65}$$

où ϕ_c est la porosité (-) du matériau totalement carbonaté et $\phi(1-S)f(\phi,S)$ est le facteur de résistance

du milieu poreux à la diffusion. La signification de ce facteur de résistance a été précédemment détaillée dans la Section 1.3.4.1.

Une forme plus générale de l'évolution de la profondeur de carbonatation X_c au cours du temps s'exprime par une relation du type :

$$X_c = At^{\lambda} \tag{1.66}$$

où A est un paramètre dépendant des propriétés du matériau (rapport E/L, dosage en ciment, résistance mécanique, *etc.*) et des conditions d'essais de la carbonatation. λ est un paramètre généralement pris égal à 0,5. De tels modèles correspondent à la description d'une variation linéaire de pression partielle de dioxyde de carbone depuis la surface du matériau jusqu'au front de carbonatation où cette pression s'annule. De nombreux auteurs [67, 137, 138, 168–171] de la littérature ont également adopté ce type d'expression, en choisissant une description plus ou moins complexe du paramètre A en fonction des propriétés du matériau cimentaire et des conditions d'essais de la carbonatation.

Il est à noter que les modèles analytiques sont particulièrement attractifs pour leur facilité d'utilisation (on peut alors les qualifier de type « ingénieur »). De plus, ceux-ci permettent de décrire de manière robuste le front de carbonatation détecté par projection de phénolphtaléine [122, 172] lors d'essais de carbonatation accélérée. Néanmoins, ces modèles supposent un front raide de carbonatation, ce qui est éloigné des profils expérimentaux [2, 3] où une zone de carbonatation partielle peut être distinguée. De plus, ils ne prennent pas en compte les transferts d'humidité, et notamment les cycles d'humidification-séchage, ainsi que les impacts de la carbonatation sur la microstructure et les propriétés de transport. Des modèles plus complexes doivent donc être considérés pour décrire la carbonatation naturelle, ou en condition accélérée avec cycles d'humidification-séchage.

1.4.3.2 Modèle semi-analytique de Bakker

Le modèle semi-analytique de Bakker [173] permet de tenir compte des cycles d'humidification-séchage et de leur effet de freinage sur la carbonatation. Celui-ci a été construit de la manière suivante :

- La carbonatation se propage suivant un front raide et la profondeur de carbonatation X_c est alors déduite à l'aide d'une expression analytique du type de l'Équation 1.65.
- Le séchage est décrit comme la pénétration d'un front raide, évoluant en racine carrée du temps et séparant une zone où l'humidité relative est maximale (RH = 100 %) d'une autre où l'humidité est égale à celle extérieure. Une profondeur maximale de séchage X_s peut alors déduite et s'écrit de la manière suivante :

  $$X_s = B\sqrt{t} \tag{1.67}$$

  où B est un paramètre dépendant des propriétés du matériau (rapport E/L, dosage en ciment, résistance mécanique, *etc.*) et des conditions d'essais en terme d'humidité.
- L'avancement du front de carbonatation est supposé moins rapide que celui du front de séchage, ce qui conduit à obtenir l'inégalité suivante : $B > A$.

- L'humidification du matériau est considérée comme instantanée par rapport au séchage ou à la carbonatation du matériau.

- Lorsque le matériau est totalement saturé (RH = 100 %), il est émis l'hypothèse que la carbonatation n'a pas lieu. Cette dernière reprend donc uniquement lorsque le matériau sèche.

En utilisant le modèle de Bakker, la profondeur de carbonatation est asymptotiquement majorée par la profondeur de séchage maximale et n'évolue plus suivant la racine carrée du temps sous l'effet d'un freinage par les phases d'imbibition.

Thiéry et *al.* [22, 23] a amélioré ce modèle en proposant une description plus fine des transferts hydriques lors de la phase de séchage. En effet, un modèle basé sur l'équation de Richards (*cf.* Équation 1.49) a été utilisé pour décrire les mouvements d'eau dans le réseau poreux du matériau. Une seconde modification a été apportée par Thiéry et *al.* qui considèrent que la carbonatation ne peut avoir durant la phase de séchage qu'à condition que l'humidité relative dans les pores soit inférieure à une valeur limite RH^{lim}, fixée à 80 %. Thiéry et *al.* ont mené une étude de sensibilité fiabiliste du modèle de Bakker dans sa forme améliorée. Ils ont montré que les paramètres déterminants sont ceux intervenant dans la loi de diffusion du dioxyde de carbone et du transport de l'eau liquide.

Malgré ces améliorations, le modèle de Bakker présente encore quelques limites dues aux hypothèses considérées : la carbonatation se propage suivant un front raide ; la valeur du coefficient de diffusion du dioxyde de carbone proposée par Bakker est discutable ; l'imbibition est supposée instantanée. Des modèles numériques plus complets doivent donc être considérés.

1.4.3.3 Modèles numériques

Les deux premiers types de modèles présentés montrent qu'il est difficile de prédire le comportement d'un matériau face à la carbonatation à partir d'une simple expression ou équation car de nombreux phénomènes physico-chimiques sont en jeu. Les modèles numériques permettent de tenir compte de la majorité des phénomènes (suivant la stratégie choisie par ses auteurs), mais nécessitent de nombreuses données d'entrée, parfois difficilement mesurables.

L'étude de la littérature montre que de nombreux modèles ont déjà été développé et adoptent leurs propres spécificités, suivant les objectifs poursuivis par leurs concepteurs. Morandeau [2] a établi un état de l'art élargi des modèles numériques de carbonatation :

- Le modèle de Saetta et *al.* [174–176] a mis l'accent sur la prise en compte de l'eau libérée par la carbonatation, impliquant la modification de la composition des pores (répartition entre la phase liquide et gazeuse) et, par conséquent, celle des propriétés de transport du dioxyde de carbone. Celui-ci présente deux principales limites : seule, la carbonatation de la portlandite est considérée et l'impact de la carbonatation sur la microstructure n'est pas pris en compte.

- Le modèle de Ishida et *al.* [165,177] a été développé pour des liants uniquement à base de CEM I et intègre dans sa seconde version [177], une description détaillée de l'évolution de la microstructure des C-S-H (porosité et surface spécifique) lors de la carbonatation.
- Le modèle de Kunthongkeaw et Tangtermsirikul [178] est adapté à la carbonatation des matériaux contenant des cendres volantes, mais néglige la carbonatation des C-S-H, ainsi que l'advection de la phase liquide.
- Le modèle de Peter et *al.* [179] a pour originalité de tenir compte de la carbonatation des phases non hydratées, C_2S et C_3S (en plus de la carbonatation de CH et des C-S-H), ainsi que de décrire la carbonatation au jeune âge.

L'état de l'art intègre également le modèle de Bary et Sellier [164]. Il est basé sur la résolution de bilan de masse pour trois variables principales : la concentration du calcium en solution aqueuse (Ca^{2+}), le taux de saturation en eau liquide (S) et la pression partielle en dioxyde de carbone (P_{CO_2}). Quatre phases du ciment hydraté (CH, C-S-H présents sous quatre formes, AFm et AFt) sont susceptibles de se carbonater et libèrent de l'eau. L'impact de la carbonatation sur la porosité est également décrit. La réaction de précipitation des carbonates de calcium est décrite à l'aide d'une cinétique, qui est fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone, de la concentration calcium et la saturation en eau liquide. Les résultats obtenus par Bary et Sellier [164] avec leur modèle indiquent une lixiviation prononcée du calcium en amont du front de carbonatation. Cela entraîne une augmentation de la porosité, qui sera par la suite comblée avec la précipitation des carbonates de calcium. Le principal défaut du modèle de Bary et Sellier [164] est l'impossibilité d'obtenir des profils de pH de la solution interstitielle. De plus, la description adoptée pour la formation de carbonate de calcium en zone carbonatée conduit à des variations importantes de porosité, voire à l'annulation de cette variable au droit du front de carbonatation, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

Par la suite, Bary et Mügler [180] ont amélioré leur modèle en y intégrant la description de la cinétique de dissolution de la portlandite proposée par Thiéry [3]. Celle-ci permet de considérer la formation d'une gangue de calcite autour de la portlandite qui freine la cinétique de carbonatation. L'influence des alcalins sur la carbonatation est également prise en compte. Les simulations réalisées par les auteurs mettent en évidence une augmentation de la saturation en eau liquide au niveau du front de carbonatation. Cela est dû au colmatage des pores mais également au relargage de l'eau lors de la carbonatation (en quantité importante).

Ngo [181] a de nouveau proposé une amélioration du modèle de Bary et Sellier, en intégrant l'effet de la température, tant par l'équation de transfert de la chaleur que par des termes de thermo-activation modifiant les coefficients de diffusion de dioxyde de carbone (gaz) et des ions calcium (liquide), la solubilité des hydrates, la viscosité de l'eau et l'isotherme hydrique. Le modèle est donc très adapté aux conditions de carbonatation naturelle. L'utilisation de ce nouvel outil a révélé qu'il était possible de considérer que la température dans le béton d'enrobage pouvait être à tout moment considérée homogène et égale à la température extérieure si les conditions limites sont moyennées sur des périodes de trente jours. Il a également été mis en évidence que la diffusion des ions calcium dans la solution interstitielle

est négligeable. Une équation décrivant l'équilibre chimique local du calcium apparaît alors comme suffisante.

Le modèle de Mai-Nhu [182] est un autre modèle numériques décrivant la carbonatation des matériaux cimentaires. Il a pour particularité de coupler cette description avec la pénétration des ions chlorure, ainsi que d'estimer la perte de section d'armature due à la corrosion. Le modèle décrit la conservation de l'eau (sous forme vapeur et liquide), celle du dioxyde de carbone et celles de l'ion carbonate tandis que les dissolutions des hydrates (CH, C-S-H, AFm, AFt ainsi que les sels de Friedel) sont décrites à l'aide de cinétiques. La variation de la porosité due à la carbonatation est introduite à l'aide d'un bilan des volumes créés par la dissolution des hydrates et des volumes comblés par la précipitation de la calcite.

Le dernier modèle étudié sera celui de Thiéry [3] qui décrit la carbonatation de matériau cimentaire à base de CEM I. La carbonatation de la portlandite et celle des C-S-H y sont décrites. D'une part, pour la portlandite, la cinétique de dissolution tient compte de la réduction d'accessibilité des cristaux de portlandite due à la précipitation des carbonates de calcium. D'autre part, la réaction bilan de la carbonatation des C-S-H (*cf.* Équation 1.68) est directement considérée. Le processus de carbonatation des C-S-H est décrit à l'aide d'une cinétique plus classique, fonction au premier ordre de la concentration en dioxyde de carbone.

L'impact de la carbonatation sur la porosité des matériaux cimentaires est pris en compte en suivant le réarrangement des phases solides et leurs différences de volume molaire. L'eau relarguée par la carbonatation des hydrates est également prise en compte, ce qui va contribuer à faire évoluer la saturation en eau liquide. Les phénomènes de transport décrits sont l'advection de la phase liquide (mode prédominant des transferts hydriques [119]), la diffusion des espèces dissoutes en solution et la diffusion du dioxyde de carbone en phase gazeuse. Parmi les limites du modèle, on notera que la diffusion d'eau en phase vapeur et la carbonatation des phases AFm et AFt ne sont pas décrites.

Une seconde version du modèle a été développée par Morandeau [2, 183] afin de tenir compte de la présence des alcalins et d'améliorer la description de la carbonatation des C-S-H en proposant une description thermodynamique de la cinétique. L'auteur a intégré dans son modèle une description originale de l'évolution de la porosité attribuée à la carbonatation des C-S-H, en proposant une loi de comportement empirique liant linéairement la variation temporelle du volume molaire des C-S-H et le rapport C/S caractérisant l'état de décalcification des C-S-H. Les simulations effectuées permettent de rendre compte d'une bonne description de la chimie, lors de la carbonatation tandis que les prédictions de l'état hydrique restent moins convaincantes. Morandeau [2, 183] a également mené une étude de sensibilité qui a mis en évidence que les données d'entrée d'importance étaient celles liées à la diffusion du dioxyde de carbone et à la loi d'évolution de la perméabilité à l'eau liquide en fonction de la porosité et de la saturation en eau liquide. L'auteur souligne la nécessité d'adopter une meilleure description des transferts hydriques et de leur interactions avec la diffusion du dioxyde du carbone.

L'état de l'art des modèles de carbonatation existants dans la littérature, mené par Morandeau [2], a mis en avant les spécificités des modèles, les phénomènes physico-chimiques décrits finement et ceux laissés de côté (généralement des phénomènes chimiques ou de transport). L'intérêt de cette étude réside

dans ses conclusions puisqu'il propose une description du modèle de carbonatation idéal. Ce dernier devrait adopter les caractéristiques suivants[4] :

Chimie

- Portlandite : carbonatation de CH et son effet sur la microstructure et l'état hydrique, prise en compte d'une cinétique de dissolution ;
- Silicates de calcium hydratés : carbonatation des C-S-H et son effet sur la microstructure et l'état hydrique, prise en compte d'une cinétique de décalcification ;
- Additions minérales (cendres volantes, laitiers, *etc.*) : effet des réactions pouzzolaniques sur les quantités de CH et de C-S-H, ainsi que sur la microstructure ;
- Carbonates de calcium : polymorphisme et cinétique de précipitation des $\mathrm{C\overline{C}}$;
- Modèle thermodynamique de spéciation pour prendre en compte les différentes formes que peuvent prendre les espèces en solution, avec une éventuelle prise en compte de l'activité chimique.

Transport

- Phase gazeuse : mélange ternaire de dioxyde de carbone, de vapeur d'eau et d'air sec ;
- Phase liquide : électro-diffusion des espèces en solution, transport advectif de l'eau liquide avec prise en compte de l'hystérésis adsorption/désorption pour une description des cycles d'humidification-séchage.

Couplage

- Évolution du coefficient de diffusion effectif en phase gazeuse du dioxyde de carbone en fonction de la porosité et du taux de saturation en eau liquide ;
- Évolution de la perméabilité effective en fonction de la porosité et du taux de saturation en eau liquide ;
- Évolution du coefficient de diffusion effectif en phase aqueuse des espèces en solution.
- Effet de la température sur tous les phénomènes précédents si l'on cherche à reproduire des cycles

Aucun des modèles de la littérature ne s'est penché sur le rôle du couplage des mouvements en phase gazeuse (dioxyde de carbone, vapeur d'eau et air sec), entraînant une potentielle compétition entre les différents gaz. Pourtant, il a été souligné précédemment l'importance des transferts hydriques sur

[4] La suite de la description est une citation directe des travaux de Morandeau [2].

l'avancement de la carbonatation et le rôle clef de la diffusion du dioxyde de carbone en phase gazeuse. Ce sujet est également souligné par Morandeau [2] dans sa description du modèle de carbonatation idéal et constitue une perspective de travail. Le modèle présenté dans la section suivante aura donc pour objectif d'être adapté à l'étude de la diffusion ternaire en phase gazeuse et des couplages carbo-hydriques.

1.4.4 Modèle de carbonatation des matériaux cimentaires adapté à l'étude de la diffusion ternaire et des couplages carbo-hydriques

Le modèle de carbonatation des matériaux cimentaires considéré dans cette section est cohérente avec l'approche performantielle française de la durabilité [15], *i.e.* les données d'entrée principales sont les indicateurs de durabilités (DIs) (*e.g.* la porosité, le coefficient de diffusion, la perméabilité, *etc.*) et les outils numériques ont clairement une base physique et chimique. Il servira à éclaircir le rôle des couplages en phase gazeuse qu'on attend important en condition de carbonatation accélérée.

Le modèle de carbonatation ainsi développé peut être compris comme une adaptation du modèles de transfert du transport de l'humidité décrit dans la Section 1.3.5.1. Il en adopte certaines hypothèses : la matrice solide est supposée rigide, la gravité est négligée et les phénomènes physico-chimiques mis en jeu sont isothermes. Le système d'équations est résolu au moyen d'un code aux éléments finis appelé Bil et implémenté en langage C (`http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick/bil/index.html`).

1.4.4.1 Modélisation de la carbonatation de la portlandite et des silicates de calcium hydratés

Dans le cadre de cette thèse, une description simplifiée de la carbonatation de la portlandite (`CH`) et des silicates de calcium hydratés (`C-S-H`) a été retenue afin de se concentrer sur celle du transport du dioxyde de carbone en phase gazeuse et son couplage avec les transferts hydriques. En effet, au cours du Chapitre 5, une étude fiabiliste du modèle de carbonatation construit sera menée. Pour mener à bien celle-ci, un modèle stable, *i.e.* qui résout sans erreur les équations pour un nombre important de jeu de données d'entrée dans un temps de calcul raisonnable, est nécessaire. Cela passe alors par des descriptions simplifiées des phénomènes qu ne sont pas au cœur de notre étude.

Pour cela, les réactions-bilan (*cf.* Équations 1.61 et 1.62) de ces deux processus sont considérées. Étant donné la forme des profils expérimentaux de `CH` et de $\mathtt{C\overline{C}}$ [2,3], l'introduction d'une cinétique pour les réactions bilans de carbonatation de `CH` et des `C-S-H` est nécessaire pour retranscrire numériquement un front de carbonatation non raide. La pertinence du choix de modélisation effectué sera discutée dans le Chapitre 5, au cours duquel les prédictions numériques seront confrontées aux résultats expérimentaux.

La cinétique de la réaction de carbonatation de `CH` (*cf.* Équations 1.61) peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\mathring{\xi}_{\mathtt{CH}} = \frac{\partial n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CH}}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{\mathtt{CH}}} f_{\mathrm{CO_2}}^{\alpha_{\mathtt{CH}}} S^{\lambda_{\mathtt{CH}}} n_{\mathtt{CH}} \tag{1.68}$$

où $\mathring{\xi}_{\mathtt{CH}}$ et $\tau_{\mathtt{CH}}$ sont, respectivement, l'avancement (mol/(m^3.s)) et la constante de temps (s) de la réaction de carbonatation de la portlandite. S est la saturation en eau liquide (-). $n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CH}}$, $n_{\mathtt{CH}}$ et $f_{\mathrm{CO_2}}$ sont, respectivement,

la teneur en $\mathtt{C\overline{C}}$ issue de $\mathtt{CH}$ (mol/m^3), la teneur en $\mathtt{CH}$ (mol/m^3) et la fraction en CO_2 (-), exprimée comme le ratio $\frac{P_{CO_2}}{P_g}$ de la pression partielle de CO_2 sur la pression de gaz. Les paramètres $\alpha_{\mathtt{CH}}$ et $\lambda_{\mathtt{CH}}$ sont des paramètres (-,-) permettant d'ajuster l'influence de la pression partielle en CO_2 et de la saturation en eau liquide.

La cinétique de la réaction de carbonatation des $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ (*cf.* Équations 1.62) prend une forme similaire :

$$\mathring{\xi}_{\mathtt{CSH}} = \frac{1}{x}\frac{\partial n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CSH}}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{\mathtt{CSH}}} f_{CO_2}^{\alpha_{\mathtt{CSH}}} S^{\lambda_{\mathtt{CSH}}} n_{\mathtt{CSH}} \tag{1.69}$$

où $\mathring{\xi}_{\mathtt{CSH}}$ et $\tau_{\mathtt{CSH}}$ sont, respectivement, l'avancement (mol/(m^3.s)) et la constante de temps (s) de la réaction de carbonatation des $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$. x est le coefficient stœchiométrique des $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$. $n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CSH}}$ et $n_{\mathtt{CSH}}$ sont, respectivement, la teneur en $\mathtt{C\overline{C}}$ issue de $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ (mol/m^3) et la teneur en $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ (mol/m^3). Les paramètres $\alpha_{\mathtt{CSH}}$ et $\lambda_{\mathtt{CSH}}$ sont des paramètres permettant d'ajuster l'influence de la pression partielle en CO_2 et de la saturation en eau liquide. Cette cinétique sera complètement exprimée lorsque la stœchiométrie des $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ sera précisée. En suivant la description proposée par Morandeau [2], la stœchiométrie suivante sera adoptée : $\mathtt{C}_{1,7}\ \mathtt{S}\ \mathtt{H}$. De plus, il sera supposé que la réaction de carbonatation des $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ ne libère pas d'eau en solution ($t = 0$).

Les cinétiques adoptées dans cette thèse trouvent leur particularité dans leur dépendance à la saturation en eau liquide S, en plus des réactifs des deux réactions de carbonatation. Un tel choix permet de tenir compte de l'influence de l'état hydrique de la matrice cimentaire sur les réactions de carbonatation des deux hydrates. En effet, dans le cas d'un matériau proche de la saturation, la diffusion du dioxyde de carbone est bloquée. Au contraire, dans le cas d'un matériau trop sec, la phase liquide est réduite et la dissolution du CO_2 gazeux s'en trouve limitée. Cela implique une carbonatation difficile de $\mathtt{CH}$ et des $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$. Ce phénomène se retrouve décrit par l'introduction de la saturation en liquide dans l'expression des cinétiques. Enfin, lorsque la matière carbonatable a été complètement consommée, plus aucune réaction de carbonatation n'a lieu. Les cinétiques décrivent cela en introduisant une dépendance à la teneur en $\mathtt{CH}$ et $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$.

1.4.4.2 Transport du dioxyde de carbone à travers la matrice cimentaire

Dans cette section, le transport du dioxyde de carbone à travers le réseau poreux d'un matériau cimentaire partiellement saturé sera décrit. Dans ce cadre-là, le pore peut être divisé en deux phases bien distinctes : d'une part, l'eau liquide et, d'autre part, le gaz. Pour les transferts d'humidité étudiés précédemment (*cf.* Section 1.3), la phase d'eau liquide est considérée comme de l'eau pure. Cela n'est plus pertinent puisque des espèces contenant du carbone sont dissoutes dans l'eau.

Pour la phase gazeuse, la description, qui avait été adoptée précédemment, considérait celle-ci comme un mélange binaire d'air sec et de vapeur d'eau. Une évolution doit être apportée aux modèles afin de décrire le transport des espèces contenant du carbone en phase liquide et en phase gazeuse. La phase gazeuse sera définie comme un mélange ternaire de gaz parfaits, composé d'air sec, de vapeur d'eau et

de dioxyde de carbone. Cela implique l'égalité des pressions suivantes :

$$P_{\mathrm{g}} = P_{\mathrm{v}} + P_{\mathrm{CO_2}} + P_{\mathrm{a}} \tag{1.70}$$

Comme précédemment introduits pour les transferts d'humidité, l'advection des phases liquide et gazeuse est à prendre en compte puisque ces deux moteurs peuvent contribuer au mouvement du dioxyde de carbone. Les lois de Darcy, adaptées par Buckingham [92] pour les matériaux non saturés (*cf.* Équation 1.30 pour la phase d'eau liquide et Équation 1.31 pour la phase gazeuse), seront de nouveau utilisées. L'incertitude réside dans le choix des fonctions de perméabilité relative à l'eau liquide $k_{\mathrm{rl}}(S)$ et de perméabilité relative au gaz $k_{\mathrm{rg}}(S)$. Deux perméabilités distinctes sont de nouveau introduites, une pour l'eau liquide K_{l} et l'autre pour le gaz K_{g} [96–98]. Ce choix s'appuie notamment sur la discussion menée dans la Section 1.3.3.1.

Par la suite, deux phénomènes de transport spécifiques au dioxyde de carbone vont être étudiés : la diffusion du CO_2 dans un mélange gazeux ternaire et la diffusion du CO_2 dissous dans la phase d'eau liquide.

Diffusion du CO_2 dans un mélange gazeux ternaire

Les lois de diffusion dans un mélange idéal de trois constituants gazeux diffèrent de celles précédemment introduites dans le cas binaire. Dans le cas d'un mélange ternaire, la diffusion est couplée entre les constituants gazeux [184] et peut être exprimée grâce à la méthode de Chapman-Enskog [185] qui vient étendre les équations de Stefan-Maxwell [186, 187] aux gaz :

$$\begin{cases} v_{\mathrm{v}}^{dif} = -\phi(1-S)f(\phi,S)\dfrac{P_{\mathrm{atm}}}{P_{\mathrm{v}}}\left[D_{\mathrm{vv}}^{F}\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{P_{\mathrm{v}}}{P_{\mathrm{g}}}\right) + D_{\mathrm{vCO_2}}^{F}\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{P_{\mathrm{CO_2}}}{P_{\mathrm{g}}}\right)\right] \\ v_{\mathrm{CO_2}}^{dif} = -\phi(1-S)f(\phi,S)\dfrac{P_{\mathrm{atm}}}{P_{\mathrm{CO_2}}}\left[D_{\mathrm{CO_2v}}^{F}\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{P_{\mathrm{v}}}{P_{\mathrm{g}}}\right) + D_{\mathrm{CO_2CO_2}}^{F}\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{P_{\mathrm{CO_2}}}{P_{\mathrm{g}}}\right)\right] \\ v_{\mathrm{a}}^{dif} = +\phi(1-S)f(\phi,S)\dfrac{P_{\mathrm{atm}}}{P_{\mathrm{v}}}\left[D_{\mathrm{av}}^{F}\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{P_{\mathrm{v}}}{P_{\mathrm{g}}}\right) + D_{\mathrm{aCO_2}}^{F}\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{P_{\mathrm{CO_2}}}{P_{\mathrm{g}}}\right)\right] \end{cases} \tag{1.71}$$

où $v_{\mathrm{CO_2}}^{dif}$ est la vitesse de diffusion du CO_2 (m/s) en phase gazeuse. De la même manière que pour les transferts d'humidité, un facteur de résistance du milieu poreux à la diffusion $\phi(1-S)f(\phi,S)$ est introduit. La discussion menée dans la Section 1.3.4.1 à propos de ce terme est toujours valable.

Les coefficients de diffusion D_{ij}^{F} ($\mathrm{m^2/s}$) pour un système ternaire gazeux composé d'air sec (a), de

vapeur d'eau (v) et de dioxyde de carbone (CO_2) s'expriment de la manière suivante :

$$\begin{cases} D^F_{\mathrm{vv}} = \dfrac{D_{\mathrm{av}}\left[f_{\mathrm{v}} D_{\mathrm{aCO_2}} + (1-f_{\mathrm{v}})\, D_{\mathrm{CO_2v}}\right]}{f_{\mathrm{v}} D_{\mathrm{aCO_2}} + f_{\mathrm{CO_2}} D_{\mathrm{av}} + f_{\mathrm{a}} D_{\mathrm{CO_2v}}} \\ D^F_{\mathrm{vCO_2}} = \dfrac{f_{\mathrm{v}} D_{\mathrm{aCO_2}}\left(D_{\mathrm{av}} - D_{\mathrm{CO_2v}}\right)}{f_{\mathrm{v}} D_{\mathrm{aCO_2}} + f_{\mathrm{CO_2}} D_{\mathrm{av}} + f_{\mathrm{a}} D_{\mathrm{CO_2v}}} \\ D^F_{\mathrm{CO_2CO_2}} = \dfrac{D_{\mathrm{aCO_2}}\left[f_{\mathrm{CO_2}} D_{\mathrm{av}} + (1-f_{\mathrm{CO_2}}) D_{\mathrm{CO_2v}}\right]}{f_{\mathrm{v}} D_{\mathrm{aCO_2}} + f_{\mathrm{CO_2}} D_{\mathrm{av}} + f_{\mathrm{a}} D_{\mathrm{CO_2v}}} \\ D^F_{\mathrm{CO_2v}} = \dfrac{f_{\mathrm{CO_2}} D_{\mathrm{av}}\left(D_{\mathrm{aCO_2}} - D_{\mathrm{CO_2v}}\right)}{f_{\mathrm{v}} D_{\mathrm{aCO_2}} + f_{\mathrm{CO_2}} D_{\mathrm{av}} + f_{\mathrm{a}} D_{\mathrm{CO_2v}}} \\ D^F_{\mathrm{av}} = \dfrac{D_{\mathrm{av}}\left[D_{\mathrm{aCO_2}}\left(1-f_{\mathrm{a}}\right) + D_{\mathrm{CO_2v}} f_{\mathrm{a}}\right]}{f_{\mathrm{v}} D_{\mathrm{aCO_2}} + f_{\mathrm{CO_2}} D_{\mathrm{av}} + f_{\mathrm{a}} D_{\mathrm{CO_2v}}} \\ D^F_{\mathrm{aCO_2}} = \dfrac{D_{\mathrm{aCO_2}}\left[D_{\mathrm{av}}\left(1-f_{\mathrm{a}}\right) + D_{\mathrm{CO_2v}} f_{\mathrm{a}}\right]}{f_{\mathrm{v}} D_{\mathrm{aCO_2}} + f_{\mathrm{CO_2}} D_{\mathrm{av}} + f_{\mathrm{a}} D_{\mathrm{CO_2v}}} \end{cases} \tag{1.72}$$

où D_{av}, $D_{\mathrm{aCO_2}}$ et $D_{\mathrm{CO_2v}}$ sont les coefficients de diffusion pour les mélanges binaires gazeux suivants, déterminés suivant la méthode de Chapman et Enskog [104] : air sec / vapeur d'eau ($2{,}48\times10^{-5}$ m^2/s), air sec / dioxyde de carbone ($1{,}52\times10^{-5}$ m^2/s) et dioxyde de carbone / vapeur d'eau ($1{,}78\times10^{-5}$ m^2/s). Les valeurs numériques de ces coefficients ont été déterminées à une température de 20°C. f_{i} est la fraction de l'espèce gazeuse i en fonction de la pression de gaz tel que : $f_{\mathrm{i}} = \dfrac{P_{\mathrm{i}}}{P_{\mathrm{g}}}$.

Transport du CO_2 dissous en solution

Dans la Section 1.4.1.1, il a été établi que pour un matériau sain, deux espèces contenant du carbone sont prépondérante dans la solution interstitielle : le CO_2 dissous en solution et les ions carbonates CO_3^{2-}. Bien qu'en phase ultime de carbonatation, les ions bicarbonate HCO_3^- peuvent également être présents dans la solution interstitielle, seuls le CO_2 dissous en solution et les ions carbonates CO_3^{2-} seront retenus pour décrire la diffusion des espèces contenant du carbone en solution.

Le Tableau 1.6 présente les valeurs du coefficient de diffusion dans de l'eau pur pour les deux espèces ioniques contenant du carbone considérées. Au vu des valeurs de ce tableau, une simplification peut être envisagée afin de décrire la diffusion des espèces contenant du carbone en solution. Celle-ci suppose que le transport diffusif en phase liquide des espèces contenant du carbone repose uniquement sur la mono-diffusion du CO_2 dissous en solution. Une simple équation de Fick peut alors être considérée :

$$w_{CO_2} = -D_{\mathrm{CO_2}}(S)\frac{\partial c_{CO_2}}{\partial x} \tag{1.73}$$

où w_{CO_2} est la vitesse du flux diffusif de dioxyde de carbone (mol/(m^2.s)) en phase liquide. En condition non saturée, le coefficient de diffusion effectif du CO_2 $D_{CO_2}(S)$ s'exprime en fonction de la saturation en eau liquide S. Comme la concentration en CO_2 dissous en solution est directement déterminé grâce à la loi de Henry (*cf.* Équation 1.54), celle-ci inclura également la concentration en ions bicarbonate CO_3^{2-}. En combinant l'Équation 1.73 avec la loi de Henry, la vitesse du flux diffusif de dioxyde de carbone pourra s'exprimer en fonction du gradient de la pression du CO_2 en phase gazeuse.

TABLEAU 1.6 – Coefficient de diffusion ionique dans l'eau pure du CO_2 dissous et de l'ion carbonate CO_3^{2-}, à T = 20°C.

Ions	CO_2	CO_3^{2-}
D_i^0 $(10^{-9}m^2/s)$	1,67	0,960

Le coefficient de diffusion effectif du CO_2 dissous dans l'eau, $D_{CO_2}(S)$, introduit dans la loi de Fick doit dépendre du taux de saturation en eau liquide S puisque le matériau cimentaire est partiellement saturé. Une expression pour calculer ce coefficient de diffusion est alors proposée :

$$D_i(S) = D_i(S=1)S^{\lambda_D} \tag{1.74}$$

où $D_i(S=1)$ est le coefficient de diffusion effectif pour un matériau cimentaire saturé (même expression que celle introduite dans la Section 1.2). λ_D est le paramètre (-) de la fonction du coefficient de diffusion en fonction du taux de saturation en eau liquide S, pour un milieu non saturé. Avec une telle fonction, lorsque le taux de saturation diminue, le coefficient de diffusion effectif décroît rapidement et le flux diffusif des espèces en solution en est réduit. Olsson et *al.* [188] ont cherché à caractériser l'évolution du coefficient de diffusion des ions chlorure en fonction de l'état hydrique des matériaux. Ils ont déterminé une valeur du paramètre λ_D égale à 6. Celle valeur sera retenue également dans le cas de la diffusion du CO_2 dissous en solution.

1.4.4.3 Impact de la carbonatation sur la porosité et les propriétés de transfert

De manière synthétique, la variation de porosité $\Delta\phi$ observée peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\Delta\phi = n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CH}}\Delta V_m^{\mathtt{CH}} + n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CSH}}\Delta V_m^{\mathtt{CSH}} \tag{1.75}$$

où $n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CH}}$ et $n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CSH}}$ sont les teneurs de carbonates de calcium (mol/m^3) issus de la portlandite et des C-S-H, respectivement. $\Delta V_m^{\mathtt{CH}}$ et $\Delta V_m^{\mathtt{CSH}}$ sont, respectivement, les variations de volume molaire (m^3/mol) qui apparaissent, d'une part, entre la portlandite et le carbonate de calcium et, d'autre part, entre les silicates de calcium hydratés et le carbonate de calcium. Les volumes molaires de $\mathtt{C\overline{C}}$ (35×10^{-6} m^3/mol pour la calcite) et de CH (33×10^{-6} m^3/mol) sont bien évalués mais celui des C-S-H $V_m^{\mathtt{CSH}}$ reste mal défini. Morandeau [2] adopte dans ses travaux, une description de $V_m^{\mathtt{CSH}}$ en fonction du rapport C/S des C-S-H. Ainsi, au cours de la carbonatation des C-S-H, le phénomène de décalcification va entraîner une baisse du volume molaire des C-S-H. Dans cette thèse, une approche plus simple sera retenue en considérant $V_m^{\mathtt{CSH}}$ comme constant. La variation de volume molaire $\Delta V_m^{\mathtt{CSH}}$ sera alors calibrée à partir des résultats expérimentaux de porosité et de la différence observée entre un échantillon sain et carbonaté (*cf.* Section 5.2).

On retiendra principalement l'évolution de la perméabilité à l'eau liquide due à la carbonatation. Ce choix se justifie par le fait que l'advection de la phase gazeuse a une influence plus réduite sur les transferts d'humidité et sur la carbonatation que l'advection de la phase liquide. Une approche simple

pour décrire l'évolution de la perméabilité à l'eau liquide est d'utiliser la loi proposée par Verma et Pruess [189], utilisée dans le cas de précipitation de sels dans les milieux poreux. Cette loi a été reprise par Morandeau [2] dans le cadre d'un modèle de carbonatation :

$$\frac{K_{\mathrm{l}}}{K_{\mathrm{l}}^{NC}} = \theta^2 \frac{1 - \Gamma_{K_{\mathrm{l}}} + \frac{\Gamma_{K_{\mathrm{l}}}}{\omega^2}}{1 - \Gamma_{K_{\mathrm{l}}} + \Gamma_{K_{\mathrm{l}}} \left[\frac{\theta}{\theta+\omega-1}\right]^2} \tag{1.76}$$

$$\theta = \frac{\frac{\phi}{\phi^{NC}} - \phi_{K_{\mathrm{l}}}}{1 - \phi_{K_{\mathrm{l}}}} \tag{1.77}$$

$$\omega = 1 + \frac{\frac{1}{\Gamma_{K_{\mathrm{l}}}}}{\frac{1}{\phi_{K_{\mathrm{l}}}} - 1} \tag{1.78}$$

où ϕ^{NC} et K_{l}^{NC} sont, respectivement, la porosité (-) du matériau et la perméabilité à l'eau liquide (m^2), à l'état non carbonaté. $\Gamma_{K_{\mathrm{l}}}$ et $\phi_{K_{\mathrm{l}}}$ sont les deux paramètres (-,-) de cette description. Il sera retenu pour ces deux paramètres les valeurs proposées par Morandeau [2] : $\Gamma_{K_{\mathrm{l}}}$ = 0,8 et $\phi_{K_{\mathrm{l}}}$ = 0,7. La loi de Verma et Pruess [189] considère que le milieu poreux est une succession de segments de pores de grands et petits rayons. $\Gamma_{K_{\mathrm{l}}}$ est le rapport de la longueur des deux types de pores tandis que $\phi_{K_{\mathrm{l}}}$ est la fraction de la porosité initiale pour laquelle la perméabilité chute à zéro. Il est possible de décrire une éventuelle annulation de la perméabilité alors que la porosité n'est pas totalement bouchée, ce qui est un écueil de cette approche.

1.4.4.4 Expression des équations bilans

Le modèle de carbonatation repose sur la résolution des équations de bilan de masse de la phase liquide (l) et des trois gaz, la vapeur d'eau (v), le dioxyde de carbone (CO_2) et l'air sec (a) pour une géométrie unidimensionnelle :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\left[\rho_{\mathrm{l}}\phi S\right]}{\partial t} = -\dfrac{\partial}{\partial x}\left[\rho_{\mathrm{l}} v_{\mathrm{l}}^{ad}\right] - \mathring{m}_{\mathrm{l}\to\mathrm{v}} + M_{\mathrm{v}}\left[\mathring{\xi}_{\mathtt{CH}} + (z-t)\mathring{\xi}_{\mathtt{CSH}}\right] \\ \dfrac{\partial\left[\rho_{\mathrm{v}}\phi(1-S)\right]}{\partial t} = -\dfrac{\partial}{\partial x}\left[\rho_{\mathrm{v}}\left(v_{\mathrm{g}}^{ad} + v_{\mathrm{v}}^{dif}\right)\right] + \mathring{m}_{\mathrm{l}\to\mathrm{v}} \\ \dfrac{\partial\left[\rho_{\mathrm{a}}\phi(1-S)\right]}{\partial t} = -\dfrac{\partial}{\partial x}\left[\rho_{\mathrm{a}}\left(v_{\mathrm{g}}^{ad} + v_{\mathrm{a}}^{dif}\right)\right] \\ \dfrac{\partial\left[\rho_{\mathrm{CO_2}}\phi(1-S+K_{\mathrm{H}}S)\right]}{\partial t} = -\dfrac{\partial}{\partial x}\left[\rho_{\mathrm{CO_2}}\left(v_{\mathrm{g}}^{ad} + v_{\mathrm{CO_2}}^{dif} + w_{CO_2}\right)\right] - M_{\mathrm{CO_2}}\left[\mathring{\xi}_{\mathtt{CH}} + x\mathring{\xi}_{\mathtt{CSH}}\right] \end{cases} \tag{1.79}$$

où ρ_{i} est la masse volumique ($\mathrm{kg/m^3}$) de la phase i. ϕ est la porosité (-) des matériaux cimentaires. S est la saturation en eau liquide (-) incluant à la fois l'eau interstitielle contenue dans les pores capillaires et l'eau physiquement adsorbée. $\mathring{m}_{\mathrm{l}\to\mathrm{v}}$ représente le taux d'évaporation de l'eau liquide en vapeur d'eau ($\mathrm{kg/(m^3.s)}$). $\mathring{\xi}_{\mathtt{CH}}$ et $\mathring{\xi}_{\mathtt{CSH}}$ sont, respectivement, les taux d'avancement ($\mathrm{mol/(m^3.s)}$) des réactions-bilan de carbonatation de `CH` et des `C-S-H`. x, z et t sont des paramètres stœchiométriques relatifs à la réaction de carbonatation des `C-S-H` (*cf.* Équations 1.62). M_v et $M_{\mathrm{CO_2}}$ sont les masses molaires (kg/mol) de la vapeur

d'eau et du dioxyde de carbone, respectivement.

Il est intéressant de noter que le modèle décrit une large gamme de phénomènes de transport : l'advection des phases liquide (*cf.* Équation 1.30) et gazeuse (*cf.* Équation 1.31), la diffusion des trois gaz (*cf.* Équations 1.71), et enfin la diffusion du dioxyde de carbone dissous dans l'eau [5] (*cf.* Équation 1.73). L'effet de la carbonatation sur la porosité (*cf.* Équation 1.75) et la perméabilité à l'eau liquide (*cf.* Équation 1.76) sera également pris en compte dans ce modèle.

Les Équations 1.47 sont complétées de la loi de Kelvin-Laplace (*cf.* Équation 1.21) qui permet d'exprimer l'équilibre entre la phase de l'eau liquide et la phase de vapeur. L'équation de van Genuchten à deux paramètres (*cf.* Équation 1.22) sera de nouveau choisie comme isotherme de sorption de la vapeur d'eau. Les fonctions de perméabilité relative à l'eau liquide $k_{\mathrm{rl}}(S)$ et au gaz $k_{\mathrm{rg}}(S)$ sont à choisir parmi les formalismes proposés dans la Section 1.3.4.

1.4.4.5 Interactions entre le matériau et l'environnement extérieur

Il est nécessaire de décrire les interactions entre le matériau et le milieu extérieur. Des conditions limites pour l'humidité, pour la pression de dioxyde de carbone et pour la pression de gaz sont utilisées pour représenter ces interactions.

Pour la pression de gaz, il sera supposé que la pression de gaz à l'interface du matériau avec l'environnement est égale à la pression atmosphérique. Pour la pression de dioxyde de carbone et l'humidité relative, des conditions limites de flux (ou de type Neumann), sont choisies en cohérence avec la description des transferts hydriques et s'expriment comme :

$$\begin{cases} \rho_{\mathrm{l}} v_{\mathrm{l}} + \rho_{\mathrm{v}} \left(v_{\mathrm{g}}^{ad} + v_{\mathrm{v}}^{dif} \right) = \phi S E \left(P_{\mathrm{v}}^{0} - P_{\mathrm{v}}^{ext} \right) \\ \rho_{\mathrm{CO_2}} \left(v_{\mathrm{g}}^{ad} + v_{\mathrm{CO_2}}^{dif} + w_{CO_2} \right) = \phi S E \left(P_{\mathrm{CO_2}}^{0} - P_{\mathrm{CO_2}}^{ext} \right) \end{cases} \tag{1.80}$$

où P_{v}^{0} et P_{v}^{ext} sont les pressions de vapeur dans le matériau à proximité de la surface et dans l'environnement ambiant (éloigné de la surface de l'échantillon), respectivement. De même, $P_{\mathrm{CO_2}}^{0}$ et $P_{\mathrm{CO_2}}^{ext}$ sont les pressions de dioxyde de carbone dans le matériau à proximité de la surface et dans l'environnement ambiant (éloigné de la surface de l'échantillon), respectivement. E est l'émissivité ($2{,}188 \times 10^{-8}$ s/m). Faute de résultats disponibles dans la littérature, la condition limite pour la pression de dioxyde de carbone utilisent la valeur de l'émissivité déterminée pour les transferts hydriques.

1.5 Conclusions

Ce premier chapitre s'est attaché à proposer un état de l'art sur la pénétration des ions chlorure en condition saturée, sur les transferts d'humidité et sur la carbonatation des matériaux cimentaires. Il a également

[5] La diffusion du dioxyde de carbone dissous dans l'eau inclue également la diffusion de l'acide H_2CO_3 et des ions HCO_3^- et CO_3^{2-}.

servi à introduire les modèles utilisés dans les chapitres suivants qui seront dédiés aux différentes études menées au cours de cette thèse.

Dans une première section, la pénétration des ions chlorure à travers des matériaux cimentaires saturés a été étudiée. En condition saturée, le mouvement des ions est dû à un phénomène diffusif couplé aux interactions électriques entre les ions. Simultanément, les interactions entre les phases solides et les espèces ioniques dissoutes en solution ralentissent le mouvement des ions en fixant une partie des ions en solution sur la matrice solide. Deux mécanismes différents ont été détaillés pour décrire ces interactions. D'une part, la fixation chimique résulte de la formation de sel de Friedel et de sels analogues. D'autre part, l'adsorption physique des ions à la surface de la matrice cimentaire a été présentée. Différentes descriptions ont été proposées pour modéliser les interactions entre les ions en solution et la matrice cimentaire, reposant sur le principe d'isothermes de fixation des ions chlorure. Une adsorption compétitive entre plusieurs espèces ioniques en solution a également été introduite. Enfin, le rôle tampon de la portlandite sur le pH a été introduit, afin de décrire plus finement la composition ionique de la solution interstitielle. Cette étude bibliographique a montré que la pénétration des ions chlorure dans la matrice est un phénomène bien connu des auteurs de la littérature et que de nombreux modèles sont disponibles pour la décrire. Face à cette diversité de choix de modélisation, il sera alors intéressant de confronter ces modèles entre eux afin de déterminer les plus pertinents. Il sera également nécessaire de maîtriser pleinement le fonctionnement de ces outils.

Une deuxième section a été consacrée aux transferts d'humidité au sein des matériaux cimentaires. Celle-ci s'est tout d'abord concentrée sur l'origine et l'état de l'eau dans les bétons. La sorption de l'eau couplée aux phénomènes d'évaporation-condensation a été décrite à l'aide d'isothermes de sorption développées pour la science des sols et couramment employées pour les matériaux cimentaires (équation de van Genuchten [78]) a été retenue. L'hystérésis existant dans le phénomène de sorption a également été définie. De même, des modèles développés pour la science des sols ont été choisis pour leur facilité d'intégration dans des modèles plus globaux traitant des transferts hydriques. Par la suite, les mécanismes mis en jeu lors des transferts hydriques ont été abordés : la diffusion en phase gazeuse et l'advection des phases (gaz et liquide). Les propriétés de transport, comme le facteur de résistance du milieu poreux à la diffusion et les perméabilités relatives aux gaz, ont été précisées. Une fois l'ensemble des phénomènes mis en jeu lors des transferts hydriques décrits, il a été possible de définir les modèles traitant de ce phénomène. Cette étude bibliographique révèle que la compréhension des nombreux phénomènes physiques mis en jeu lors des transferts hydriques demeure insuffisante dans le cas des matériaux cimentaires. Il sera donc essentiel de mener une étude approfondie des modèles de transport de l'humidité afin de relever le défi posé.

Dans la troisième et dernière section, la carbonatation a été abordée. Le processus de carbonatation, *i.e.* les mécanismes chimiques entre le dioxyde de carbone et la matrice cimentaire (notamment la portlandite et les silicates de calcium hydratés), a été décrit. Les conséquences de la carbonatation sur la microstructure, sur les propriétés de transfert et sur l'état hydrique des matériaux cimentaires ont été par la suite introduites. Les principaux modèles de carbonatation, des plus simples (Papadakis) aux plus complexes (modèles numériques), ont également été présentés. Ce travail a permis de souligner les points

forts et les faiblesses de chaque outils mais également de pointer les manques en termes de modélisation. Il est notamment apparu que le couplage des mouvements en phase gazeuse (dioxyde de carbone, vapeur d'eau et air sec) reste mal décrit et qu'il sera intéressant de mener une étude à ce sujet. Pour cela, dans une dernière partie, une modèle de carbonatation a été construit afin de décrire les couplages carbo-hydriques en phase gazeuse. Des approches simplifiées ont été retenues pour la modalisation de la carbonatation de la portlandite et des silicates de calcium hydratés afin de limiter le temps de calcul du modèle et d'assurer la réussite des simulations d'essais de carbonatation accélérés pour de nombreux matériaux.

Chapter 2

Comparison of existing chloride ingress models within concretes exposed to seawater

Le chapitre suivant est adapté de l'article précédemment publié :
S. Pradelle, M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, Comparison of existing chloride ingress models within concretes exposed to seawater, Materials and Structures 49 (11) (2016) 4497-4516.
doi:10.1617/s11527-016-0803-y.
URL http://dx.doi.org/10.1617/s11527-016-0803-y
Cet article est consultable dans l'Annexe A.

Summary

Numerous models predicting chloride ingress within concretes for various environmental conditions (immersed in seawater, located in the tidal zone or exposed to sea spray) have already been developed. Through a benchmark, the objective of this chapter is to contribute to the choice of a reliable engineering model predicting chloride ingress in the case of saturated conditions. This study focuses on a comparison between various physico-chemical models which rely on multiple approaches to account for transport phenomena and binding of chloride ions onto the cementitious matrix. This will also contribute to propose a relevant and robust description of the interactions between the ions and the solid matrix. A special attention is drawn to models using a limited number of input data (three or four): porosity, effective chloride diffusion coefficient and one or two parameters characterizing the binding of chloride ions. They are determined through the analysis of two simple and repeatable experimental tests: the porosity is measured directly by hydrostatic weighing (accessible-to-water porosity) and the other

parameters are fitted by inverse analysis performed on a total chloride content profile at a given exposure time. An application of the method and a comprehensive comparison between predicted chloride profiles and experimental data (total chloride content profiles at other ages than the one used for the fitting and free chloride concentration profiles) have been carried out for two mortars and nine concretes exposed to laboratory or *in-situ* conditions. The performance of the studied models is assessed through statistical tools and recommendations are pointed out for the development of new numerical models.

Contents

2.1 Introduction . . . 106
2.2 Modelling platform for chloride ingress . . . 107
2.3 Numerical calibration method and verification of predictions . . . 111
2.3.1 Definition of the adjusted coefficient of determination . . . 111
2.3.2 Calibration process and assessment of prediction quality . . . 112
2.4 Studied materials . . . 113
2.5 Calibration results . . . 117
2.5.1 Assessment of the effective chloride diffusion coefficient and the parameters of the chloride binding isotherm . . . 117
2.5.2 Evaluation of the calibration process . . . 120
2.6 Prediction results . . . 121
2.6.1 Prediction of total chloride content profiles . . . 121
2.6.2 Prediction of free chloride concentration profiles . . . 126
2.6.3 Shapes of the numerical chloride binding isotherms . . . 127
2.7 Conclusions . . . 132

2.1 Introduction

This chapter intends to provide a significant contribution allowing engineers to choose reliable predictive chloride ingress models within concrete. A comprehensive benchmark study is proposed between different physico-chemical models. Two main limitations on the set of tools are considered. Firstly, only models focusing on the cementitious materials are taken into account. This means that the corrosion on rebars is not described. Secondly, numerical modelling tools developed for fully saturated conditions are compared. Their simplicity of use and the numerous experimental data available in the literature for such conditions justified this restriction in order to get tangible conclusions in terms of relevant models.

In this context, previous benchmarks [190, 191] have already been done on a limited number of cementitious materials, but they did not evaluate the relevance of numerical predictions at various exposure times. This chapter intends to fill this gap investigating a broader diversity of materials and different exposure times up to ten years. A schematic representation of the developed methodology used in the present chapter for the benchmark of models is given in Figure 2.1. The studied models use three or

four input data: porosity, effective chloride diffusion coefficient and one or two parameters related to the chloride binding description. Available experimental data from each of nine concretes and two mortars (*cf.* the dedicated Section 2.4) are analyzed to assess them: accessible-to-water porosity to assess the porosity and one total chloride content profile at a given age of exposure to calibrate the effective chloride diffusion coefficient and one or two parameters of chloride binding isotherm. To evaluate if the calibrated parameters are physically acceptable, the adjusted coefficient of determination is calculated. After calibration, the adjusted model is used to predict the total chloride content profiles for other available exposure times and free chloride concentration profiles (if they are available). The discrepancy between numerical predictions and experimental profiles is again estimated using the adjusted coefficient of determination. Thus, the performance of studied models to predict chloride ingress is evaluated and a ranking can be proposed.

The present chapter is decomposed into four sections. Firstly, the studied physico-chemical chloride ingress models are described. Secondly, the developed methodology is specified in terms of numerical resolution strategy, calibration process and selected statistical indicator. Then the performance of the studied models is assessed by ensuring the success of the calibration process (physical consistency of the parameters) and by comparing predictive results to experimental data. To conclude, main features and recommendations are pointed out for the development of numerical predictive chloride ingress models under saturated conditions.

2.2 Modelling platform for chloride ingress

This chapter focuses on one-dimensional, physico-chemical and engineering-friendly models with limited input data (three or four). This strategy is consistent with the framework of the French performance-based approach for concrete durability [15]. Three physical and chemical phenomena are taken into account and described in the following sections: ion transport within the concrete (*cf.* Section 1.2.1), ion binding onto the solid matrix (*cf.* Section 1.2.2.1), and dissolution-precipitation reaction of portlandite CH (cf. Section 1.2.2.2). Maximum eight ionic species are considered here: chloride (Cl^-), sodium (Na^+), potassium (K^+), calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), sulphate (SO_4^{2-}), hydroxide (HO^-) and hydron (H^+) ions. They correspond to the principal ionic species present in seawater and in the concrete interstitial solution. Through models which mostly use intrinsic input data and have a general level of refinement, chloride ingress can be predicted for any type of cementitious material, from the ordinary to the high performance material, with or without supplementary cementitious materials (SCMs) [20,21,25,26,46,192].

Previous studies have introduced different models predicting chloride ingress into saturated cementitious materials, with different degrees of refinement (*cf.* description of the models proposed in the Section 1.2):

- Simple diffusion of chloride ions slowed down by its binding on the solid matrix [169, 193];
- Multi-diffusion of a restricted number of ions only coupled with chloride binding [26, 27, 30, 182];

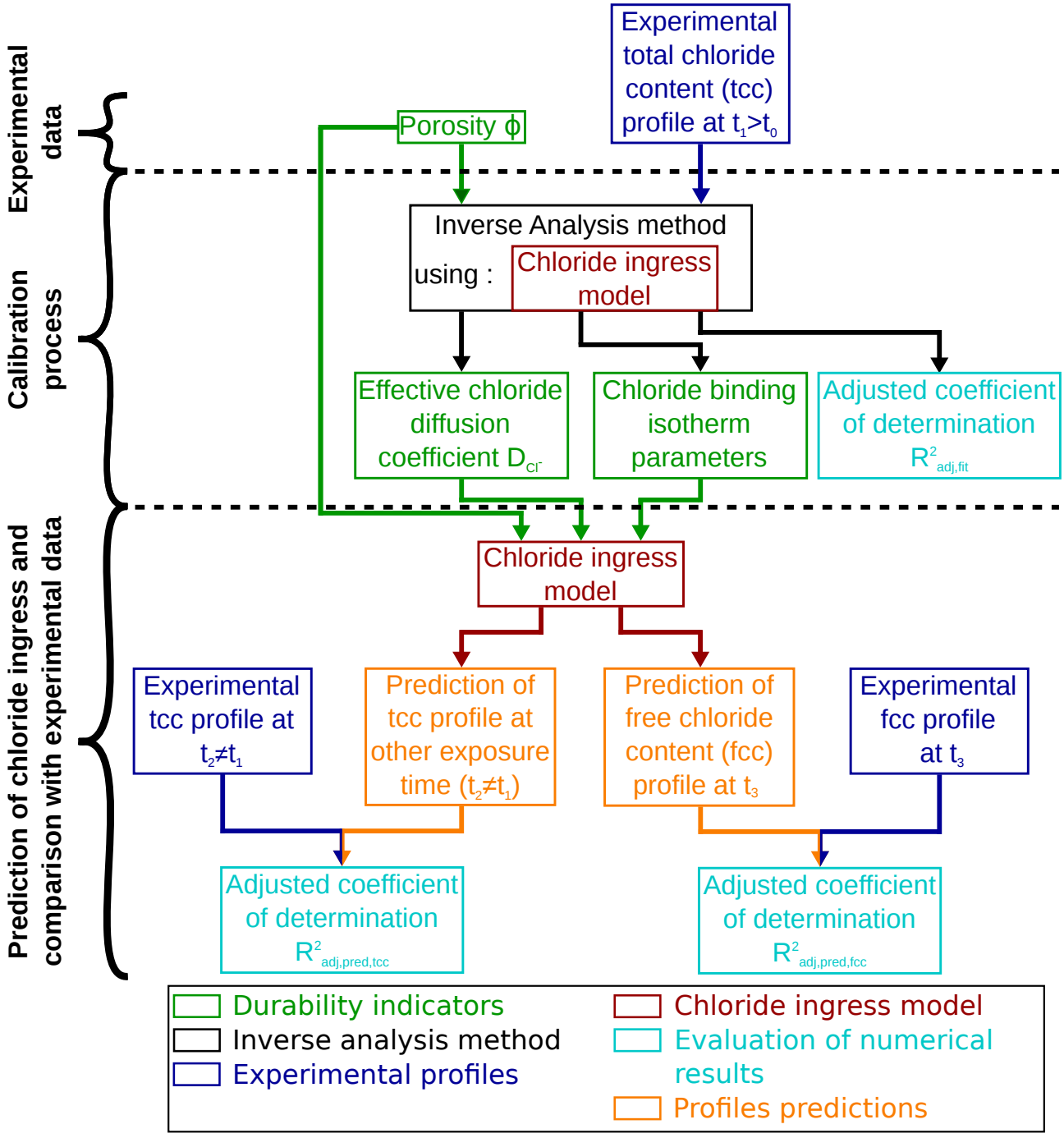


FIGURE 2.1 – Synthesis of the developed methodology for calibration of chloride ingress models and prediction of chloride profiles.

- Multi-diffusion of numerous ions only coupled with complex binding phenomena [48, 50, 194].

The strategy of resolution of the mass conservative equations systems is synthesized in Table 2.1: the considered equations, their numbers, the input data and the unknown variables are specified. The three levels of modelling previously identified are used and specified as follows: mono-ionic models (`MI1`), multi-species models considering five ions (`MS5`) and Multi-species models considering eight ions (`MS8`).

Considering `MI1` models, the simplest description of chloride ingress takes into account its diffusion coupled with a linear chloride binding isotherm (CBI). An analytical law based on the Gauss error

TABLE 2.1 – Numerical strategy of resolution of the equations systems. The index i browses 3 ions: Cl^-, Na^+ and K^+. The index α ranges 5 ions: Cl^-, Na^+, K^+, HO^- and H^+. The index j browses 5 ions: Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+} and SO_4^{2-}. The index β ranges 8 ions: Cl^-, Na^+, K^+, HO^-, H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} and SO_4^{2-}. The index k browses 6 ions: Cl^-, Na^+, K^+, HO^-, Ca^{2+}, and SO_4^{2-}. The explicitly solved unknown variables are underlined.

Models	Equations	Number of equations	Input data	Unknown variables
Mono-ionic (`MI1`)	$\frac{\partial\left(\phi c_{Cl^-}+s_{\mathrm{Cl}}\right)}{\partial t}=-D_{Cl^-}\frac{\partial c_{Cl^-}}{\partial x}$	1	ϕ, D_{Cl^-}	$\underline{c_{Cl^-}}$, s_{Cl}
	$s_{\mathrm{Cl}}=f_{Li}(c_{Cl^-})$ or $s_{\mathrm{Cl}}=s_{\mathrm{Cl}}=f_{Fr}(c_{Cl^-})$ or $s_{\mathrm{Cl}}=f_{La}(c_{Cl^-})$ or $s_{\mathrm{Cl}}=f_{DL}^{\mathrm{Cl}}(c_{Cl^-},c_{HO^-})$	1	Parameter(s) of CBI	
	Total	2	**Total**	2
Multi-species 5 ions (`MS5`)	$\frac{\partial(\phi c_i+s_i)}{\partial t}=-D_i\left[\frac{\partial c_i}{\partial x}+\frac{c_i z_i F}{RT}\frac{\partial \psi}{\partial x}\right]$	3	ϕ, D_{Cl^-}	$\underline{c_{Cl^-}}$, s_{Cl}, $\underline{c_{Na^+}}$, $\underline{c_{K^+}}$, c_{HO^-}, c_{H^+} and $\underline{\psi}$
	$\frac{\partial(F\sum_\alpha z_\alpha J_\alpha)}{\partial x}=0$	1	-	
	${c_{HO^-}}^2+(c_{Na^+}+c_{K^+}-c_{Cl^-})c_{HO^-}+K_e=0$	1	-	
	$c_{HO^-}c_{H^+}=K_e \quad pK_e=14$	1	-	
	$s_{\mathrm{Cl}}=f_{Fr}(c_{Cl^-})$ or $s_{\mathrm{Cl}}=f_{La}(c_{Cl^-})$ or $s_{\mathrm{Cl}}=f_{DL}^{\mathrm{Cl}}(c_{Cl^-},c_{HO^-})$	1	Parameters of CBI	
	Total	7	**Total**	7
Multi-species 8 ions (`MS8`)	$\frac{\partial\left(\phi c_j+s_j\right)}{\partial t}=-D_j\left[\frac{\partial c_j}{\partial x}+\frac{c_j z_j F}{RT}\frac{\partial \psi}{\partial x}\right]$	5	ϕ, D_{Cl^-}	$\underline{c_{Cl^-}}$, s_{Cl}, $\underline{c_{Na^+}}$, s_{Na}, $\underline{c_{K^+}}$, s_{K}, $\underline{c_{SO_4^{2-}}}$, $s_{\mathrm{SO_4^{2-}}}$, $\underline{c_{Mg^{2+}}}$, c_{H^+}, c_{HO^-}, s_{HO}, $c_{Ca^{2+}}$, s_{Ca} and $\underline{\psi}$
	$\frac{\partial(F\sum_\beta z_\beta J_\beta)}{\partial x}=0$	1	-	
	$(c_{Na^+}+c_{K^+}+2c_{Mg^{2+}}-c_{Cl^-}-2c_{SO_4^{2-}}){c_{HO^-}}^2$ $-{c_{HO^-}}^3+K_e c_{HO^-}+K_p=0$	1	-	
	$c_{HO^-}c_{H^+}=K_e \quad pK_e=14$	1	-	
	$(c_{HO^-})^2 c_{Ca^{2+}}=K_p \quad pK_p=5.2$	1	-	
	$s_{\mathrm{k}}=f_{Kari}^{\mathrm{k}}(c_{Cl^-},c_{HO^-},c_{SO_4^{2-}},c_{Na^+},c_{K^+},c_{Ca^{2+}})$	6	Parameter of CBI	
	Total	15	**Total**	15

function solves this configuration of modelling, adding the hypothesis that transfers occur through a semi-infinite medium. For this model named `Erf`, an analytical formula is available:

$$c_{Cl^-} = c^0_{Cl^-} + \left(c^{ext}_{Cl^-} - c^0_{Cl^-}\right)\left(1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{D_{Cl^-}}{\phi+K}t}}\right)\right) \tag{2.1}$$

where $c^0_{Cl^-}$ and $c^{ext}_{Cl^-}$ are the initial and boundary free chloride concentration (mol/m^3), respectively. erf is the Gauss error function. When a non-linear CBI is coupled with a mono-ionic transport model, no analytical solution can be proposed and a numerical resolution of the mass balance equation of chloride ions is required.

In `MS5` models, a more comprehensive approach takes into account other present ions than chloride ions in the interstitial solution. Baroghel-Bouny *et al.* [195] consider five ionic species: chloride, sodium, potassium, hydroxide and hydron ions. Several non-linear isotherms for chloride (*Freundlich*, *Langmuir* and DL isotherms) can be used (see Table 1.1 and Equation 1.9). Mass balance equations for the ions Cl^-, Na^+ and K^+ are considered. HO^- and H^+ concentrations are determined using the electro-neutrality condition and the dissociation equation of water. This means to solve the resolution of a polynomial of degree two in which c_{HO^-} is the unknown variable. The electrical potential ψ is set by using a balance equation of electrical charge.

In `MS8` models, three new ions are added to the five ions previously considered: magnesium, calcium and sulphate ions. The resolution strategy is similar to models `MS5`: the mass balance equations of the ions Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+} and SO_4^{2-} are solved and the Ca^{2+}, HO^- and H^+ concentrations are determined by considering the electro-neutrality condition coupled with the equilibrium of the dissolution-precipitation reaction of `CH` and the dissociation of water. In this case, this implies the resolution of a polynomial of degree three in which the unknown variable is c_{HO^-}.

In the remainder of this thesis, the adopted description for the ion-solid matrix interactions is based on previously proposed theories of physical adsorption onto solid surfaces (mainly onto `C-S-H`). However, the chemical binding of chloride ions cannot be neglected since the amounts of C_3A and C_4AF (see Table 2.3) in the cements used in the present study can be important. In the absence of description suitable for engineers of the chemical binding, no equation consider explicitly this phenomenon. Indeed, as their parameters are generally determined using inverse analysis of measured chloride profiles (total chloride content (tcc) and free chloride content (fcc)), both chemical and physical binding are reflected in the fitted parameters.

For all the models (except model `Erf`), the set of equations (transport and binding) is solved by a finite-element code named *Bil* implemented in C language: `http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick/bil/index.html`. For a synthetic overview, Table 2.2 summarizes the eight physico-chemical models studied in this chapter.

TABLE 2.2 – Synthesis of physico-chemical studied models.

Levels	Models	Species								Adsorption on C-S-H	Buffer role of CH
		Cl^-	Na^+	K^+	HO^-	H^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}		
1	Erf	✓								Linear	
	MI1_Fre	✓								*Freundlich*	
	MI1_Lang	✓								*Langmuir*	
	MI1_DL[a]	✓								DL	
2	MS5_Fre	✓	✓	✓	✓	✓				*Freundlich*	
	MS5_Lang	✓	✓	✓	✓	✓				*Langmuir*	
	MS5_DL	✓	✓	✓	✓	✓				DL	
3	MS8_K_act	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	Kari	✓

[a] For this model, the pH is considered equal to 13.5 in the interstitial solution in order to define the DL isotherm.

2.3 Numerical calibration method and verification of predictions

This section aims to present the strategy used in the benchmark: the calibration procedure by inverse analysis, and the statistical indicators assessing the performance of the fitting and the prediction.

2.3.1 Definition of the adjusted coefficient of determination

The adjusted coefficient of determination R^2_{adj} [19] is used to assess the accuracy of the simulated profiles with experimental data. It is defined as:

$$R^2_{\text{adj}} = \frac{(n-1)R^2-(m-1)}{(n-m)} \quad \text{with} \quad R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(Z_{Cl_i}^{\text{ms}} - Z_{Cl_i}^{\text{pr}}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(Z_{Cl_i}^{\text{ms}}\right)^2} \tag{2.2}$$

where m and n are the number of parameters to be fitted and the number of available experimental data, respectively. $Z_{Cl_i}^{\text{ms}}$ and $Z_{Cl_i}^{\text{pr}}$ represent the amounts of chloride (total content or free concentration) experimentally measured and numerically calculated, respectively.

The coefficient of determination R^2 evaluates the existing difference between the experimental data and the corresponding numerical profile. R^2_{adj} is an extension of R^2 as it considers the numbers of measured data and parameters which have to be fitted. R^2_{adj} takes into account the fact that the use of more parameters can yield a higher R^2 value, but a lower robustness and a lower sensitivity to parameters as well.

R^2_{adj} results can be analyzed as follows. Firstly, if R^2_{adj} is close to 1, it indicates a satisfactory result. Nevertheless, it remains difficult to indicate an *a priori* threshold values for this statistical indicator. That is why practical verifications between experimental and numerical chloride profiles have to be carried out in parallel in order to ensure the relevance of the simulation. Secondly, when one model is considered, the

dispersion of R^2_{adj} values gathered for all studied concretes indicates the repeatability of the methodology. Thus, for each model, the objective is to find a standard deviation of R^2_{adj} closest as possible to 0.

2.3.2 Calibration process and assessment of prediction quality

For the assessment of the effective chloride diffusion coefficient D_{Cl^-} and the CBI parameters (1 or 2), the calibration method is based on a non-linear least squared optimization procedure performed on an experimental tcc profile at a given age. A numerical algorithm based on the downhill simplex method [196] is used in order to find the unknown parameters that minimize the sum of squared errors between experimental data and numerical profile (cf. Figure 2.2). As this algorithm corresponds to an iterative method, different starting points are selected in order to cover the usual range of values for D_{Cl^-} and CBI parameters. The couple (D_{Cl^-}, CBI parameters) giving the best result according to R^2_{adj} is chosen. The quality of the calibration is visually checked by comparing numerical and experimental tcc profiles. The relevance of the fitted parameters and the shape of the CBI are also controlled.

After achieving calibration, chloride ingress models are used to predict tcc profiles at another age than the one used for the fitting and fcc profiles. The statistical tool R^2_{adj} is again used to evaluate the discrepancy between predicted profiles and experimental data.

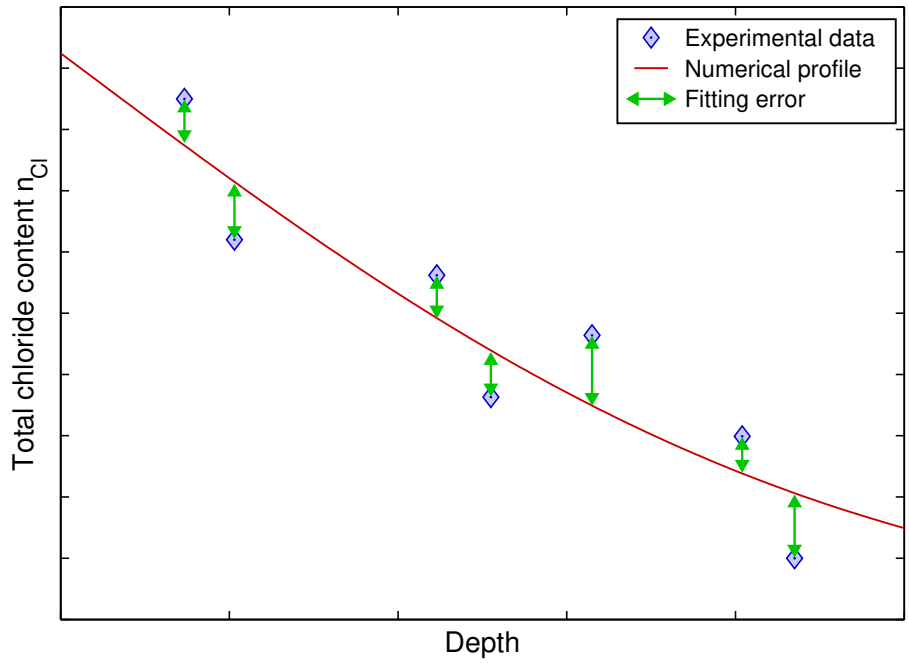


FIGURE 2.2 – Principle of the calibration method: the downhill simplex method [196] is used in order to find the unknown parameters that minimize the sum of squared errors (sum of the distance of the green arrows) between experimental data (blue diamonds) and numerical profile (red line).

2.4 Studied materials

Concretes ranging from low-grade to high-performance materials are studied (see Table 2.3). The studied cementitious materials are classed according to two categories: laboratory (lab.) materials (M25, BO, M30FA, LR59-III, BO-III, C1, Mo1 and Mo2) and *in-situ* materials (M75SF, M120SF and H4). Some materials took part of the French project BHP 2000 [197] (concretes M25, M30FA, M75SF and M120SF). For the preparation of the mixtures, a cement CEM I 52,5 PM ES CP2 (Saint-Vigor, Lafarge) has been used. This set of concretes is completed by five other concretes (BO, BO-III, LR59-III, C1 and H4) [190, 195, 198] and two mortars (Mo1 and Mo2) [199]. For the concretes BO, BO-III and LR59-III, cement CEM I 52,5 HTS (Le Teil, Lafarge) and two different cements CEM III/A have been used respectively. For the two last concretes, the ground granulated blast furnace slag (GGBS) content is 62% (concrete BO-III) or 43% (concrete LR59-III) by mass of binder. The data for the concretes C1, H4, Mo1 and Mo2 are taken from other studies illustrated in the literature [190, 198, 199]. For the concrete C1 and the two mortars, a cement CEM I 52.5 R CP2 (Garonne), a cement CEM I 52,5 PM ES CP2 (Val d'Azergues, Lafarge) and a cement CEM V/A 42,5 PM ES CP1 (Airvault, Calcia) was selected by the PhD students of the laboratory LMDC [190, 199], respectively. Note that concrete H4, made with a sulphate-resistant Portland cement and silica fume, was studied in the European project Chlortest [191].

For the studied materials, the accessible-to-water porosity ϕ is assessed by hydrostatic weighing according to the French Standard NF P18-459 [46, 195]. As discussed before, D_{Cl^-} and CBI parameter(s) are calibrated by numerical inverse analysis of the first available experimental tcc profile (see Table 2.4). These profiles were measured by a potentiometric titration after nitric acid extraction [200], at the ambient temperature (273 K). It is important to note that the number of experimental data available for concrete M120SF on the profiles at 2 and 4 years is insufficient to carry out inverse analysis. For this reason, data for these two ages will be brought together for the calibration. Three types of tcc profiles are used for the calibration depending on either they are obtained in laboratory, or *in-situ* conditions:

- For laboratory (lab.) conditions, concrete specimens are immersed in an alkaline solution with a pH close to 13;
- M75SF and M120SF specimens are placed in a tidal zone in La Rochelle, France (Atlantic Ocean) with a pH close to 8.2 and a salinity equal to 35 g/L (for this salinity, the chloride concentration is equal to 19.84 g/L). The following assumption is made: as M75SF and M120SF are high performance concretes (hpc), they are assumed to remain saturated due to their low porosity rating and thin microstructure [195].
- H4 specimens are immersed in the Baltic Sea at the Träslövsläge station, Sweden. In this condition, chloride concentration is measured equal to 14 g/L [201].

The concentration at each boundary condition (lab. or *in-situ* conditions) are specified in Table 2.4.

The initial ionic compositions of the interstitial solution are also summarized in Table 2.4. The concretes M25, BO and M30FA are presaturated in a 4 g/L solution of $NaOH$ providing a pH similar to that of the real interstitial solution. Furthermore, it is assumed that the fluid used for presaturation is similar to the pore solution within the material. Thus, the potential leaching of the concrete samples (*e.g.* release of potassium and calcium) is neglected. For concretes BO-III and LR59-III, the initial concentrations of ions are supposed to be similar and equal to the values proposed by Wang [21] for the concrete BO-III. For concretes C1, Mo1, Mo2 and H4, the initial composition of the pore solution is determined thanks to data of extraction of the interstitial solution [190, 198, 199]. For *in-situ* concretes (M75SF and M120SF), the composition of the pore solution is considered similar to the one of a high performance cement paste studied by Baroghel-Bouny [74] with a similar mix design (presence of silica fumes). For all the materials, values of the sulphate concentrations for ordinary and high performance (including silica fume) cement pastes obtained by Codina [202] are chosen. Because of a lack of available data, initial magnesium concentration is assumed to be equal to zero.

TABLE 2.3 – Mix-composition, average 28-day cylinder compressive strength and average porosity accessible to water of the studied concretes [190, 191, 195, 199].

Concretes // Mortars	**Laboratory**								***In-situ***		
	Ifsttar					**LMDC**					
	M25	**BO**	**M30FA**	**LR59-III**	**BO-III**	**C1**	**Mo1**	**Mo2**	**M75SF**	**M120SF**	**H4**
Gravel (G) content (kg/m^3)	1007	1192	986	980	1036	825	-	-	1044	991	842.5
(min/max grain size (mm))	(5/20)	(4/20)	(4/20)	(4/20)	(6.3/20)	(3/8)	-	-	(5/20)	(5/20)	(8/16)
Sand (S) content (kg/m^3)	899	744	879	890	715	695	1365	1253	877	820	842.5
(min/max grain size (mm))	(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/4)	(0/4)	(0/4)	(0/4)	(0/4)	(0/5)	(0/5)	(0/8)
Cement (C) content (kg/m^3)	230	353	223	385[a]	342[a]	560	618	682[b]	360	470	399
Fly ash (FA) content (kg/m^3)	0	0	95	0	0	0	0	0	0	0	0
Silica fume (SF) content (kg/m^3)	0	0	0	0	0	0	0	0	22	57	21
Water (W) content (kg/m^3)	193	172	166	159	186	224	264	367	136	124	168
Super-plasticizers (SP) content (kg/m^3)	0	0	1.1	0	0	1.14	7.72	10.22	12	15.6	3.4
Retarder (R) content (kg/m^3)	0	0	1.4	0	0	0	0	0	2.5	3.3	0
C_3A content (% by mass of clinker)	2.5	4.3	2.5	9.9	7.4	6	10	2.8	2.5	2.5	1.3
C_4AF content (% by mass of clinker)	14	6.9	14	10.5	10.0	8.5	9.6	12.2	14	14	14.3
Water-to-cement ratio (W/C) (-)	0.84	0.49	0.74	0.41	0.54	0.40	0.43	0.39	0.38	0.26	0.42
Water-to-binder ratio (W/B) (-)	0.84	0.49	0.52	0.41	0.54	0.40	0.43	0.39	0.36	0.23	0.40
SCM[c]-to-binder ratio (SCM/B) (-)	0	0	0.30	0.43	0.62	0	0	0.44	0.06	0.11	0.05
Gravel-to-sand ratio (G/S) (-)	1.1	1.6	1.1	1.1	1.4	1.5	-	-	1.2	1.2	2.0
Average 28-day cylinder compressive strength (MPa))	22.2	58.6	48.5	75.5	38.5	49.5	76.1	70.7	85.5	127.5	63
Average accessible-to-water porosity ϕ (-) (age[d])	0.159 (90 d)	0.124 (90 d)	0.137 (90 d)	0.120 (4 m)	0.152 (2 y)	0.159 (28 d)	0.192 (1 y)	0.220 (1 y)	0.084 (45 d)	0.074 (45 d)	0.1169 (217 d)

[a] Two different cements CEM III/A have been used for the concretes LR59-III and BO-III. The ground granulated blast furnace slag (GGBS) content is 62% (concrete BO-III) or 43% (concrete LR59-III) by mass of binder.

[b] The cement is composed of 55% of clinker, 22% of fly ash and 22% of ground-granulated blast-furnace slag.

[c] SCM means supplementary cementitious materials.

[d] For the water porosity experiments, the specimens were cured in water during the time specified in brackets.

TABLE 2.4 – Chloride profiles available for each concrete. Tcc profiles used for the inverse analysis are highlighted. Initial and boundary conditions of the chloride diffusion tests are also detailed [190, 195, 199].

Concretes			**Laboratory**					
			Ifsttar					**LMDC**
			M25	**BO**	**M30FA**	**LR59-III**	**BO-III**	**C1**
Tcc profiles used for the inverse analysis [a]			90 d	84 d	90 d	90 d	90 d	180 d
Other tcc profiles available [a]			150 d	210 d	-	-	208 d	-
Fcc profiles available [a]			90 & 150 d	84 & 210 d	90 d	-	90 d	-
Tcc profile tests	Initial concentration (mol/m^3)	Cl^-	0	0	0	49.5	49.5	1
		K^+	0	0	0	53.6	53.6	156
		Na^+	100	100	100	34.3	34.3	23
		SO_4^{2-}	0	0	0	1	1	$\simeq 1^b$
		Mg^{2+}	0	0	0	0	0	$\simeq 0^c$
	Boundary condition		Immersion in 30 g/L $NaCl$ + 4 g/L $NaOH$					Immersion in 33 g/L $NaCl$

Mortars // Concretes			**Laboratory**		***In-situ***		
			LMDC				
			Mo1	**Mo2**	**M75SF**	**M120SF**	**H4**
Tcc profiles used for the inverse analysis [a]			6 m	4 m	2 y	2-4 y	1.047 y
Other tcc profiles available [a]			-	6 m	4 & 10 y	10 y	2.027 & 5 y
Fcc profiles available [a]			-	-	-	-	-
Tcc profile tests	Initial concentration (mol/m^3)	Cl^-	0.5	2	0	0	0
		K^+	272	362	170	170	255
		Na^+	100	94	170	170	34
		SO_4^{2-}	1^b	4^b	4^b	1^b	1^b
		Mg^{2+}	0^c	0^c	0^c	0^c	0^c
	Boundary condition		Immersion in 30 g/L $NaCl$ + 2 g/L $Ca(OH)_2$		Tidal zone (La Rochelle) (seawater[a])		Immersion (Träslövsläge) (seawater[c])

[a] d, m and y mean days, months and years, respectively.

[b] In seawater (typical salinity equal to 35 g/L), the concentrations of Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+} and Ca^{2+} ions are equal to 19.7 g/L, 11.1 g/L, 0.41 g/L, 1.31 g/L and 0.42 g/L, respectively.

[c] Tang and Andersen [201] have achieved a seawater withdrawal and measured out a chloride ions concentration equal to 14 g/L. According to the experimental Dittmar's law, the relative proportions of the major chemical constituents of seawater are constant throughout all the oceans. Thus, the concentrations of Na^+, K^+, Mg^{2+} and Ca^{2+} ions are equal to 7.9 g/L, 0.29 g/L, 0.93 g/L and 0.30 g/L, respectively.

2.5 Calibration results

2.5.1 Assessment of the effective chloride diffusion coefficient and the parameters of the chloride binding isotherm

Calibrated values of the effective chloride diffusion coefficient (D_{Cl^-}) are compared to experimental measurements of non-steady-state (NSS) [203] and steady-state (SS) [204, 205] migration tests (see Figure 2.3), previously performed and available in the literature [190, 195, 198, 199]. Baroghel-Bouny *et al.* [1] have validated experimentally the equivalence of the effective chloride diffusion coefficients deduced from a NSS migration test and measured by a SS migration test. Indeed, for a large range of cementitious materials, the observed discrepancy of D_{Cl^-} values between these two experimental methods is limited.

For the different studied models, D_{Cl^-} values adjusted by inverse analysis are globally of the same order of magnitude. Thus, the calibration of this transport property seems slightly impacted neither by the choice of binding description (kind of chloride binding isotherm (CBI), taking into account or not competitive binding between ions) or by the choice of transport equations (mono-ionic diffusion or multi-ionic diffusion). In addition, the dispersion observed for the `MI1` and `MS5` models with the three studied CBI descriptions is limited (with the exception of concrete M120SF) confirming this observation. On the whole, experimental assessments of D_{Cl^-} and results of calibration are in good agreement. Nonetheless, it can be noted that the best agreement is found between SS migration test and the numerical inverse analysis methodology presented here.

Numerical values for concrete M120SF are higher than the value deduced from the NSS migration test (one order of magnitude). This could indicate that the studied chloride ingress models within saturated cementitious materials cannot be extended to a high performance concrete located in a tidal zone. Moreover, this discrepancy between the experimental result and the numerical assessment could also be explained by the lack of experimental data at each exposure time, which imposes to consider two tcc profiles for the calibration of D_{Cl^-} and CBI parameter(s).

A ranking of the studied concretes on the basis of the effective chloride diffusion coefficient can be proposed (by decreasing value of D_{Cl^-}): (*i*) M25, (*ii*) BO and H4, (*iii*) M30FA and C1, (*iv*) M75SF, LR59-III and BO-III, (*v*) M120SF. Concerning the two mortars, Mo1 has a higher effective chloride diffusion coefficient than Mo2. As excepted [42], the incorporation of silica fume, fly ash and ground granulated blast furnace, induces a significant decrease in the effective chloride diffusion coefficient.

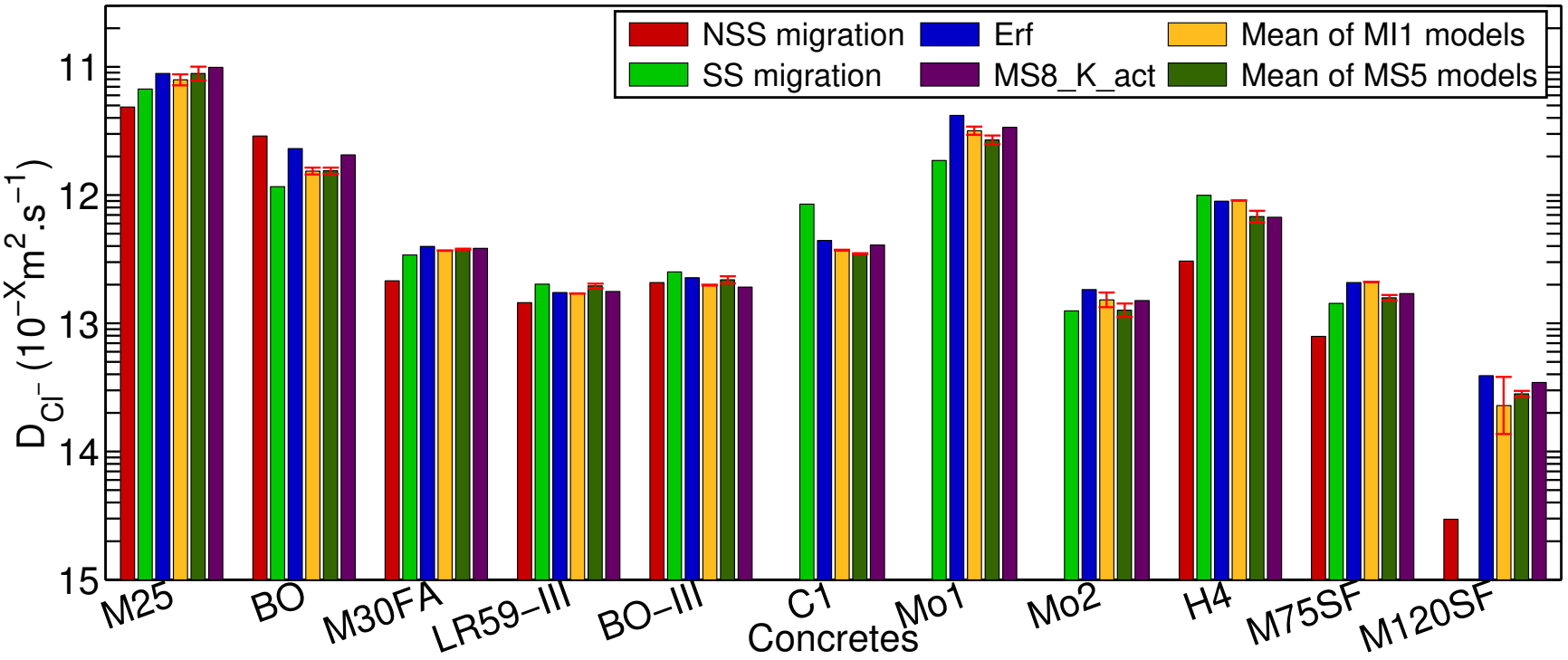


FIGURE 2.3 – Effective chloride diffusion coefficients D_{Cl^-} obtained from non-steady state (NSS) [203] and steady state (SS) migration tests, and from inverse analysis for the eight studied materials. SS migration test are realized according to the norm [204], except for concretes C1, Mo1, Mo2 and H4 (LMDC test [205]). For models `MI1` and `MS5`, a mean value corresponding to the three kinds of CBI (*Freundlich*, *Langmuir* and DL) is considered (the standard deviation is indicated using error bars).

The calibrated values of CBI parameters are provided in Table 2.5. Some results are underlined since an ineffective calibration is suspected. As example, in the case of the calibration of the *Freundlich* isotherm, the parameter γ must be under 1 in order to avoid a convex function which is not realistic. The calibration seems to be ineffective only for the concretes M25, M75SF, M120SF. In case of concretes M75SF and M120SF, the unsatisfactory fitting results could be explained by the limited number of available experimental data. Moreover, the previously adopted hypothesis (full saturation of M75SF and M120SF) could be not relevant since, in those cases, the selected models do not describe all the significant transport phenomena and the calibration of CBI parameter(s) becomes impossible. For concrete M25, the non-converging calibration is unexpected. These results will be investigated more in details in the Section 2.6.3.

When considering concrete H4, the result of the calibration points out that the relevant CBI is a linear function. Indeed, when applying *Freundlich* or *Langmuir* isotherms, the calibration results converge to a linear shape since the γ (*Freundlich*) and β (*Langmuir*) parameters tend towards 1 and 0, respectively. Saillio [153] observed also linear CBIs for various concretes (OPC, concretes incorporating metakaolins, fly ash and ground-granulated blast-furnace slag) cured with water more than one year. According to his

TABLE 2.5 – CBIs parameters determined using an inverse analysis method on the tcc profile defined in Table 2.4. The underlined results have to be treated with caution because a non-converging calibration is suspected.

Models			Erf	MI1_Fre		MI1_Lang		MI1_DL	
CBI Parameters			K	μ	γ	α	β	α'	β'
Concretes // Mortars	**Laboratory**	**M25**	0.021	11.36	$1.3.10^{-8}$	28.29	2.51	6.761	$2.59.10^{-7}$
		BO	0.116	17.38	0.189	0.683	0.011	216.27	3.330
		M30FA	0.146	0.894	0.688	0.403	$5.0.10^{-3}$	76.48	0.606
		LR59-III	0.106	0.113	0.937	0.117	$2.5.10^{-4}$	36.86	0.078
		BO-III	0.231	0.419	0.897	0.293	$7.1.10^{-4}$	92.48	0.226
		C1	0.126	2.718	0.508	0.665	$9.0.10^{-3}$	210.18	2.868
		Mo1	0.442	20.80	0.368	1.388	$5.0.10^{-3}$	438.75	1.563
		Mo2	0.335	25.16	0.300	0.674	$2.0.10^{-3}$	213.08	0.680
	In-situ	**M75SF**	0.422	0.424	1.000	0.500	$4.3.10^{-4}$	134.00	$4.3.10^{-8}$
		M120SF	0.259	9.449	0.542	2.532	0.013	82.68	$8.3.10^{-7}$
		H4	0.993	0.999	1.000	0.999	$1.3.10^{-12}$	315.77	$1.5.10^{-9}$

Models			MS5_Fre		MS5_Lang		MS5_DL		MS8_K_act
CBI Parameters			μ	γ	α	β	α'	β'	C_{ads}
Concretes // Mortars	**Laboratory**	**M25**	11.86	$6.8.10^{-8}$	99.22	3.55	2.21	$8.5.10^{-8}$	19.54
		BO	16.06	0.203	0.678	0.010	130.98	2.194	106.82
		M30FA	0.826	0.717	0.236	$1.8.10^{-3}$	41.78	0.471	116.43
		LR59-III	0.163	0.927	0.123	$4.3.10^{-4}$	7.11	$6.7.10^{-10}$	211.85
		BO-III	0.461	0.880	0.302	$8.3.10^{-4}$	16.29	$4.4.10^{-10}$	477.17
		C1	2.677	0.510	0.605	$8.1.10^{-3}$	106.31	1.745	257.89
		Mo1	16.36	0.404	1.129	$3.7.10^{-3}$	340.21	1.660	613.13
		Mo2	11.25	0.430	0.549	$1.5.10^{-3}$	186.71	1.104	1063.68
	In-situ	**M75SF**	0.403	1.000	0.409	$3.3.10^{-5}$	46.82	0.273	786.58
		M120SF	0.237	1.000	0.248	$1.5.10^{-5}$	4.884	0.044	440.87
		H4	0.9415	1.000	0.941	$6.7.10^{-11}$	56.85	0.1916	1447.02

research work, in the range of free chloride concentration (fcc) between 0 and 14 g/L, all the sites of the solid matrix on which chloride ions can be adsorbed, are not saturated. Consequently, the maximum bound chloride content cannot be reached and it is not easy to detect the non-linear feature of the CBI without observed this peculiar value.

As previously mentioned in the literature [46], the parameters γ, β and β' of the *Freundlich*, *Langmuir* and DL isotherms, respectively, should be intrinsic. This is clear at least for parameters β and β', since they correspond to a ratio of equilibrium constants characterizing the binding mechanism. However, whatever the considered parameter (γ, β or β'), a large dispersion is observed here. This illustrates that the inverse problem is likely to be under-determined and that there is more than one solution for the triplet (D_{Cl^-} + two CBI parameters). This problem can be overcome by linking the two CBI parameters using Equation 1.5 at the sample surface [46]. For example, in case of the *Freundlich* isotherm, the parameter μ can be expressed as a function of the other parameter γ :

$$\mu = \frac{n_{\mathrm{Cl}}(x=0) - \phi c_{Cl^-}^{ext}}{{c_{Cl^-}^{ext}}^{\gamma}} \tag{2.3}$$

where $c_{Cl^-}^{ext}$ is the chloride concentration of the solution wherein the concrete specimen is immersed and $n_{\mathrm{Cl}}(x=0)$ is the total chloride content at the surface of the specimen, that can be obtained by extrapolation of a tcc profile.

Let us consider the other parameters, μ, α and α' of the *Freundlich*, *Langmuir* and DL isotherms, respectively. Due to the high dispersion of γ, β and β', no clear ranking of concretes according to their binding capacity can be determined. However, the calibration of only one unknown variable for the CBI is the most robust. The parameters K and C_{ads} can be correlated to the binder capacity to bind physically and chemically ions. Thus, a ranking of the studied concretes (except H4) on the basis of the capacity to bind chloride ions can be proposed (by increasing order): (*i*) M25, (*ii*) BO, LR59-III, C1 and M30FA, (*iii*) BO-III and M120SF and (*iv*) M75SF. Concrete H4 is excluded of this ranking since the assessed capacity of chloride binding seems to be unrealistic. Concerning the two mortars, Mo1 has a higher capacity to bind chloride ions than Mo2.

Fixing the material, the comparison of models using the same kind of CBI (`MI1_Fre` / `MS5_Fre` or `MI1_Lang` / `MS5_Lang` or `MI1_DL` / `MS5_DL`), but different approaches for transport modelling indicates similar values for each parameter of the CBIs (except the ineffective calibration). Thus, the description of ion transport (mono-ionic diffusion or multi-ionic diffusion) seems to weakly influence the calibration of the CBI parameters.

2.5.2 Evaluation of the calibration process

The accuracy of the calibration is evaluated using the indicator R^2_{adj} (see Figure 2.4). For the laboratory results, only the mean values of Ifsttar (concretes M25, BO, M30FA, BO-III and LR59-III) and LMDC materials (materials C1, Mo1 and Mo2) is illustrated. The error bars represent the standard deviations. Concretes M75SF and M120SF are drawn separately because of the high dispersion of the

results. Excluding the cases of concretes M120SF, BO-III, LR59-III and H4 (for the three last concretes only for the model `MS5_DL`), R^2_{adj} values are higher than 0.98 and the dispersion of R^2_{adj} remains limited ($\sigma(R^2_{adj}) < 6\times10^{-3}$). All models provide satisfactory fitting results except the materials previously indicated. For concrete H4, R^2_{adj} values are different depending on the considered model: (i) for the mono-ionic models (Erf and MI1), they are close to 0.9875, (ii) for the models `MS5_Fre`, `MS5_Lang` and `MS8_K_act`, they are close to 0.98, (iii) for the model `MS5_DL`, it is equal to 0.967. Calibration results for the concrete BO-III and LR59-III, using the model `MS5_DL` are clearly lower than results of the other Ifsttar materials: R^2_{adj} values are higher than 0.99 for M25, BO and M30FA whereas they are close to 0.97 for the two CEM III/A concretes. In theses disputed cases, a visual check on tcc profiles is needed to ensure the success of the calibration. Models `MI1_Lang`, `MI1_DL` provide slightly better fitting results than other models.

Illustrations of fitting results in term of tcc profiles are represented in Figures 2.5 and 2.6 for all the studied materials. For each concrete, the experimental tcc profile corresponding to the first time of exposure is used to fit the CBI parameter(s) and D_{Cl^-} (except for M120SF, profiles at 2 and 4 years are used). Then tcc profiles at various following exposure times are predicted. To make the display clearer, only the models `Erf`, `MI1_DL`, `MS5_DL` and `MS8_K_act` are plotted. The calibration process is qualitatively conclusive for all concretes (even the concretes M120SF, H4, LR59-III and BO-III) since the discrepancy between experimental data and numerical profiles remains limited. The combined use of the statistical indicator R^2_{adj} and the visual check ensures the success of calibration.

2.6 Prediction results

2.6.1 Prediction of total chloride content profiles

Once the chloride ingress models are calibrated, it is possible to predict at any age total chloride content (tcc) and free chloride concentration (fcc) profiles. The statistical indicator R^2_{adj} is again used in order to assess the accuracy of the predicted numerical tcc profiles according to the available experimental data at the different ages specified in Table 2.5. As previously, for the laboratory results, only the mean values of Ifsttar and LMDC materials is illustrated and the error bars correspond to the standard deviations. As excepted, R^2_{adj} values (see Figure 2.7) are lower than those corresponding to the calibration procedure.

Results significantly different are obtained for the concretes immersed in an artificial saline solution and *in-situ* concretes (located in a tidal zone or immersed in seawater). Indeed, a large dispersion in the results is observed for concretes M75SF and M120SF ($0.35 < R^2_{adj} < 0.95$). This feature implies that the tcc profiles prediction is not conclusive in that case. There are two possible explanations.

Firstly, the thickness affected by the wetting and drying cycles (the so-called convection zone) is not negligible. Even if the convection zone is thin, chloride ingress is significantly modified in comparison to the saturated case. From a practical point of view, this problem can be overcome by modifying the boundary conditions and increasing the chloride content at the specimen surface [15]. Consequently,

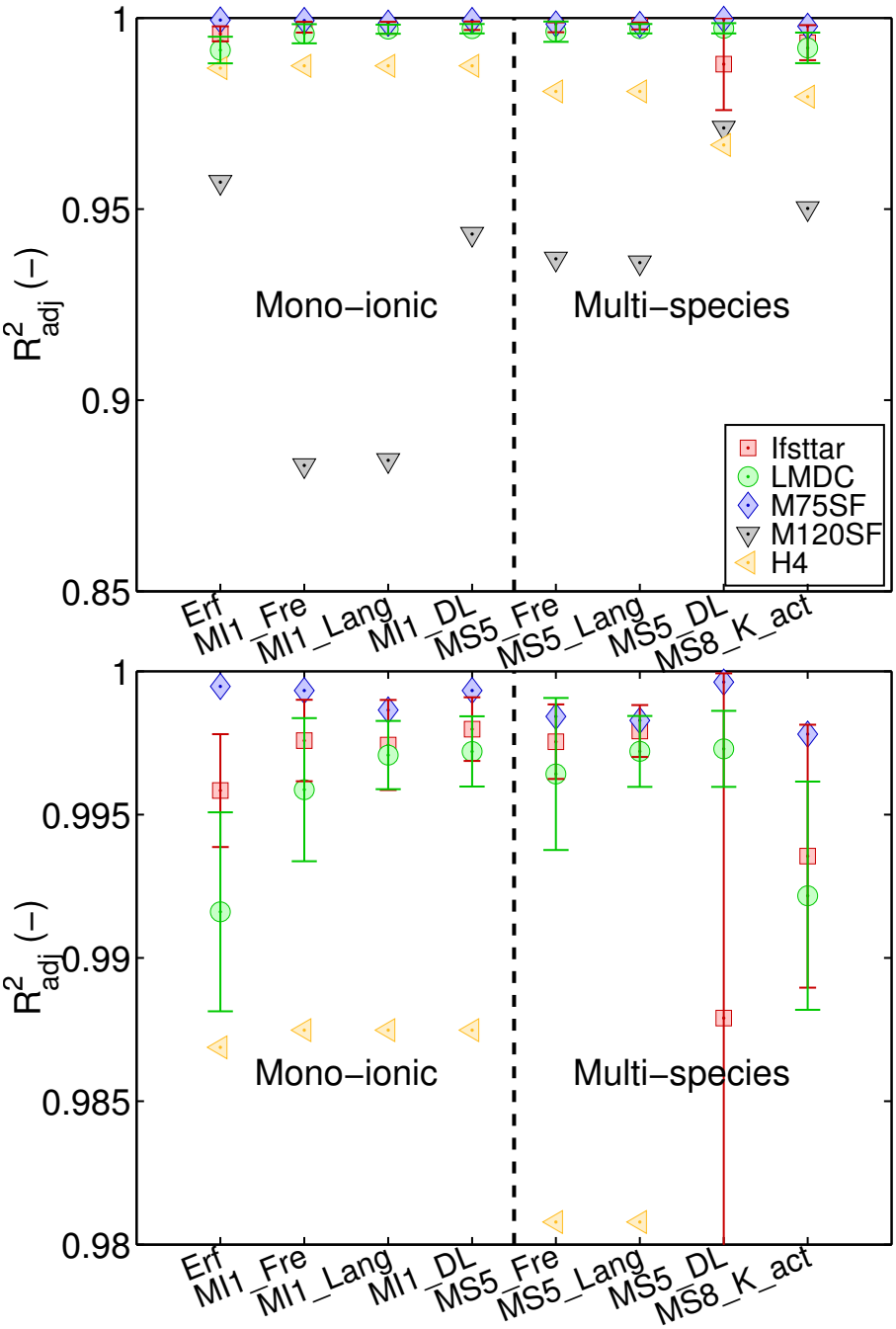


FIGURE 2.4 – Comparison on the basis of R^2_{adj} of the calibration results for each studied model. The second Figure illustrates a focus for the best results, *i.e.* R^2_{adj} values between 0.98 and 1.

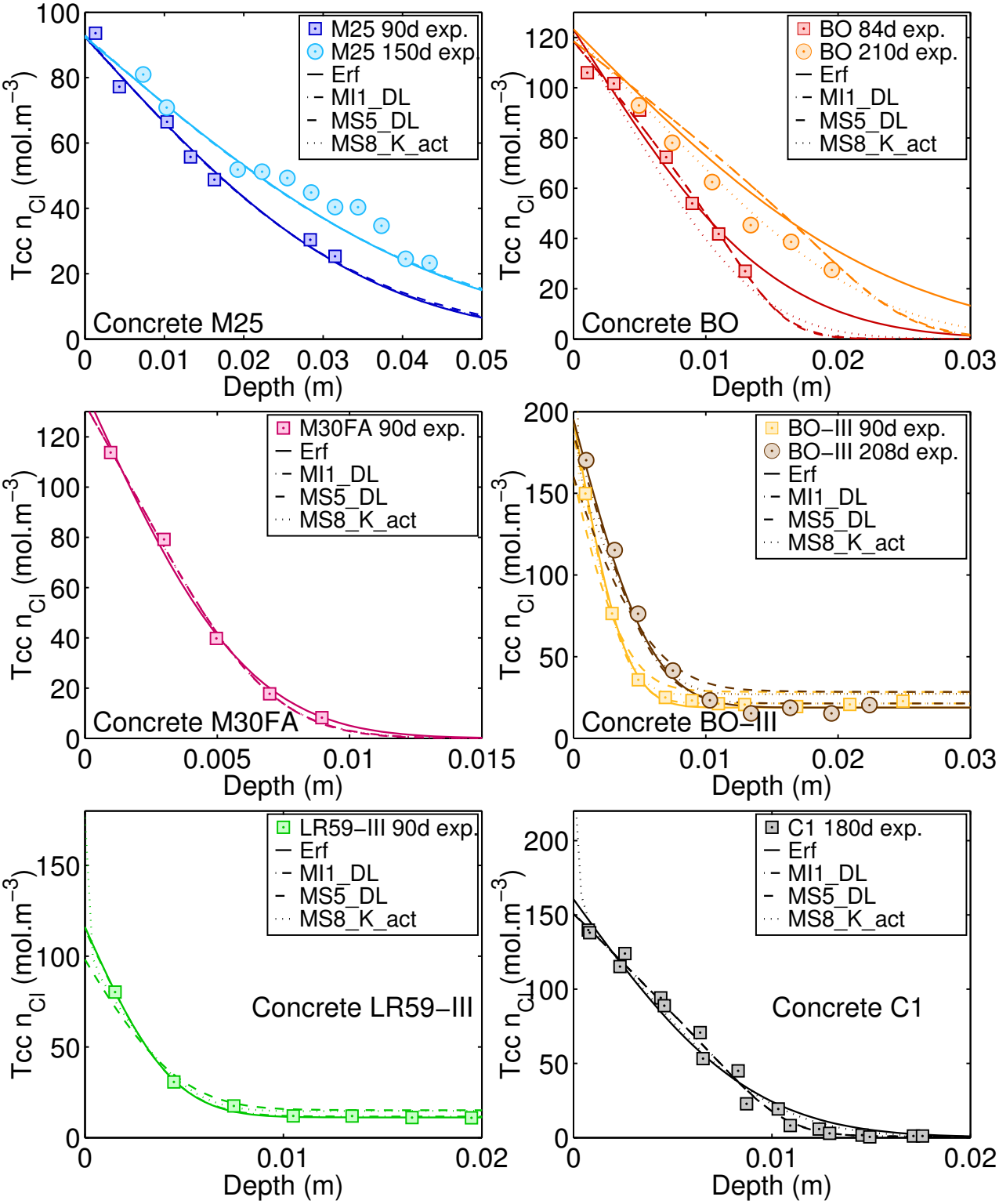


FIGURE 2.5 – Fitted and predicted total chloride content (tcc) profiles for concretes (from top to bottom, from left to right): M25, BO, M30FA, BO-III, LR59-III and C1.

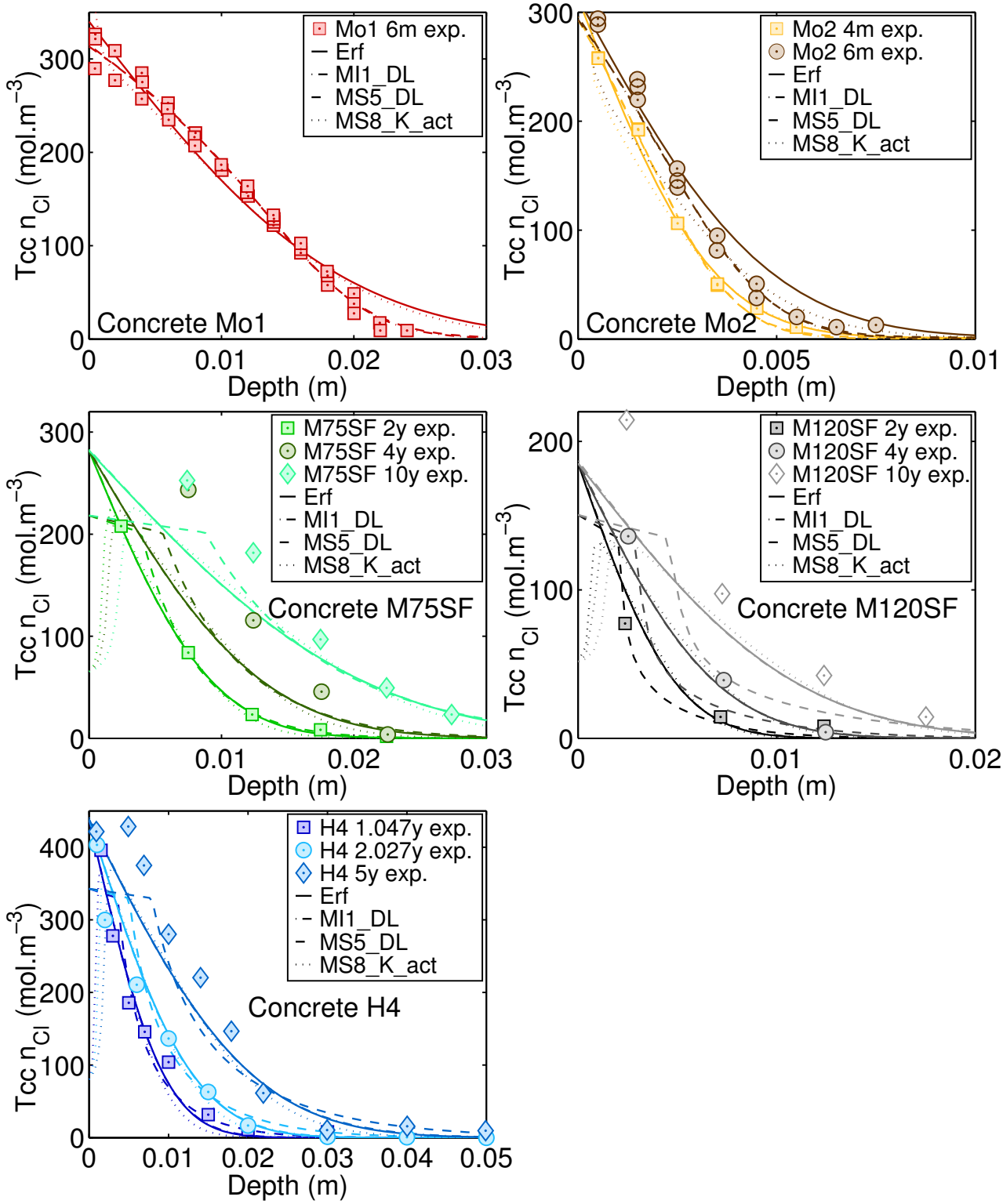


FIGURE 2.6 – Fitted and predicted total chloride content (tcc) profiles for concretes (from top to bottom, from left to right): mortars Mo1, Mo2, concretes M75SF, M120SF and H4.

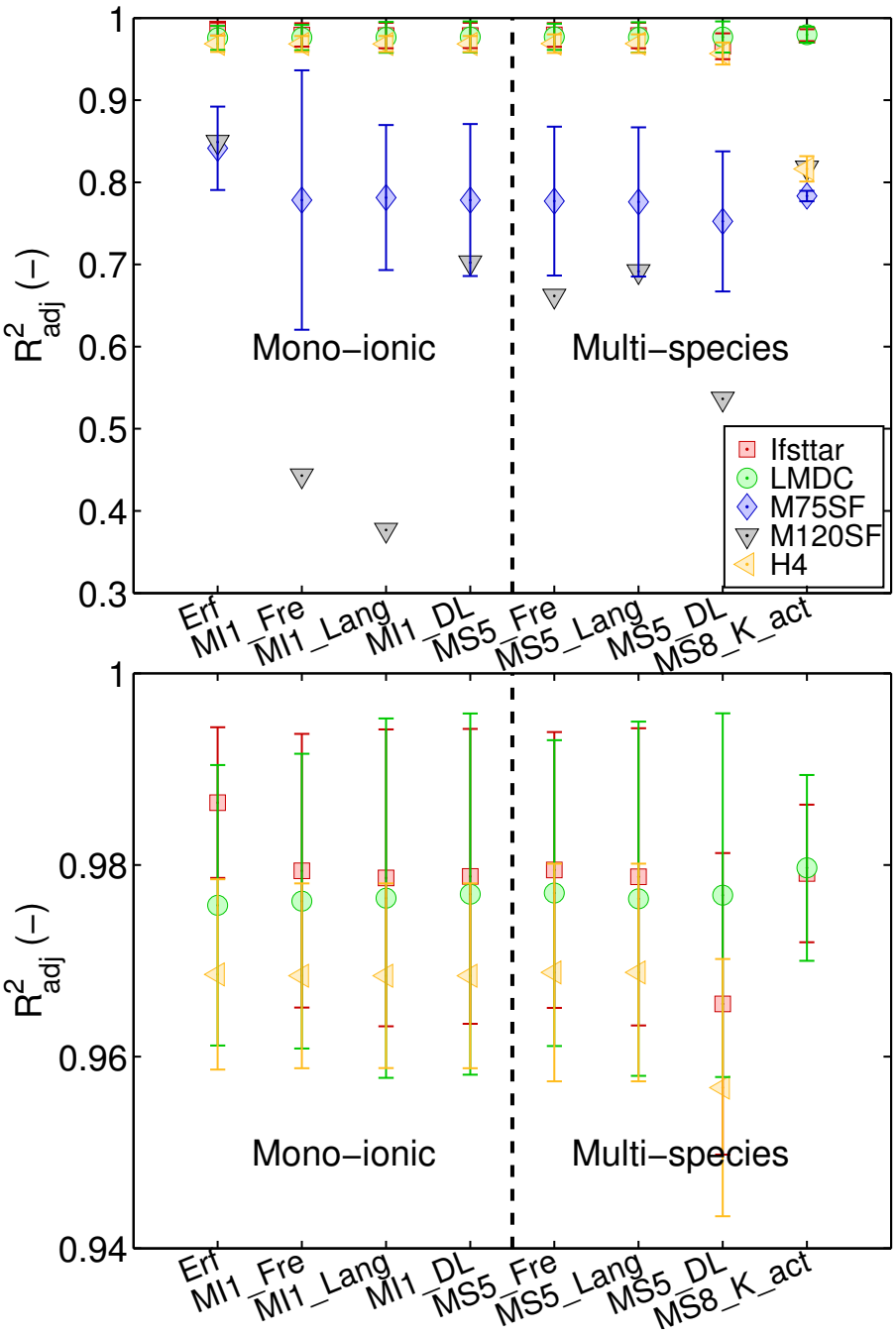


FIGURE 2.7 – Comparison results of prediction of tcc profiles at other exposure times than the times used for the fitting for each studied model. The second Figure focuses on the best results (R^2_{adj} values between 0.92 and 1).

chloride ingress models in which moisture transport is neglected, are not relevant, except if it is assumed that the boundary chloride content is increased.

Secondly, an improved description of the involved dissolution-precipitation reactions is necessary. Indeed, for a specimen on contact with a saline solution, precipitations of various solid compounds (calcium, sodium or magnesium carbonates, *etc.*) can occur. In particular, carbonation has occurred in the first millimetres, leading to a lower binding capacity [206]. Such effect is not considered in the models.

Note that for the concrete H4, the predictions of the model `MS8_K_act` are not satisfactory ($R^2_{\text{adj}} \simeq 0.82$). Moreover, in case of model `MS5_DL`, mean R^2_{adj} value is close to 0.96. A visual check using Figures 2.5 and 2.6 is necessary to ensure the success of calibration. By their definition, these two models are not relevant to describe a linear feature. Indeed, considering a linear CBI in case of concrete H4, the model calibration is successful and then, the prediction of chloride ingress is compatible with experimental data. Model `MS8_K_act` describes a competitive adsorption of ions onto the solid matrix. Model `MS5_DL` takes into account the pH impact on chloride ion binding: the higher is the pH value, more the hydroxide ions compete with the chloride ions for the adsorption on the solid matrix. Thus, the difference in pH between seawater and interstitial solution implies a non-linear CBI. As the concrete H4 specimens are immersed in seawater (*i.e.* pH < 13 and several ions are present), the numerical CBIs calculated by these two models have a non-linear shape.

Dealing with concretes immersed in an artificial saline solution and excluding the models `MS5_DL` and `MS8_K_act`, R^2_{adj} results are quite similar (mean $R^2_{\text{adj}} \simeq 0.975$ and $\sigma(R^2_{\text{adj}}) \simeq 0.015$). For the concretes tested under laboratory conditions, the model `MS8_K_act` provides slightly better prediction (mean $R^2_{\text{adj}} \simeq 0.98$ and $\sigma(R^2_{\text{adj}}) \simeq 0.010$).

These results are confirmed by checking in Figures 2.5 and 2.6 the shape of predicted tcc profiles for all the studied concretes. The prediction is conclusive for concretes M25, BO, BO-III and mortar Mo2, unlike M75SF, M120SF and H4. Indeed, in Figure 2.6, for the concretes M75SF and M120SF, the studied models underestimate the total chloride content in the vicinity of the specimen surface. This could illustrate the fact that the selected models do not take into account the consequences of wetting-drying cycles on the distribution of chloride ions [207, 208]. In Figure 2.6, in case of the concrete H4, the prediction of the total chloride content (tcc) at 2 and 5 years seems qualitatively in agreement with the experimental data, excluding the models `MS5_DL` and `MS8_K_act`. As previously detailed in this section, these last two models cannot describe the linear shape of the CBI since the difference between experimental data and numerical predictions for the first millimetres of material from the specimen surface is important.

2.6.2 Prediction of free chloride concentration profiles

The prediction of free chloride concentration (fcc) profiles is as necessary as that of total chloride content (tcc) profiles since this information can be crucial to couple the chloride ingress models with models describing the propagation of corrosion. Only fcc profiles of laboratory materials (M25, BO and M30FA) are compared here to numerical predictions (see Table 2.5).

The indicator R^2_{adj} related to the prediction of fcc profiles is shown in Figure 2.8 (top). Results for concrete M25 are not satisfactory since $R^2_{adj} < 0.95$ and the dispersion is high. This could be explained by the characteristics of concrete M25 which has a so low durability (W/C = 0.84) that it is difficult to reach enough stability during the placing of the fresh material. Thus, the homogeneity in term of microstructure properties is low, *e.g.* between the specimen used for the calibration at a given time and the one for the determination of a fcc profile at another time. On the contrary, the prediction for concrete M30FA is satisfactory for all types of model ($R^2_{adj} > 0.985$). For concrete BO, the predictions obtained with models `MI1_Lang`, `MI1_DL`, `MS5_Lang`, `MS5_DL` and `MS8_K_act` are satisfactory ($R^2_{adj} \simeq 0.974$) whereas those obtained with other models are lower ($R^2_{adj} < 0.94$). In case of concrete BO-III, the predictions obtained with all models are satisfactory ($R^2_{adj} > 0.974$), except that obtained with the model `MS5_DL` ($R^2_{adj} \simeq 0.884$). A better understanding of this result will be provided in the following Section 2.6.3, considering the CBI predicted by the model.

Comparisons between experimental data and predictions performed for concretes M25, BO, M30FA and BO-III by the above models are provided in Figure 2.8 (bottom). The previous observations about the prediction performances in term of R^2_{adj} are confirmed. No model predicts with enough accuracy fcc profiles for concrete M25, whereas the prediction for the three other materials seems compelling. Note that model `Erf` provides a faster kinetics of chloride ingress than other models and experimental profiles (see in particular concrete BO). Qualitatively, it is confirmed that predictions performed with a non-linear CBI description are the closest to the reality.

2.6.3 Shapes of the numerical chloride binding isotherms

Different examples of numerical chloride binding isotherms (CBIs) (concretes M25, BO, BO-III and M75SF) are illustrated in Figures 2.9 and 2.10. These isotherms are plotted combining predicted total chloride content (tcc) and free chloride concentration (fcc) values at any depth and at a given age. Available experimental data are also reported in Figures 2.9 and 2.10 for concretes M25 (90 and 150 days), BO (90 days) and BO-III (90 days). They are obtained by the so-called *profile method* which requires both total chloride content (tcc) and free chloride concentration (fcc) data at the same age [46]. The discrepancy observed between numerical CBIs and experimental data has two origins: the error on the fcc (x-axis) and the error on the tcc (y-axis).

Dealing with concrete M25 (see Figure 2.9 (top)), none of the proposed descriptions is actually conclusive since a large discrepancy exists between experimental data and numerical CBIs. An explanation has been already pointed out in section 2.6.2 regarding the high level of heterogeneity of this peculiar concrete which is reflected in experimental profiles, and thus in experimental CBI. The studied models are more or less too sensitive to the dispersion of these profiles: two-parameter CBI (with a higher degree of freedom than the one-parameter CBI) are closer to the experimental data. Three shapes of numerical CBI are observed. Whatever is the transport description (mono-ionic diffusion or multi-ionic diffusion), the *Freundlich* and *Langmuir* isotherms tend towards a constant function whereas the DL description is almost linear. Only the competitive adsorption description seems to present a relatively realistic shape.

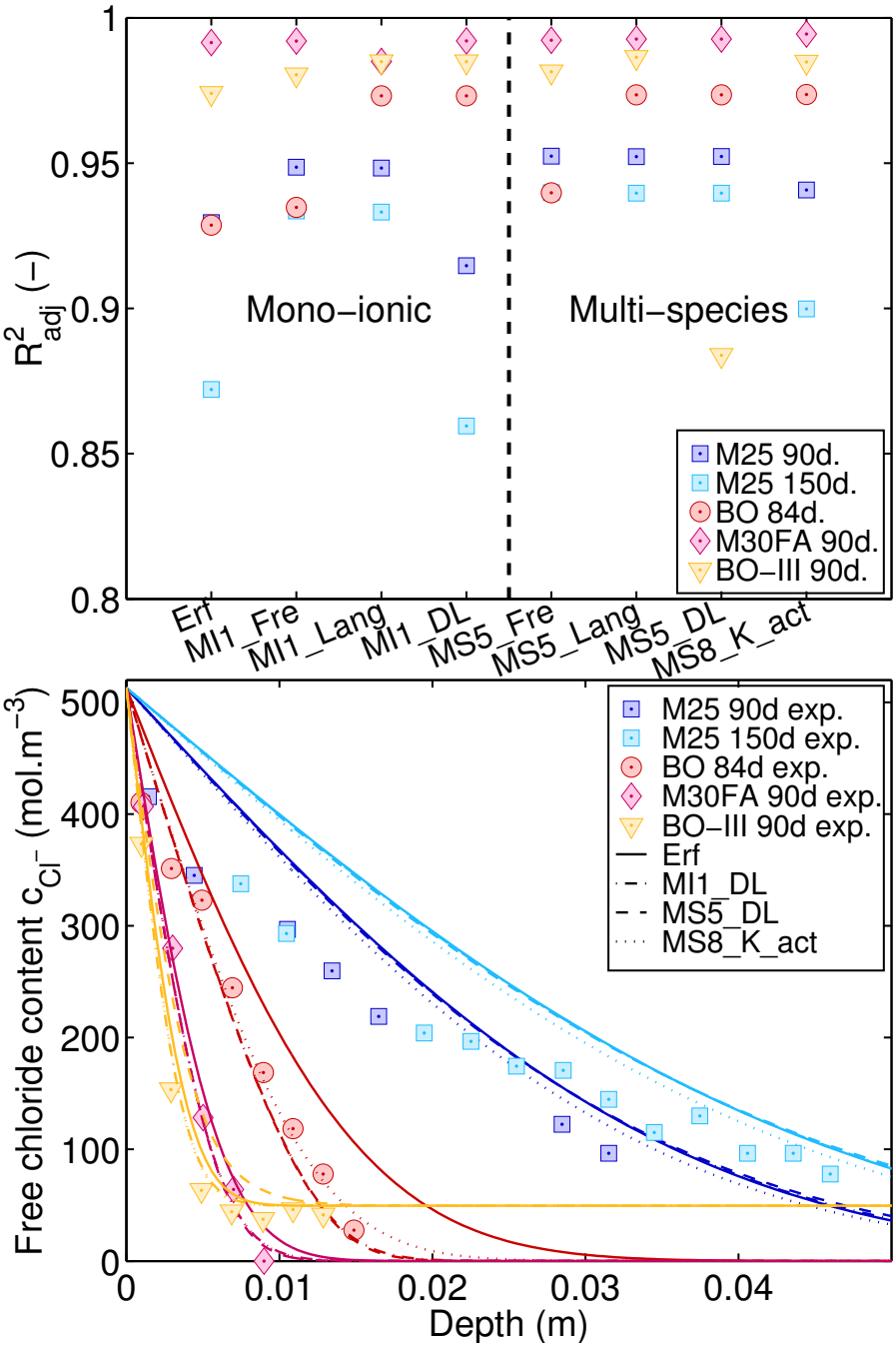


FIGURE 2.8 – (top): Comparison results of predicting free chloride concentration (fcc) profiles using the adjusted coefficient of determination (R^2_{adj}). (bottom): Predicted fcc profiles for concretes M25, BO, M30FA and BO-III using fitted values for the effective chloride diffusion coefficient and parameters of chloride binding isotherms presented in Table 2.5.

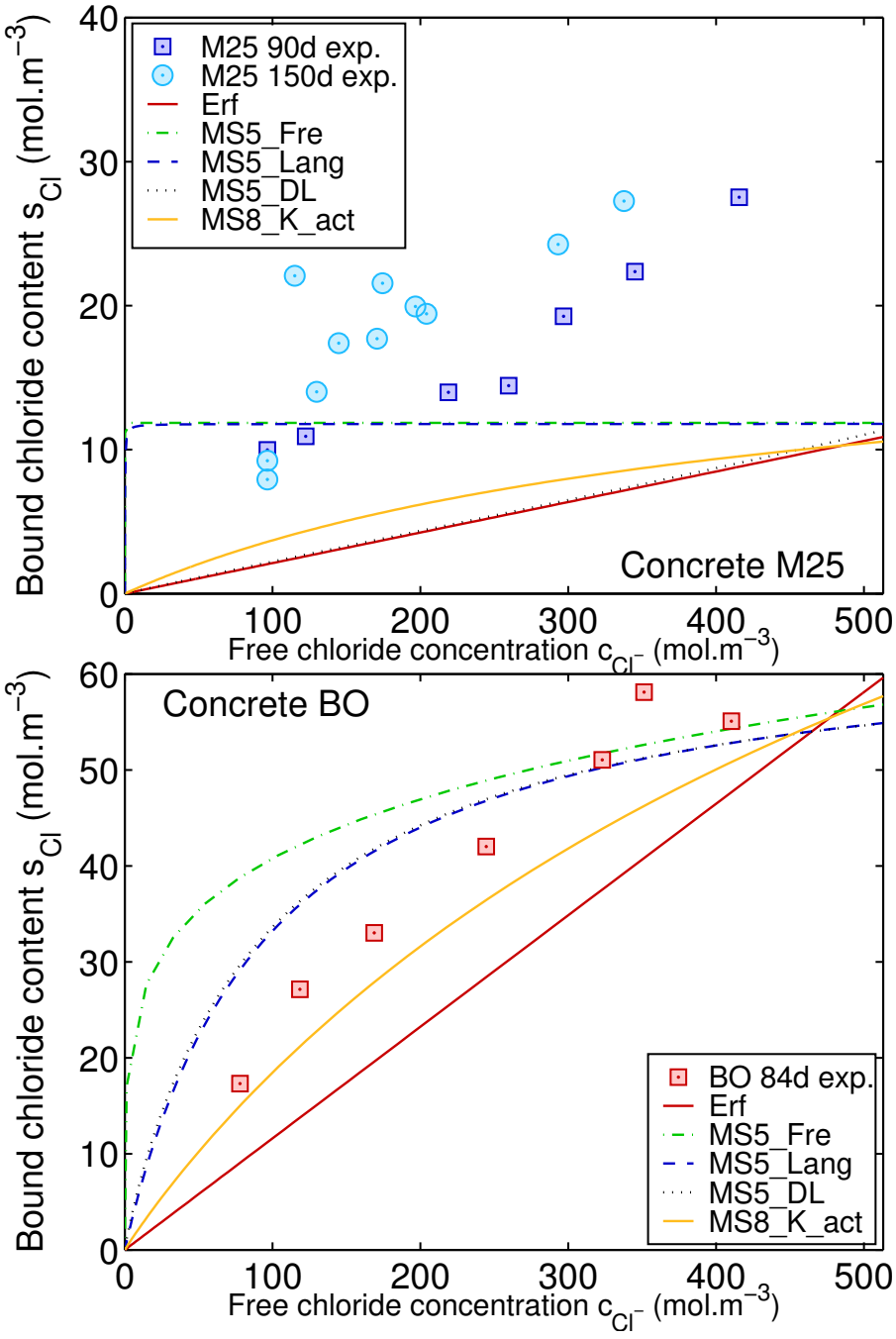


FIGURE 2.9 – Calculated chloride binding isotherms for all studied models: (top) concrete M25 (bottom) concrete BO. For concretes M25 and BO, simulated chloride binding isotherms using the `MI1_Fre`, `MI1_Lang` and `MI1_DL` models are similar to that assessed using the `MS5_Fre`, `MS5_Lang` and `MS5_DL` models, respectively.

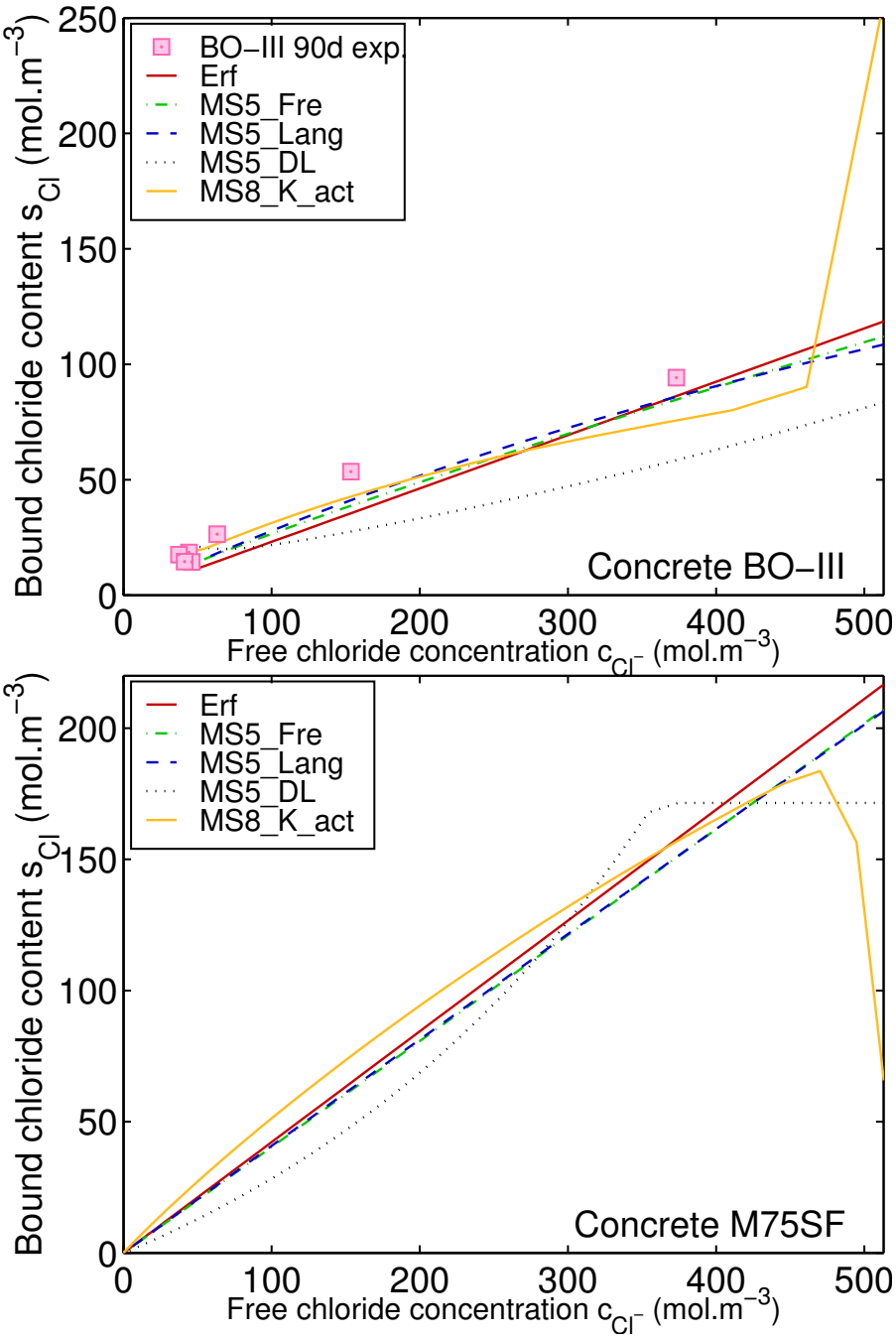


FIGURE 2.10 – Calculated chloride binding isotherms for all studied models: (top) concrete BO-III (bottom) concrete M75SF. For concrete M75SF, chloride binding isotherms (CBIs) which are not illustrated are between `MS5_Lang` and `MS5_Fre` CBIs.

Considering Figure 2.9 (bottom), numerical CBIs for the concrete BO present a classical non-linear shape. Again, no influence of the description of ion transport is observed. Numerical predicted CBIs do not fit well the experimental data: the *Freundlich*, *Langmuir* and DL isotherms seem to overestimate the binding (except at a very high fcc), unlike of the linear and competitive adsorption descriptions.

Experimental results available for the concrete BO-III (see Figure 2.10) seems to indicate a linear shape for the CBI. In addition to the linear isotherm used by the model `Erf`, calibrated isotherms using the *Freundlich* and the *Langmuir* formalisms are close to experimental data and adopt a linear shape. The CBI assessed using models `MS5_DL` is unusual: the CBI is a convex function that is not physically acceptable. Considering the β' value in Table 2.5 for the concrete BO-III (close to 10^{-10}), the CBI can be simplified as follows: $s_{\mathrm{Cl}} = \alpha' \frac{c_{Cl^-}}{c_{HO^-}}$. Thus, the bound chloride content evolves in function of the ratio $\frac{c_{Cl^-}}{c_{HO^-}}$ and this can explain the convex shape of the CBI. In case of the competitive adsorption, as proposed by the model `MS8_K_act`, the CBI is classic except for one simulated point: at high fcc, the bound chloride content (bcc) is very high in comparison of the rest of bcc values simulated by the models. This point corresponds to the value at the border of the concrete specimen and thus, to the composition of seawater, extremely different from that of the interstitial solution. This observation points out one of the limit of the considered competitive adsorption, that requires an improvement of the binding model.

For concrete M75SF (see Figure 2.10), no experimental data are available. Nevertheless, interesting elements can be pointed out about the shapes of numerical CBIs. Considering the *Freundlich* and *Langmuir* isotherms, the shape of the CBIs looked like to a linear function. This confirms the observations made in Section 2.5.1 of the non-converging calibration in these cases.

Dealing with models `MS5_DL` and `MS8_K_act`, when the bound chloride content (bcc) is illustrated as a function of fcc, it involves a projection since the bcc also depends on the free concentration of hydroxide ions (MS5_DL) as well as of all other ions (`MS8_K_act`). The calculated CBI is a simple path on a hyperplane. Consequently, Figure 2.10 only represents a projection of s_{Cl} as a function of c_{Cl^-} for model `MS8_K_act`.

In case of the DL isotherm, a maximal content of bound chloride is reached at high fcc. A numerical error explains this peculiar shape. It is related to the concentration c_{HO^-} which is fixed using the electroneutrality (see Section 2.3.1). Indeed, respecting the concentration of chloride and alkaline ions, pH is calculated equal to 1.2 for the seawater boundary condition (see Figure 2.11). The pH jump ($13 \rightarrow 1.2$) coincides with the apparition of the plateau in Figure 2.10. At acidic pH, mainly chloride ions are adsorbed (bound hydrogen content can be neglected) and the maximal bcc is thus reached. On the contrary, at a pH close to the initial value ($\mathrm{pH} \simeq 13$), a competitive adsorption (Cl^- *vs.* HO^-) onto the solid matrix occurs.

The CBI assessed using model `MS8_K_act` is also unusual. A classical shape of CBI is observed, except at high fcc, since the content of bound chloride ions falls drastically illustrating a severe competitive adsorption between ions (sulphate ions tend to be bound instead of chloride ions). On the contrary of the DL description, hydroxide ions do not influence the shape of CBI. Indeed, adding the buffer role of `CH` in the model `MS8_K_act`, the above-mentioned artifact regarding the calculation of pH and its conse-

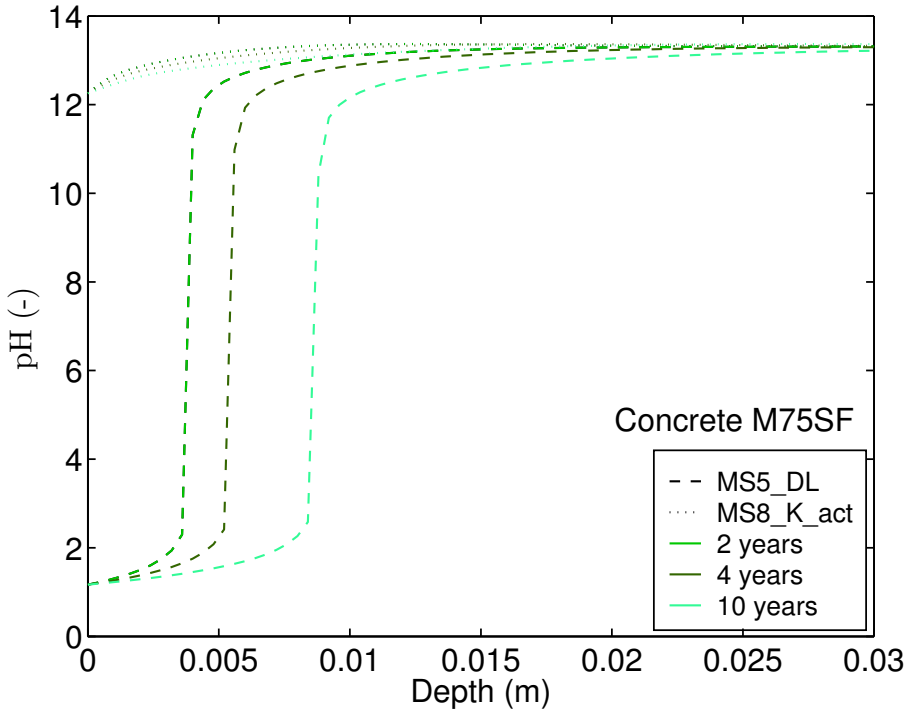


FIGURE 2.11 – Calculated pH profiles for concrete M75SF.

quences on the shape of CBI remain limited. For the seawater boundary condition, pH value is calculated equal to 12. Thus, whatever the depth and the exposure time, pH values are included between 12 and the initial value (13-13.5). This observation can open up new interesting horizons for research. Indeed, it is commonly assumed that in case of cementitious materials placed *in-situ* in a tidal zone, the particular shape of tcc profiles as a bell curve is related to the wetting-drying phenomena. The assumed competitive adsorption on solid matrix could also explain this peculiar shape of tcc profiles.

2.7 Conclusions

A comprehensive benchmark of chloride ingress models into saturated cementitious materials has been performed. For this purpose, a database of eleven concretes and mortars, with or without supplementary materials (fly ash, ground granulated blast-furnace slag, silica fume), including laboratory and *in-situ* data, have been used. The adopted calibration process is based on inverse analysis of total chloride content profiles using different models. The success of the calibration has been validated using the adjusted coefficient of determination and a visual check of numerical total chloride content profiles. Finally, predictions of total chloride content and free chloride concentration profiles have been provided. The same process of validation has been performed to evaluate the discrepancy between numerical predictions and experimental data.

The following conclusions have been drawn from the above benchmark:

- The selected models provide satisfactory predictions only in the case of concretes fully immersed in a saline solution. In case of materials in tidal zone (*in-situ*), some improvements of the models are needed to describe the effects of wetting-drying cycles on chloride ingress and/or dissolution-precipitation phenomena of hydration products, and also carbonation.
- The benchmark indicates that all levels of modelling provide reliable predictions in case of fully immersed concrete specimens. If a higher precision is required, some distinctions can be proposed according to the objective: for total chloride content predictions, model `MS8_K_act` is recommended (only for a full immersion in an alkaline solution) whereas, for free chloride concentration predictions, the models `MS5_Fre` or `MS5_Lang` are more relevant.
- Considering the description, adapted from Kari *et al.* [48], of a competitive adsorption onto the solid matrix, induced an unexpected conclusion: in case of cementitious materials in tidal zone, the particular shape of the total chloride content profiles, commonly explained by the effect of wetting-drying cycles, could result from the competitive ion binding as well. Calculations seem to indicate that sulphate ions compete with chloride ions in the adsorption onto the solid matrix.

This study has investigated different levels of refinement for chloride ingress models within saturated concretes. Based on these conclusions, the selected models can be implemented in a reliability framework. This work could help for a more comprehensive sensitivity analysis related to input data.

Chapter 3

Sensitivity analysis of chloride ingress models: case of concretes immersed in seawater

Le chapitre suivant est adapté de l'article précédemment publié :
S. Pradelle, M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, Sensitivity analysis of chloride ingress models: Case of concretes immersed in seawater, Construction and Building Materials 136 (2017) 44-56.
doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.01.019.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817300302
Cet article est consultable dans l'Annexe B.

Summary

Reinforced concrete structures exposed to a marine environment deteriorate as a result of chloride-induced corrosion of the steel rebars. A wide variety of models predicting chloride ingress in water-saturated concretes have already been developed to understand and predict the underlying transport processes. The majority of these models focuses on the initiation period of chloride-induced corrosion in order to predict the service life of reinforced concrete structures. They require information on the concrete properties, the concrete cover thickness, the definition of corrosion initiation, *etc.* These models combine well-known mechanisms, *i.e.* diffusion of relevant ions, electrical interactions between ions, and interactions between these ions and the solid matrix. As the mechanisms to consider are now quite well identified and understood, the objective here is to perform a probabilistic analysis of some common models. A general framework is proposed to calculate a reliability service life for reinforced concrete

structures under chloride attack in case of continuous immersion in seawater. Then, a sensitivity analysis is performed in terms of the most relevant mechanisms and influencing input data. The results point out the crucial role of the concrete cover thickness, the critical chloride content and, to a lesser extent, the effective chloride diffusion coefficient. The difficulty to use the *Freundlich* isotherm for chloride binding is highlighted; it seems to be due to the non-linearity of the description.

Contents

3.1 Introduction . . . 136

3.2 Service life prediction models . . . 137

3.3 Reliability approaches . . . 138

3.3.1 Principles of the reliability approaches . . . 138

3.3.2 Sensitivity analysis . . . 140

3.4 Studied materials and statistical distribution . . . 142

3.5 First probabilistic results . . . 146

3.5.1 Validation of the probabilistic approaches . . . 146

3.5.2 Service life prediction . . . 146

3.6 Reliability sensitivity analysis . . . 151

3.6.1 Direction cosines . . . 151

3.6.2 Elasticities with respect to the mean value . . . 153

3.6.3 Elasticities with respect to the standard deviation . . . 155

3.7 Influence of the initial chloride concentration, case of concretes blended with ground granulated blast furnace slag . . . 157

3.8 Influence of the correlation . . . 158

3.9 Conclusions . . . 162

3.1 Introduction

In this chapter, only fully water-saturated concretes are considered, *i.e.* chloride ingress is limited to a coupled diffusion-binding process. This situation represents a theoretical case since major problems of chloride-induced corrosion are observed for reinforced concrete structures subjected to wetting-drying cycles (tidal zone). Nevertheless, the assumption of chloride transport through fully water-saturated materials has shown its relevance in many cases (at least for high performance concretes) [21,195]. Furthermore, this approach has the advantage to be easy-to-use given the limited number of involved input data.

To increase the relevance of the prediction, durability models can be coupled with reliability tools [61, 209–222]. In this way, they can integrate the variability of main input data due to different factors: the uncertainties of measurements [223] and numerical methods, the quality execution (*e.g.* concrete cover

thickness), the heterogeneities near the surface due to the segregation of aggregates, the sedimentation of cement and early desiccation.

The main objective is to perform a sensitivity analysis of predictive tools in terms of the most relevant mechanisms and influencing input data (choices of correlation, mean value and variability). This could help to define an effective strategy for the assessment of input data for durability models.

The chapter is structured as follows. Firstly, chloride ingress models are recalled. Different levels of refinement are proposed: diffusion of chloride ions only or multi-diffusion of the major ions present in seawater and pore water, adsorption phenomena of ions on the solid matrix, buffering role of portlandite, *etc.* Four chloride ingress models are selected based on their simplicity and their acceptable computation time even if coupled with a probabilistic approach. Secondly, reliability approaches are introduced and the different tools used for sensitivity analysis are described. Thereafter, a large range of cementitious materials is studied and the statistical distribution for each input data is presented. A methodology for a probabilistic service life prediction of reinforced concrete structures immersed in seawater is provided. A comparative study of these four chloride ingress models is performed. Sensitivity analysis is then carried out, and the impacts of the mean value and the standard deviation for each input data, as well as the correlation coefficients, are quantified.

3.2 Service life prediction models

This chapter focuses on one-dimensional and engineering-friendly models predicting chloride ingress within water-saturated cementitious materials. Four mathematical models have been chosen from those already discussed in Section 2.2: `Erf`, `MI1_Fre` (mono-ionic model + *Freundlich* isotherm), `MS5_Fre` (multi-species model involving 5 ions + *Freundlich* isotherm) and `MS8_K_act` (multi-species model involving 8 ions + *Kari* isotherms + equilibrium of the precipitation-dissolution reaction of portlandite). Table 3.1 provides an overview of the key features of each model.

TABLE 3.1 – Overview of studied physico-chemical models.

Models	**Species**								**Chloride binding isotherms**	**Buffer role of portlandite**
	Cl^-	Na^+	K^+	HO^-	H^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}		
`Erf`	✓								Linear[a]	
`MI1_Fre`	✓								*Freundlich*[b]:	
`MS5_Fre`	✓	✓	✓	✓	✓				*Freundlich*[b]	
`MS8_K_act`	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	*Kari*[c]	✓

Three levels of refinement for the chloride binding isotherm (CBI) are developed (see Table 1.1): a linear function (model `Erf`), the *Freundlich* isotherm (`MI1_Fre` and `MS5_Fre`) and a competitive multi-species adsorption named *Kari* model (`MS8_K_act`), described in more detail in Section 1.2.2.1 and in Kari *et al.* [48]. The chosen formulas are not able to take account for ageing and/or kinetic effects.

Firstly, the descriptions available in the literature are not enough consolidated. Since those descriptions are mostly empirical, their introduction in the present approach would have led to inconsistencies with physically-based principles which are preferred. Secondly, the determination of the statistical distribution for the parameters representing these phenomena (time characteristics) would have been difficult. Note that it is reasonable to consider that the variability which is introduced for the binding parameters encompasses those ageing and/or kinetics phenomena.

This study considers that the service life corresponds to the initiation period of chloride-induced corrosion, *i.e.* the time required for the depassivation of the first layer of steel bars. For its simplicity, the critical chloride content n_{th}, expressed as a total chloride content, has been chosen as the criteria of depassivation. Therefore, the critical depth x_{th} is defined as the maximum depth with respect to the exposed concrete surface at which n_{th} is reached. This depth is compared to the concrete cover thickness e to assess the service life (SL).

3.3 Reliability approaches

3.3.1 Principles of the reliability approaches

Reliability approaches aim to determine the time-dependent failure probability $P_{\text{f}}(t)$ as a function of the model input data which are considered as random variables. Please refer to the Appendix C to find a detailed description of each approach. Lemaire *et al.* [224] define the basis of the concepts used in the present research:

- A random vector $\mathbf{X}$ among input data of the models. According to the choice of model, $\mathbf{X}$ corresponds to:

$$\begin{aligned}
\mathbf{X}_{\texttt{Erf}} &= [e\ n_{\text{th}}\ \phi\ D_{Cl^-}\ K] \\
\mathbf{X}_{\texttt{MI1_Fre}} &= [e\ n_{\text{th}}\ \phi\ D_{Cl^-}\ \mu\ \gamma] \\
\mathbf{X}_{\texttt{MS5_Fre}} &= \left[e\ n_{\text{th}}\ \phi\ D_{Cl^-}\ \mu\ \gamma\ c^0_{Na^+}\ c^0_{K^+}\right] \\
\mathbf{X}_{\texttt{MS8_K_act}} &= \left[e\ n_{\text{th}}\ \phi\ D_{Cl^-}\ C_{\text{ads}}\ c^0_{Na^+}\ c^0_{K^+}\ c^0_{HO^-}\right]
\end{aligned} \tag{3.1}$$

  where e is the concrete cover thickness (m). ϕ and D_{Cl^-} are the porosity (-) and the effective chloride diffusion coefficient (m^2/s), respectively. K, (μ,γ) or C_{ads} are the parameters (-) of CBIs. $c^0_{Na^+}$, $c^0_{K^+}$ and $c^0_{HO^-}$ are the initial concentrations (mol/m^3) of sodium, potassium and hydroxide ions in the pore solution, respectively. Probability distribution (type, mean value and standard deviation) and linear correlation coefficients are necessary to describe the random behaviour of each input data.

- A failure scenario defined by a limit state function G:

$$G(\mathbf{X},t) = e - x_{\text{th}}(\mathbf{X},t) \tag{3.2}$$

where x_{th} is the maximum depth with respect to the exposed concrete surface at which n_{th} is reached. This function G defines three states: if x_{th} is less than e, it represents the safety domain; if x_{th} is equal to e, it equals the limit state and if x_{th} is higher than e, it represents the failure domain.

- The failure probability is defined as:

$$P_{\text{f}}(t) = P(G(\mathbf{X},t) \leq 0) = \int_{G(\mathbf{X},t)\leq 0} f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})dx \tag{3.3}$$

where $f_{\mathbf{X}}$ is the joint probability density function of the random vector $\mathbf{X}$.

Direct calculation of $P_{\text{f}}(t)$ presents many difficulties. Firstly, the failure domain $G(\mathbf{X},t) \leq 0$ is not explicitly known for three of the four studied chloride ingress models (except for the model `Erf`) since the limit state function G is calculated using a finite-element code. Secondly, for correlated random variables, the joint probability density function $f_{\mathbf{X}}$ cannot be determined using the probability density functions $f_{X_{\text{i}}}$ of each input data X_{i} and the correlation coefficients between the input data.

In this chapter, different calculation techniques [224] are used to assess $P_{\text{f}}(t)$ by means of numerical tools:

- *First Order Reliability Method (FORM) [210, 211, 224–226]:* The calculations are performed in the standardized Gaussian space, *i.e.* the physical $\mathbf{X}$ is converted to a vector $\mathbf{U}$ of centred, standard and uncorrelated Gaussian variables using direct or the Nataf transformation [224]. *FORM* solves the optimization problem of the distance β (hereafter named the reliability index) from the origin (mean value point in the physical space) to the limit-state surface. The design point P^* belongs to the limit-state surface such as $\beta = |OP^*|$. In this chapter, only positive values for β are considered, which means that the mean value point belongs to the safety domain. An approximated value of P_{f} is thus deduced from β:

$$P_{\text{f}} \simeq \Phi(-\beta) \tag{3.4}$$

where Φ is the cumulative distribution function of the centred and reduced normal law. This leads to approximate the limit state surface by the hyperplane tangent to the limit state surface at the point P^*.

- *First Order Reliability Method coupled with a Response Surface Method (FORM-RSM) [225–228]:* The limit state function $G(\mathbf{X},t)$ is approximated by a polynomial function $\overline{G}$ of degree two without crossed terms. The coefficients of $\overline{G}$ are determined to minimize the approximation error around the design point P^*. They are assessed using the least square minimization for a number of appropriate vectors $\mathbf{X}$. In this chapter, as proposed by Bucher [229], these vectors are chosen according to a "star" experimental design.

- *Monte Carlo Importance Sampling simulations (MCIS) [210, 224–226, 230]:* This method is used in order to validate the two previous simplified reliability approaches [225]. This is based on a sampling concentrated around the design point P^*, previously determined using *FORM* or *FORM-RSM*. In this chapter, 10 000 simulations were performed. In comparison with crude Monte Carlo

simulations, *MCIS* is more efficient and limits the number of drawings. Nevertheless, if the design point P^* is not correct, the results obtained by Monte Carlo simulations performed around this point do not allow evaluating fairly the failure probability P_f. In addition to the $P_f(t)$ value, *MCIS* provide an estimation of the variability of this value. If the variability is too large, 10 000 supplementary simulations are performed until obtaining a satisfactory variability.

Each of these methods is independently applied for each time of calculation in order to express reliability information according to time. This approach is acceptable [231] since the failure function G continuously decreases over time and the random vector $\mathbf{X}$ remains time-independent as no ageing effect or kinetics are taken into account.

The reliability calculations are solved using two toolboxes ReliabTbx [22, 23, 225] (*FORM-RSM* calculations) and FERUM [232] (*MCIS* and *FORM* calculations) implemented in MATLAB® language environment.

In the following sections, the results are not given in terms of failure probability $P_f(t)$, but in terms of reliability index β by considering its evolution as a function of the time. On the whole, the expression "β-" will be used to address results relative to the reliability index (*e.g.* β-curves, β-value, *etc.*).

The final objective is to calculate a reliability service life (SL), which means the identification of a threshold value for β. It corresponds to the criterion for the end of service life (β_{lim}). β_{lim} must be chosen independent of the material and structural parameters, as well as of the boundary conditions. Previous studies in the literature [23, 210, 211, 216, 233, 234] consider a time-independent value. In contrast, this work has adopted a function of time in agreement with the annex C of EN 1990 [235]. Thus, β_{lim}^{τ} is determined at time τ using the following relation:

$$\Phi\left(\beta_{lim}^{\tau}\right) = \left[\Phi(1.5)\right]^{\frac{\tau}{50}} \tag{3.5}$$

The reliability SL T_{SL} is defined as the time when $\beta(T_{SL}) = \beta_{lim}^{T_{SL}}$ (*cf.* Figure 3.1). As illustration, using Equation 3.5, β_{lim} is equal to 1.5, 1.304 and 1.024 (corresponding to failure probabilities 7, 10 and 16%, respectively) at 50, 100 and 120 years, respectively. In comparison, the previous studies performed by Deby *et al.* [211, 236] and Muigay *et al.* [216] are consistent with this approach since they consider β_{lim} = 1.5 for a targeted service life of 50 years.

3.3.2 Sensitivity analysis

Different sensitivity analyses [23, 210, 211, 218, 226, 236–243] have been previously performed on predictive durability models. Nevertheless, in case of chloride ingress models, some limitations are observed on literature: the variability of input data is not considered, no comparison of models has been performed and a limited number of cementitious materials have been tested.

In this chapter, a sensitivity analysis is carried out in the framework of the reliability approach, in order to improve our comprehension of the studied models, the major mechanisms and the significance

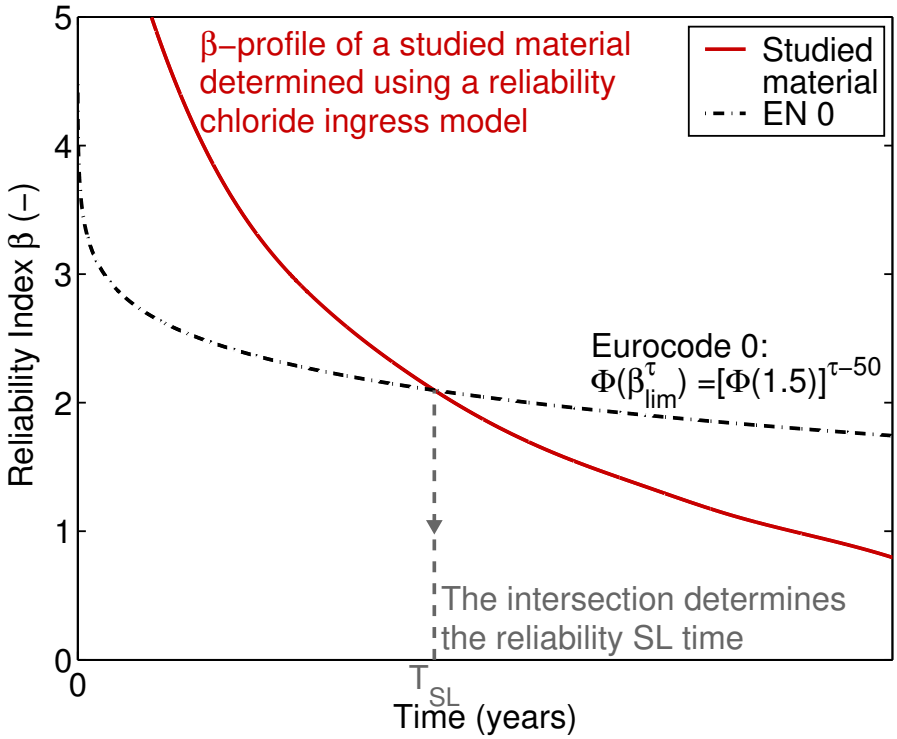


FIGURE 3.1 – Methodology to determine the reliability service life T_{SL}. Graphically, it is the time when the β-curve of the studied material intersect the threshold β-curve defined in EN 1990 [235].

of each input data. This analysis is accomplished at the reliability SL T_{SL} and is based on two sensitivity indicators.

Firstly, the direction cosine α_i represents the global influence of the random variable U_i over the limit-state, and thus the associated response of the reliability model:

$$\alpha_i = -\frac{\partial \beta(T_{SL})}{\partial u_i}\bigg|_{\mathbf{U}^*} \tag{3.6}$$

where u_i and $\mathbf{U}^*$ are the realization of U_i and the vector of the design point coordinates in the standardized Gaussian space, respectively. In practice, the direction cosine informs on the global influence of the associated input data on the reliability calculation, without making a distinction between its mean value and its standard deviation. By definition, α_i checks the following equality : $\sum \alpha_i^2 = 1$. Consequently, the interpretation of results is simplified using α_i^2 due to the normalization of the contribution of each individual input data.

Secondly, in order to achieve a more comprehensive approach, the influence of the values for the mean value and standard deviation can be studied separately using the elasticity coefficients. The elas-

ticity $|\varepsilon_{p_i}|$ with respect to the reliability parameter p_i of the random variable X_i is defined as:

$$\varepsilon_{p_i} = \frac{p_i}{\beta(T_{SL})} \frac{\partial \beta(T_{SL})}{\partial p_i}\bigg|_{U^*} \tag{3.7}$$

where p_i is the mean m_i or the standard deviation σ_i of the random variable X_i. Regarding the mean value, if the elasticity $|\varepsilon_{m_i}|$ of variable X_i is close to zero, this signifies that a variation of the mean value does not influence the reliability result, and thus an approximated value can be chosen. Thus, the analysis of $|\varepsilon_{m_i}|$ responds quantitatively to the need to limit expensive experimental tests by pointing out input data for which only the order of magnitude is necessary. In contrast, a high value for $|\varepsilon_{m_i}|$ implies that the associated mechanism related to the variable X_i plays a significant role in durability prediction.

The elasticity $|\varepsilon_{\sigma_i}|$ with respect to the standard deviation of X_i can be interpreted as follows. If $|\varepsilon_{\sigma_i}|$ is close to zero, the variable X_i can be considered as deterministic compared to the other variables. In contrast, if its value is high, it is necessary to limit the scatter of the associated variable X_i.

3.4 Studied materials and statistical distribution

Concretes and mortars [190, 195, 197, 199] ranging from low-grade to high-performance materials, and with or without supplementary cementitious materials, are studied (see Tables 3.2 and 3.3). All materials have already been characterized from the point of view of the microstructure, transport and chemical properties. The mix composition of the materials has been introduced in the previous chapter (*cf.* Tables 2.3 and 2.4). The type of the probabilistic distribution (including deterministic input data), mean value, and the coefficient of variation are also presented in Tables 3.2 and 3.3 and explained in the following.

TABLE 3.2 – Properties of the studied concretes used as input data of the reliability calculations [190,195,199]. Regarding the statistical distributions, LN, Tr. N and D mean log-normal distribution, truncated normal distribution and deterministic, respectively.

Concretes			**Statistical law**	**Mean Value**							**Coefficient of variation**
				Laboratory - Ifsttar					***In-situ***		
				M25	**BO**	**M30FA**	**LR59-III**	**BO-III**	**M75SF**	**M120SF**	
Average accessible-to-water porosity ϕ (-) (age[a])			LN	0.159 (90 d)	0.124 (90 d)	0.137 (90 d)	0.120 (4 m)	0.152 (2 y)	0.084 (45 d)	0.074 (45 d)	10%
Effective chloride diffusion coefficient D_{Cl^-} (10^{-12} m^2/s) (age)			LN	8.062[b] (90 d)	1.422[b] (84 d)	0.374[b] (90 d)	1.903[b] (90 d)	2.110[b] (90 d)	0.153[b] (2 y)	0.029[b] (2 -4 y)	10%
CBI	*Freundlich*	μ (-)	LN	0.303[c]	0.908[c]	0.373[c]	0.162[b]	0.461[b]	0.403[b]	0.237[b]	20%
	Linear	K (-)	LN	0.222	0.270	0.280	0.105	0.225	0.403	0.237	20%
		γ (-)	Tr. N	0.948[c]	0.797[c]	0.952[c]	0.927[b]	0.880[b]	1[b]	1[b]	20%
	Kari	C_{ads} (-)	LN	347.15	424.26	438.23	-	-	639.10	375.85	20%
Initial concentration of the pore solution (mol/m^3)		Cl^-	D	0	0	0	49.5	49.5	0	0	-
		K^+	LN	93	93	93	53.6	53.6	170	170	20%
		Na^+	LN	64	64	64	34.3	34.3	38	38	20%
		SO_4^{2-}	LN	1	1	1	1	1	1	1	20%
		Mg^{2+}	D	0	0	0	0	0	0	0	-
		HO^-	D / LN[d]	These three last concentrations are determined using the electro-neutrality condition and the equilibrium of the dissociation reaction of water. In case of model `MS8_K_act`, the equilibrium of the dissolution-precipitation reaction of portlandite is also considered.							- / 20%
		H^+	D								-
		Ca^{2+}	D								-
Boundary condition			D	Immersion in seawater[d]							-
Concrete cover e (m)			LN	0.05							20%
Critical chloride content n_{th} (% of mass of binder)			LN	0.5	0.5	0.5	0.65	0.65	0.5	0.5	44%

[a] For the water porosity experiments, the specimens were cured in water during the time specified in brackets.

[b] Values were determined by the methodology developed in the Chapter 2.

[c] Parameters were calibrated directly on CBI experimentally determined using the profile method [46].

[d] Initial hydroxide concentration is a random variable only in the case of model `MS8_K_act`.

[e] In seawater (salinity: 35 g/L), the concentrations of Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+} and Ca^{2+} ions are equal to 19.7, 11.1, 0.41, 1.31 and 0.44 g/L, respectively.

TABLE 3.3 – Properties of the studied concretes and mortars used as input data of the reliability calculations [195, 199]. Regarding the statistical distributions, LN, Tr. N and D mean log-normal distribution, truncated normal distribution and deterministic, respectively.

Concretes // Mortars		**Statistical law**	**Mean Value**			**Coefficient of variation**
			Laboratory - LMDC			
			C1	**Mo1**	**Mo2**	
Average accessible-to-water porosity ϕ (-) (age[a])		LN	0.159 (28 d)	0.192 (1 y)	0.220 (1 y)	10%
Effective chloride diffusion coefficient D_{Cl^-} (10^{-12} m^2/s) (age)		LN	0.345[b] (180 d)	2.405[b] (6 m)	0.105[b] (4 m)	10%
Linear	K (-)	LN	0.144	0.471	0.378	20%
Freundlich	μ (-)	LN	2.677[c]	16.36[c]	11.25[c]	20%
	γ (-)	Tr. N	0.510[c]	0.404[c]	0.430[c]	20%
Kari	C_{ads} (-)	LN	230.26	807.35	1476.37	20%
Initial concentration of the pore solution (mol/m^3)	Cl^-	D	1	0.5	2	-
	K^+	LN	156	272	362	20%
	Na^+	LN	23	100	94	20%
	SO_4^{2-}	LN	1	1	4	20%
	Mg^{2+}	D	0	0	0	-
	HO^-	D / LN[c]	These three last concentrations are determined using the electro-neutrality condition and the equilibrium of the dissociation reaction of water. In case of model `MS8_K_act`, the equilibrium of the dissolution-precipitation reaction of portlandite is also considered.			- / 20%
	H^+	D				-
	Ca^{2+}	D				-
Boundary condition		D	Immersion in seawater[d]			-
Concrete cover e (m)		LN	0.05			20%
Critical chloride content n_{th} (% of mass of binder)		LN	0.5			44%

[a] For the water porosity experiments, the specimens were cured in water during the time specified in brackets.

[b] Values were determined by the methodology developed in the Chapter 2.

[c] Initial hydroxide concentration is a random variable only in the case of model `MS8_K_act`.

[d] In seawater (salinity: 35 g/L), the concentrations of Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+} and Ca^{2+} ions are equal to 19.7, 11.1, 0.41, 1.31 and 0.44 g/L, respectively.

For the concrete cover thickness, the critical content of chloride, the porosity and the effective chloride diffusion coefficient, the authors have selected probabilistic distributions previously proposed in the literature [61, 65, 211, 212, 236, 244]. Due to a lack of literature data, for the parameters K, μ and C_{ads} of the linear, *Freundlich* and *Kari* isotherms, respectively, as well as for the initial concentrations of alkali (K^+ and Na^+) and hydroxide ions, a log-normal distribution with a coefficient of variation equal to 20% is systematically chosen. As the parameter γ of the *Freundlich* isotherm is defined between 0 and 1, a normal distribution, with a coefficient of variation equal to 20%, and truncated in the range [0 1] is used. Other initial ion concentrations (Cl^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+} and H^+) are considered deterministic to simplify the calculations. Moreover, they are minor species initially. Ion concentrations in seawater (*i.e.* the boundary conditions) are chosen deterministic since the seawater in contact with the concrete specimens

can be seen as an infinite reservoir with constant chemical composition.

The mean or deterministic values of the input data are presented in Tables 3.2 and 3.3. The porosity ϕ is determined by hydrostatic weighing according to the French Standard NF P18-459 [46, 195] and the effective chloride diffusion coefficient D_{Cl^-} is calibrated by inverse analysis carried out on total chloride contents (tcc) profiles (*cf.* Chapter 2). For all materials (except concretes M75SF and M120SF), these tcc profiles are the results of a diffusion test performed in the laboratory on water-saturated samples [21, 46, 190, 195, 199]. In case of the two high performance concretes M75SF and M120SF, they are assessed on concrete specimens placed in a tidal zone [197] (assumption of concretes always saturated). The parameters of the *Freundlich* isotherm (see Table 3.2) are calibrated for the concretes M25, BO and M30FA on experimental tcc and free chloride concentration (fcc) profiles [46] (note that the difference between tcc and fcc profiles enables to assess the binding [46]). In case of the other studied materials, they are assessed by numerical inverse analysis of experimental tcc profiles due to a lack of more complete experimental data (*cf.* Chapter 2). For the linear and *Kari* isotherms, the mean values of K and C_{ads} are calibrated using a least-square method and ensuring that the obtained chloride binding isotherm is the closest as possible to the *Freundlich* isotherm constructed using the mean values of the parameters μ and γ. The aim is to keep a consistent description between the studied CBI models.

Finally, the boundary and initial conditions have to be specified to recreate real conditions of seawater. Ion concentrations for a seawater with a salinity equal to 35 g/L [245] are chosen as boundary conditions.

Let us now consider the initial concentrations of ions. For concretes C1, Mo1, and Mo2, the initial composition of the pore solution is determined thanks to data of extraction of the interstitial solution [190, 199]. Experimental data are not available for concrete M25, BO, M30FA, M75SF and M120SF. For these five materials, values for a normal (CO) and a high performance (CH) cement pastes studied by Baroghel-Bouny [74] (extraction of the interstitial solution) are chosen. For concretes BO-III and LR59-III, the initial concentrations of ions are supposed to be similar and equal to the values proposed by Wang [21] for the concrete BO-III. For all the materials, values of the sulphate concentrations for ordinary and high performance (including silica fume) cement pastes obtained by Codina [202] are chosen. Because of a lack of available data, initial magnesium concentration is assumed to be equal to zero.

The threshold total chloride content n_{th} involves numerous influencing parameters, which lead to a high random nature. The Table 3.4 summarizes statistical distributions of n_{th} (type of law, mean value and coefficient of variation) previously published in the literature. Values proposed by Polder [65] are chosen: a log-normal distribution with a mean value equal to 0.5% of mass of binder and a high coefficient of variation equal to 44%. This choice is more conservative than the distributions proposed in the DuraCrete project [61] and the fib model code [67].

According to EN 1992-1-1 [12], it is common to prescribe a concrete cover thickness of 0.05 m. For comparison purpose, this value is selected whatever the studied material. A classical statistical distribution is used for the concrete cover depth e, *i.e.* a log-normal law with a coefficient of variation equal to 20% [61, 210, 239]. For a mean value of 0.05 m, this corresponds to a standard deviation of 0.01 m.

TABLE 3.4 – Statistical distributions (choice of the law, mean value and coefficient of variation) of the critical chloride content published in the literature.

Total chloride content (% of the binder mass)	**Coefficient of variation** (%)	**Statistical distribution**	**Reference**	**Remarks**
0.5	36	Normal	Breit [246]	-
0.25	19	Normal	Stewart *et al.* [247]	-
0.48	32.15	Normal	DuraCrete project [169]	-
1.5	35	Log-normal	Izquierdo *et al.* [64]	W/B = 0.5 (immersed condition)
2.0	35	Log-normal		W/B = 0.4 (immersed condition)
2.2	35	Log-normal		W/B = 0.3 (immersed condition)
0.5	30	Normal		W/B = 0.5 (other condition)
0.6	30	Normal		W/B = 0.4 (auteur condition)
0.8	30	Normal		W/B = 0.3 (auteur condition)
0.6	25	Beta	fib model code [67]	Lower boundary : 0.2 Upper boundary : 2.0
0.5	44	Log-normal	Polder [65]	-

3.5 First probabilistic results

3.5.1 Validation of the probabilistic approaches

Probabilistic calculations need to be verified. The probabilistic approaches used in the present chapter are classified in the following ascending order of approximation: *MCIS*, *FORM* and *FORM-RSM*. Thus, as soon as the *MCIS* model is verified, it will be used to check the two other models.

For each determined failure probability $P_f(t)$ as calculated by *MCIS*, an estimation of its coefficient of variation is provided [224]. Whatever the considered models, the studied materials or the calculation time, it has been verified that the coefficient of variation remains lower than 3% (for 10 000 simulations). This confirms the relevance of the calculations provided by *MCIS*.

β-values determined by *FORM* and *FORM-RSM* are checked using *MCIS* results and Equation 3.2 (to convert P_f into β). For the models `Erf` and `MI1_Fre`, the three calculation methods, *MCIS*, *FORM* and *FORM-RSM* are compared in Figure 3.2 which shows a qualitative consistency with each other. The coefficient of determination R^2 [248] can be used to assess quantitatively the accuracy of approximated β-curves (*FORM* or *FORM-RSM*) with respect to *MCIS*. If the value of R^2 is close to 1, an approximated β-curve is satisfactory. In case of unsatisfactory results using *FORM-RSM* ($R^2 < 0.98$), calculations of the reliability index using *FORM* are considered. This strategy enables to limit the computation time and to ensure a minimal convergence.

3.5.2 Service life prediction

Figure 3.3 illustrates β-curves for the four studied chloride ingress models, `Erf`, `MI1_Fre`, `MS5_Fre` and `MS8_K_act`. Reliability calculations are performed using *FORM* (*e.g.* for the model `Erf`) or *FORM-RSM*

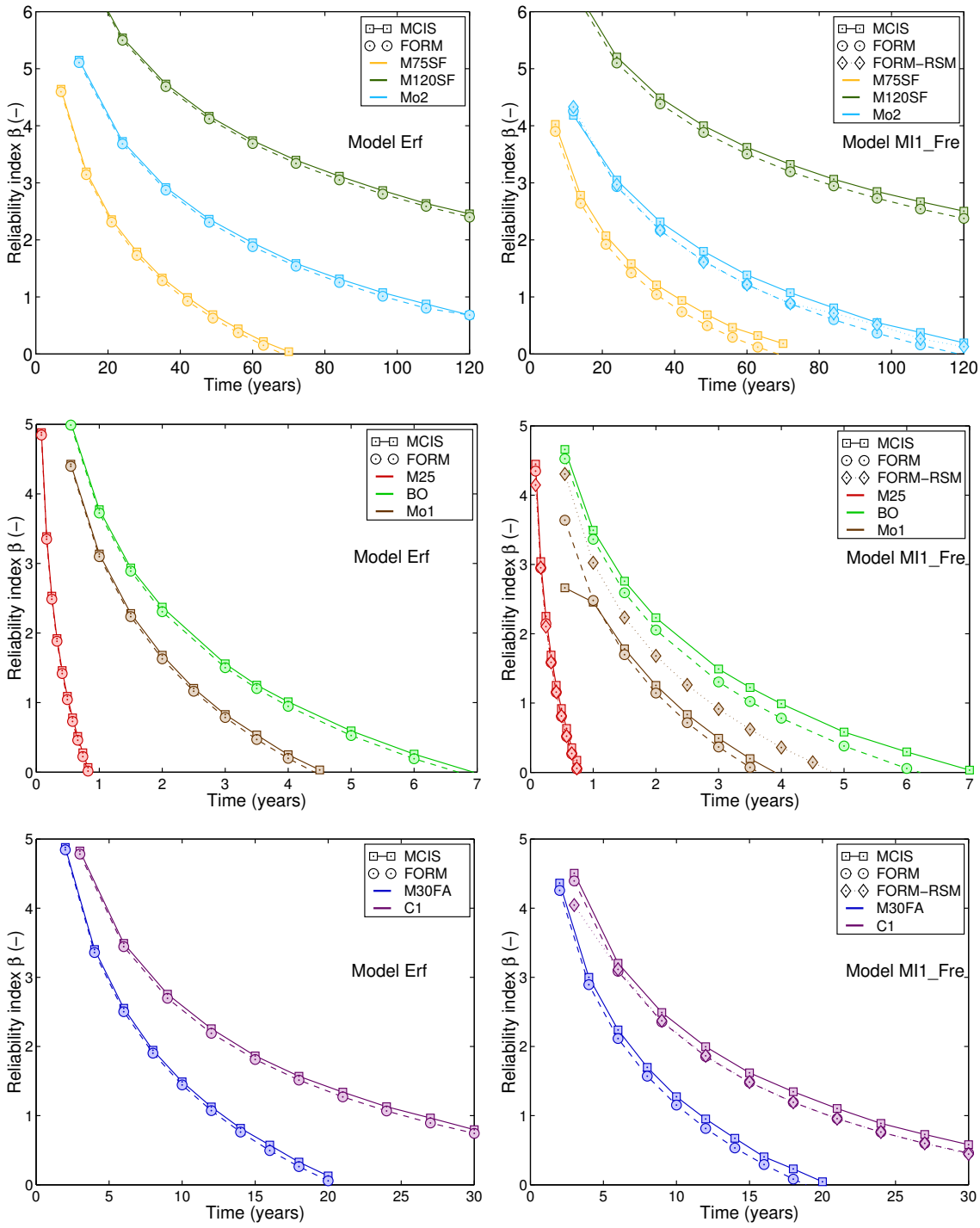


FIGURE 3.2 – Comparison of curves of the reliability index β using various methods for reliability calculation: *MCIS*, *FORM* and *FORM-RSM*. These profiles are presented for the models `Erf` and `MI1_Fre`.

(*e.g.* for the model `MS8_K_act`). β_{lim} according to EN 1990 [235] is also drawn in black dotted lines in order to determine the reliability SL (see method described in Section 3.3.1).

The determined β-curves are clearly different according to the considered chloride ingress model. A first point of explanation relies on the number of probabilized input data. Indeed, the addition of input data as random variables increases the level of uncertainty and leads to a logical reduction in the calculated β-values. For example, the models `Erf` and `MI1_Fre` differ in terms of CBI but are similar regarding the description of ion transport. The *Freundlich* isotherm (used in model `MI1_Fre`) can transform into a linear one (thus corresponding to the model `Erf`) if the value of parameter γ is close to 1 (see concretes M75SF and M120SF). Therefore, for the same material, predicted tcc profiles are similar. Nevertheless, a minimal difference exists between the β-curves. Since the model `MI1_Fre` considers two variables for the description of the CBI instead of one for `Erf`, `MI1_Fre` leads to lower β-values.

Moreover, these discrepancies between models can be explained by physical and chemical considerations. Models `MI1_Fre` and `MS5_Fre` adopt the same chloride binding isotherm (*Freundlich* isotherm) but differ in terms of transport description. A multi-species transport (`MS5_Fre`) modelling means a concerted movement of ions, *i.e.* ions with a high diffusion coefficient (HO^- and H^+) are slowed down; in contrast, transport of ions with a low diffusion coefficient (Na^+, K^+ and Cl^-) are accelerated. Thus, chloride ingress is accelerated by using model `MS5_Fre` in comparison with model `MI1_Fre` [27] and β-values for the multi-species model are reduced in comparison with the mono-ionic model.

The interpretation of results obtained with model `MS8_K_act` remains tricky since it differs from other models both in CBI and transport descriptions. The resulting concerted movement of the main eight ions dissolved in seawater leads to chloride diffusion similar to the case of single ion diffusion. Moreover, as detailed in the Chapter 2, the competitive ion adsorption on the solid matrix corresponding to model `MS8_K_act` leads to an unusual shape of the CBI. For high free chloride concentration, the content of bound chloride ions falls drastically illustrating a severe competitive adsorption between ions. This has a direct impact on the shape of the simulated total chloride content profiles (see the presence of a bell shape in the vicinity of the surface, for instance, *cf.* Chapter 2).

Considering the methodology described in the Section 3.3.1, the reliability SL T_{SL} is assessed. Table 3.5 resumes the results obtained for the different studied models and materials. Furthermore, the deterministic SL using the mean value of the vector $\mathbf{X}$ (*i.e.* SL corresponds to $\beta = 0$) and the expected SL according to the performance-based approach (Perf.) are reported. For the concrete M120SF and the mortar Mo2, deterministic service life are higher than 120 years. These calculated values are unreliable and have no meaning in terms of durability.

The performance-based approach used by Baroghel-Bouny *et al.* [1] to assess the SL relies on durability performances to be achieved in terms of durability indicators (DIs) which can be easily assessed in laboratory by means of direct measurements. Regarding chloride ingress, Baroghel-Bouny *et al.* consider the porosity and the apparent diffusion coefficient as DIs (see Table 3.6). The choice of an apparent diffusion coefficient is justified by the facility to measure it with respect to the effective diffusion coefficient. The advantage of the apparent diffusion coefficient is also its capacity to encompass both transport phenomena and binding effects.

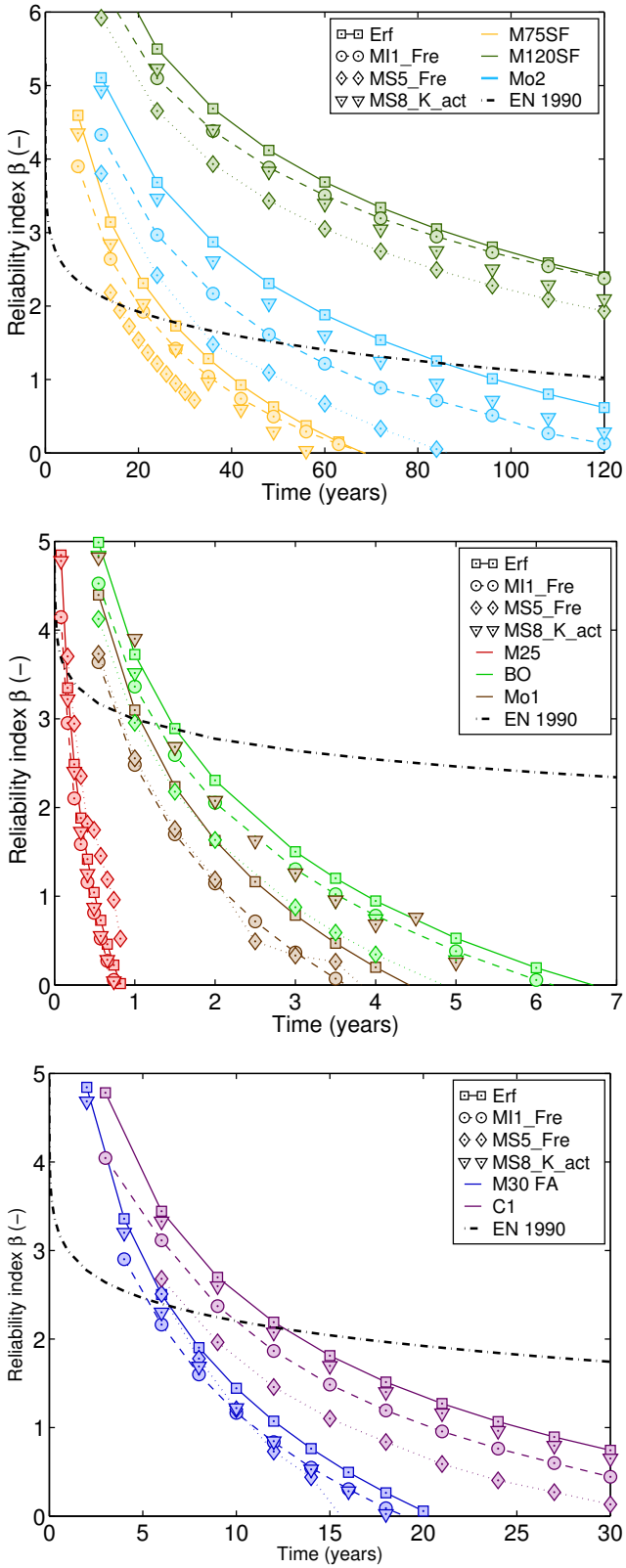


FIGURE 3.3 – Comparison of four studied chloride ingress models by increasing the order of sophistication: models `Erf`, `MI1_Fre`, `MS5_Fre` and `MS8_K_act`.

TABLE 3.5 – Determination of the service life for the studied concretes and mortars, considering the four studied chloride ingress models and the performance-based approach [15].

Models		`Erf`		`MI1_Fre`		
		Determ.	**Reliab.**	**Determ.**	**Reliab.**	
Concretes	**M25**	335 d	55 d	308 d	43 d	
	BO	7.5 y	2 y	7 y	1 y	
	M30FA	23 y	6 y	21 y	5 y	
	M75SF	76.5 y	27 y	84.5 y	21 y	
	M120SF	$>$ 120 y[a]	$>$ 120 y[a]	$>$ 120 y[a]	$>$ 120 y[a]	
	C1	66 y	13 y	55 y	10 y	
Mortars	**Mo1**	5 y	1 y	4 y	269 d	
	Mo2	$>$ 120 y[a]	86 y	$>$ 120 y[a]	51 y	
Models		`MS5_Fre`		`MS8_K_act`		**Performance-based approach (Perf.)**
		Determ.	**Reliab.**	**Determ.**	**Reliab.**	
Concretes	**M25**	245 d	35 d	304 d	52 d	$\varnothing$[b]
	BO	5 y	357 d	6.5 y	1 y	50-100 y
	M30FA	16.5 y	4 y	20 y	6 y	$<$ 30 y
	M75SF	61 y	15 y	69 y	23 y	120 y
	M120SF	$>$ 120 y[a]	$>$ 120 y[a]	$>$ 120 y[a]	$>$ 120 y[a]	120 y
	C1	41 y	7 y	64.5 y	12 y	$\varnothing$[b]
Mortars	**Mo1**	4 y	284 d	6.5 y	1 y	-[c]
	Mo2	96 y	32 y	$>$ 120 y[a]	69 y	-[c]

[a] For M120SF, the reliability SL T_{SL} cannot be determined but is significantly higher than 120 years.

[b] Porosity of M25 and C1 is too high to apply the performance-based approach.

[c] Performance-based approach cannot be applied in case of mortars.

TABLE 3.6 – Apparent chloride diffusion coefficient D_{app} (10^{-12} m^2/s) determined by a non-steady state migration test [1].

Concretes	**M25**	**BO**	**M30FA**	**M75SF**	**M120SF**
Apparent chloride diffusion coefficient D_{app} **(10^{-12} m^2/s)**	10.0	5.45	1.7	0.79	0.04

Deterministic SL values based on mean values are logically higher than those obtained with probabilistic calculations due to the consideration of uncertainties. Deterministic T_{SL} is classified in the following increasing order for a given concrete: `MS5_Fre`, `MS8_K_act`, `MI1_Fre` and `Erf`. The ranking of reliability T_{SL} is slightly different: `MS5_Fre`, `MI1_Fre`, `MS8_K_act` and `Erf`. This discrepancy emphasizes the role of the number of input data considered as random variables (6 for `MI1_Fre` and 8 for `MS8_K_act`) and that physico-chemical considerations are not enough to explain the ranking. On the whole, these results are consistent with the previous analysis of the ranking of β-curves (see Figure 3.3).

Whatever the considered model, a ranking of predicted (deterministic or reliability) T_{SL} can be determined for the six studied concretes (increasing order): M25, BO, M30FA, C1, M75SF and M120SF. Even if this ranking is consistent with the performance-based approach, predicted values are shorter. There are two plausible explanations:

- In the framework of the calculations of reliability T_{SL}, the description of the initiation of corrosion

is skewed by significant uncertainties due to a lack of scientific knowledge on the actual extent of the dispersions of the input data. This leads to arbitrarily fix the scattering of some variables. Furthermore, the description of the initiation of corrosion, based on a single parameter n_{th}, is clearly not relevant for SL calculations and might lead to underestimation of the service life due to the chosen high variability (standard deviation of 44%). In brief, the lacks of knowledge of the mechanisms and of their dispersion reduce the predicted T_{SL}.

- In case of reliability T_{SL} calculations, since a threshold reliability index β_{lim} as a function of time is chosen, it leads to a reduced T_{SL} in comparison with previous studies using a fixed threshold, whatever the targeted service life [23, 210, 216, 236].

A conservative approach has been assumed in this chapter since the propagation period of corrosion is not taken into account in the calculation of T_{SL}. This is a well-known limitation (also present in the performance-based approach) since, during a part of the propagation period, damages remain limited and reinforced concrete (RC) structures continue to be functional for their intended use. This should be taken into account when comparing the present study and observations carried out on real RC structures made of the same materials.

In spite of the abnormally low calculated T_{SL} for most of the studied materials, the simulations remain relevant from a strict point of view of the cementitious material and for the purpose of a sensitivity analysis.

3.6 Reliability sensitivity analysis

The reliability sensitivity analysis is only carried out at T_{SL}. This is relevant since the durability models are used to predict T_{SL} and that designers want to know the most influencing input data in terms of mean value and variability of the studied input data for this specific value. Firstly, a global analysis is performed using the direction cosines α. Thereafter, a more comprehensive analysis is carried out using the elasticities with respect to the mean and the standard deviation.

3.6.1 Direction cosines

Figure 3.4 illustrates the square of the direction cosines α^2 obtained for each set of statistical input data in case of the four studied models. Considering each predictive model and each input data X_i, no clear trend is observed between the different cementitious materials (see that the variability of α^2 is illustrated by a high coefficient of variation around 20%). Similarly, no clear influence of the level of modelling refinement can be found. Thus, the following sensitivity analysis will be valid whatever the model and the concrete.

Globally, the comparison of the various input data reveals that a maximum for α^2 is obtained for the concrete cover thickness e (60-70% on average) and the critical chloride content n_{th} (20-30% on average).

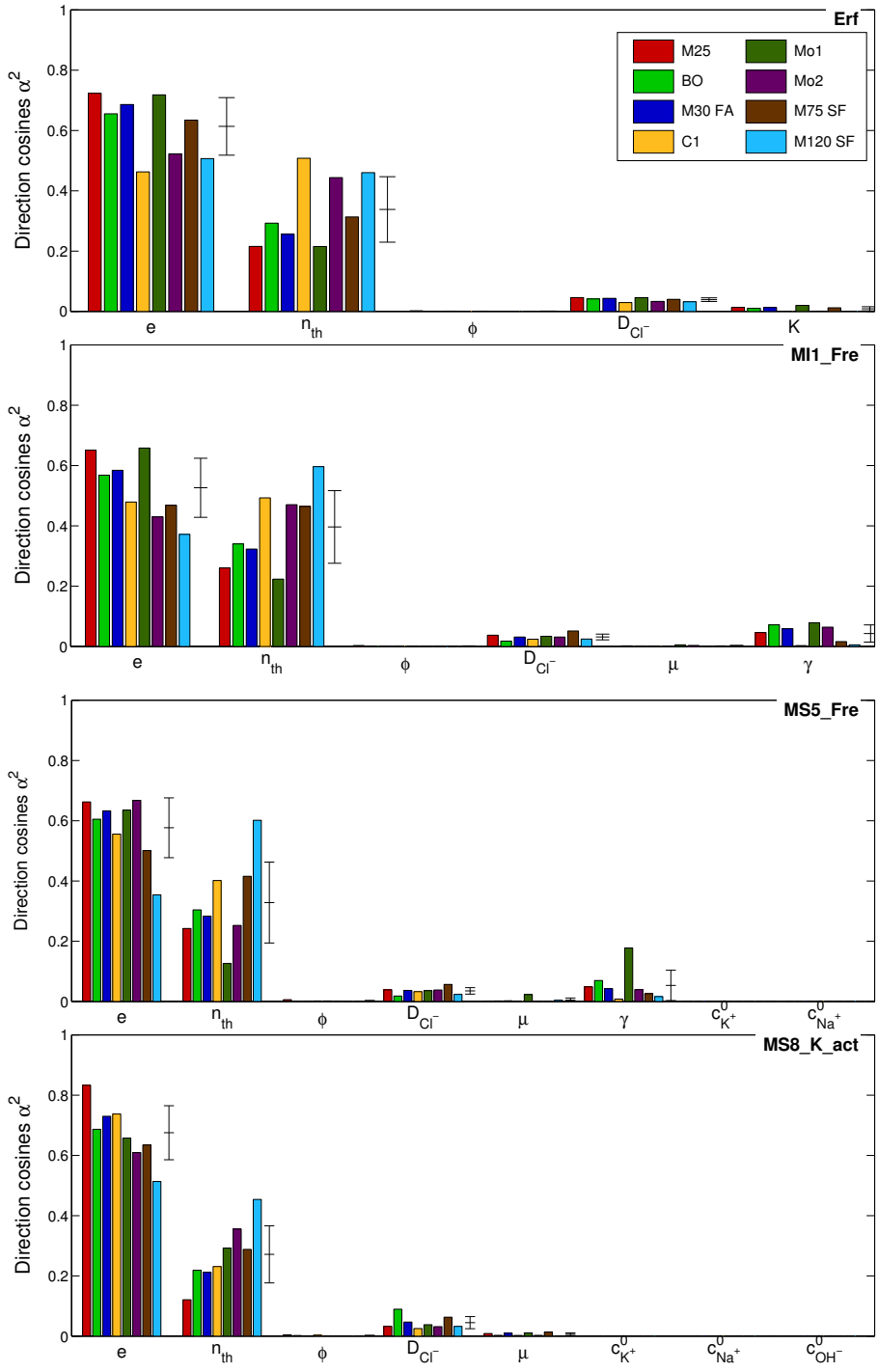


FIGURE 3.4 – Square of the direction cosines α^2 obtained for each set of statistical input data. Four chloride ingress models are tested (up to down): models `Erf`, `MI1_Fre`, `MS5_Fre` and `MS8_K_act`. For each input data X_i, the mean and the standard deviation of $\alpha^2(X_i)$ are indicated using a solid black line.

Nevertheless, no conclusion can be drawn to distinguish between e and n_{th}, the most influencing input data since in some cases α^2 values are of the same order of magnitude, or even $\alpha^2(n_{\text{th}})$ can be higher than $\alpha^2(e)$.

Among the other input data linked to the concrete properties, only α^2 related to the effective chloride diffusion coefficient D_{Cl^-} and the power coefficient γ of the *Freundlich* isotherm are significantly different from 0. As a whole, it confirms that D_{Cl^-} is a key input data among the concrete properties.

The influencing role of the chloride binding isotherm parameters is now studied more specifically. K and C_{ads} (used in models `Erf` and `MS8_K_act`, respectively) represent the slope of the CBI (the *Kari* model is almost linear (*cf.* Chapter 2). Their α^2 values are close to zero. Regarding the models `MI1_Fre` and `MS5_Fre`, the chosen *Freundlich* description corresponds to a two-parameter CBI, *i.e.* μ is linked to the slope from the origin while γ expresses the non-linear nature of the CBI. $\alpha^2(\gamma)$ is higher than α^2 values associated with the other input data characterizing chloride binding. Such results are difficult to interpret with physical or chemical arguments. Nonetheless, it seems to correspond to the chosen significant variability of parameter γ which is based on a previous study (see Chapter 2). Due to several numerical calibrations of CBI parameters performed for a large panel of concretes, the authors have indeed shown that γ is randomly distributed between 0.2 and 1.0 with no clear ranking according to the kind of concrete. It confirms the difficulty to use this parameter for a consistent description of the CBI.

Also other input data related to concrete properties exist and are considered as random variables, *i.e.* the porosity, and the initial alkali and hydroxide concentrations. Their α^2 values are close to 0. Therefore, no advanced knowledge of these input data (*e.g.* mechanical pore solution extraction in order to determine initial alkali and hydroxide concentrations) is required to accurately predict T_{SL}.

A comparative study with results previously published in the literature can now be conducted. In general, sensitivity analyses were performed in case of analytical chloride ingress models (derived from the error function) [218,240,243], except the article of Conciatori *et al.* [238] (multi-species model STADIUM®). All these results are consistent with each other: the concrete cover thickness and the critical chloride content are the key input data to predict the SL of RC structures immersed in seawater. Let's note that Saassouh and Lounis [218] consider a low standard deviation (20%) for the critical chloride content, and thus find a limited impact on the SL prediction. For the input data linked to the concrete properties, the most influencing input data is the apparent chloride diffusion coefficient which encompasses both transport phenomena and binding effects. By comparison, regarding the chloride ingress models studied in the present chapter, the effective chloride diffusion coefficient D_{Cl^-} is a key input data among the studied concrete properties, whereas the influence of the binding parameters seems to be limited.

3.6.2 Elasticities with respect to the mean value

The comparison between absolute values of the elasticities with respect to the mean value $|\varepsilon_m|$ of each input data X_{i} is shown in Figure 3.5. As mentioned in the previous section dealing with direction cosines, for each input data X_{i}, no clear trend appears with respect to the studied concretes and the kind of model. Nevertheless, some discussions remain valid to the four studied chloride ingress models.

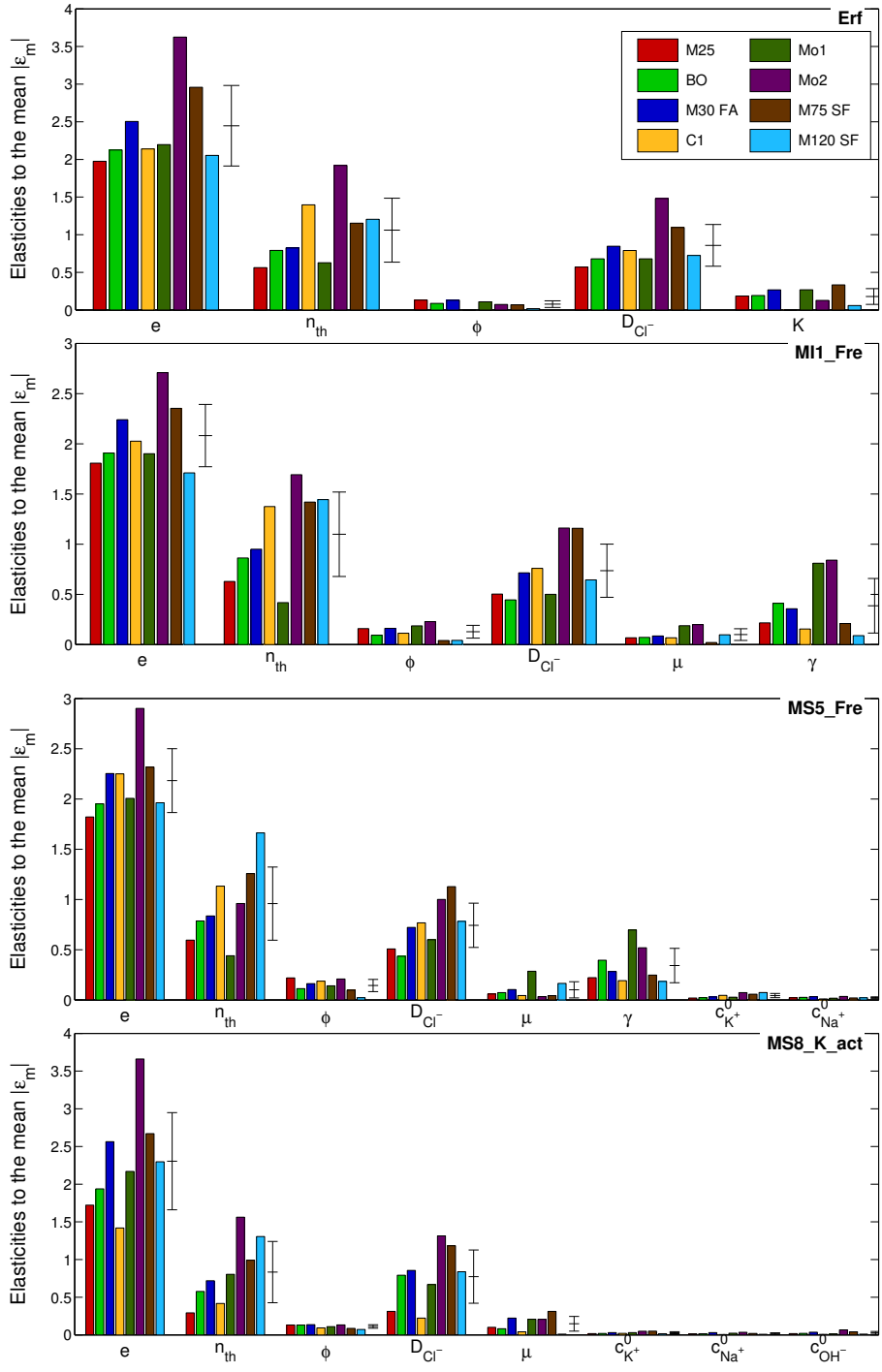


FIGURE 3.5 – Absolute values of the elasticities with respect to the mean $|\varepsilon_m|$ obtained for each statistical input data. Four chloride ingress models are tested (up to down): models `Erf`, `MI1_Fre`, `MS5_Fre` and `MS8_K_act`. For each input data X_i, the mean and the standard deviation of $|\varepsilon_m(X_i)|$ are indicated using a solid black line.

The elasticity of the concrete cover thickness $|\varepsilon_m(e)|$ is between 1.4 and 3.6. A clear distinction between $|\varepsilon_m(e)|$ and $|\varepsilon_m(n_{\text{th}})|$ is noticed ($|\varepsilon_m(n_{\text{th}})|$ is between 0.3 and 1.7). This confirms the crucial role of these two input data in the calculation of β.

As a second step, a focus on the input data related to solely the concrete properties can be made. $|\varepsilon_m(D_{Cl^-})|$ is between 0.5 and 1.5 which represents the same order of magnitude than $|\varepsilon_m(n_{\text{th}})|$. This reinforces the idea that chloride ingress is mainly controlled by transport phenomena. $|\varepsilon_m(\phi)|$ is negligible whatever the type of concrete and model suggesting that an approximated value can be chosen for this parameter. This is in line with an *a priori* assessment based on models or the use of approximated relationships. For instance, usual relationships between compressive strength and porosity [249] could be useful.

Furthermore, Figure 3.5 allows an analysis of the influence of the chloride binding isotherm description. Considering the input data linked to the slope of the chloride binding isotherm (K, μ and C_{ads}), the elasticities with respect to the mean stay in the same order of magnitude (between 0.01 and 0.3). Like for the porosity, these low values of $|\varepsilon_m|$ indicate a limited influence of these input data and allow an assessment of first order for them. Among others, two methods for determination of K, μ and C_{ads} seem possible. On the one hand, the analytical formula proposed by Baroghel-Bouny *et al.* [46] can be used, where the binding capacity is directly related to the content of `C-S-H`, residual aluminates `C3A` and `C4AF`. On the other hand, the values proposed in the Chapter 2 for a large range of cementitious materials can be employed.

Note that in the specific case of the *Freundlich* description, a significant weight is observed on the parameter γ ($|\varepsilon_m(\gamma)|$ is between 0.088 and 0.85). This confirms the observation made in Section 3.6.1 based on the analysis of the direction cosines.

Considering the two multi-species models (`MS5_Fre` and `MS8_K_act`), $|\varepsilon_m|$ values for the initial concentrations of alkali and hydroxide ions are close to 0. Initial concentrations of these ions can thus be determined using approximate hydration models or assessed using analogies with similar concretes since the low level of accuracy for these methods does not impair the ability of the used chloride ingress models to predict T_{SL}. This statement confirms *a posteriori* the choice made in Section 3.4 to consider initial ion concentrations by comparison with similar concretes studied in the literature.

3.6.3 Elasticities with respect to the standard deviation

The absolute values of the elasticities $|\varepsilon_\sigma(X_{\text{i}})|$ with respect to the standard deviation of each input data X_{i} are illustrated in Figure 3.6. As described in the previous discussion about the direction cosines and the elasticities with respect to the mean values, $|\varepsilon_\sigma|$ seems to be independent of the type of concrete and/or used model. Again, the standard deviations of e and n_{th} play a crucial role in the assessment of β: the mean value of $|\varepsilon_\sigma(e)|$ and $|\varepsilon_\sigma(n_{\text{th}})|$ are around 0.65 and 0.4, respectively.

The influence of the standard deviation of the other input data is weak in comparison to those of e and n_{th}. In case of input data linked to transport properties, D_{Cl^-} and ϕ, $|\varepsilon_\sigma|$ values are close to 0. ϕ can

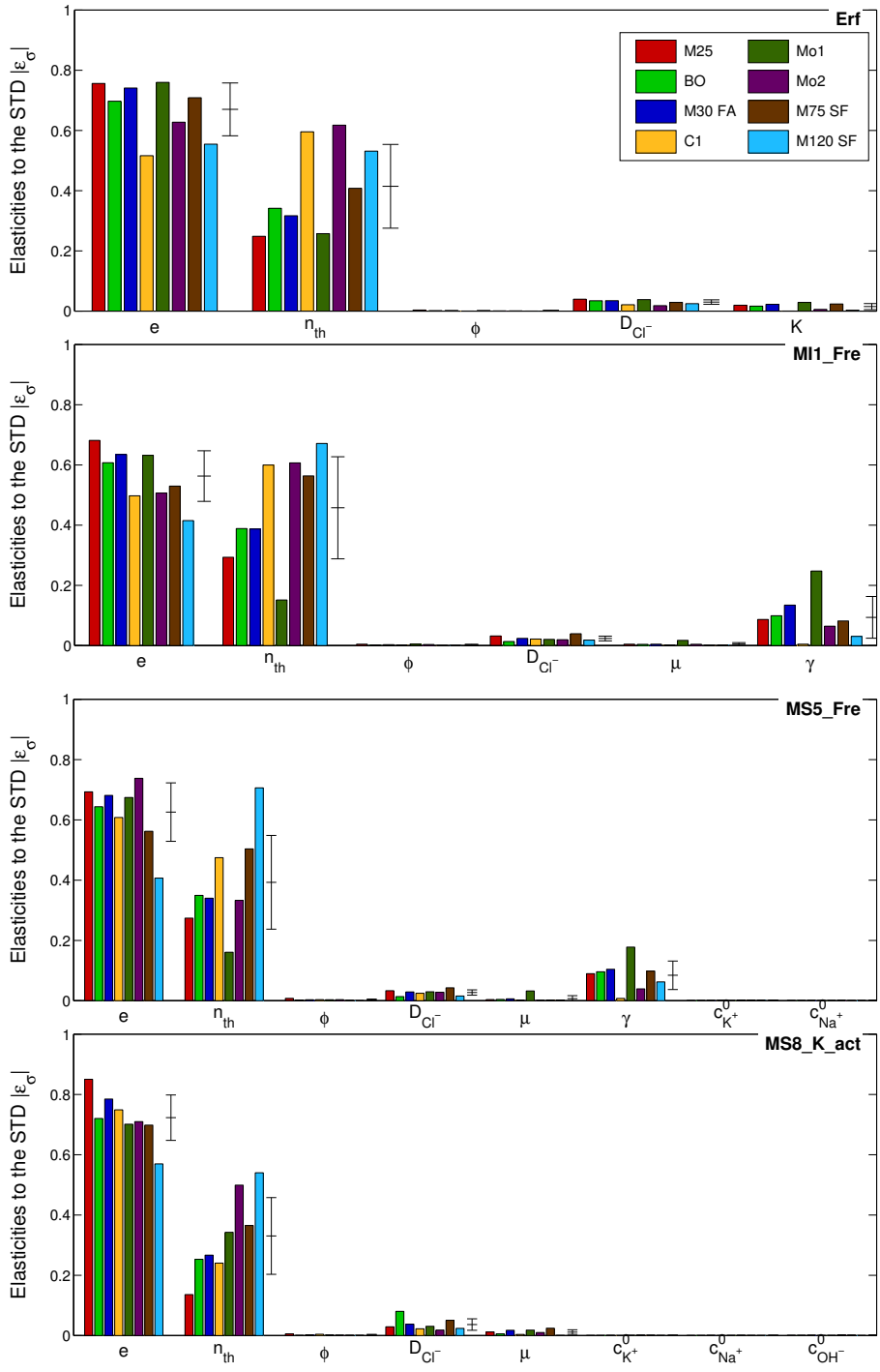


FIGURE 3.6 – Absolute values of the elasticities with respect to the standard deviation $|\varepsilon_\sigma|$ obtained for each statistical input data. Four chloride ingress models are tested (up to down): models `Erf`, `MI1_Fre`, `MS5_Fre` and `MS8_K_act`. For each input data X_i, the mean and the standard deviation of $|\varepsilon_\sigma(X_i)|$ are indicated using a solid black line.

thus be considered as deterministic. Regarding D_{Cl^-}, the calculated results highlight a weak influence of its standard deviation; it suggests not to pursue a more comprehensive determination of its statistical distribution and the one chosen in the present chapter seems relevant (log-normal and 10% as a coefficient of variation).

Let us focus now on input data describing the interactions between the chloride ions and the solid matrix. In spite of arbitrarily high coefficients of variation (20%), all $|\varepsilon_\sigma|$ related to the input data representing the slope of chloride binding isotherm (K, C_{ads} and μ) are negligible, which encourages not to go further in the determination of their statistical distributions as well. In case of the models `MI1_Fre` and `MS5_Fre`, the most significant variable in terms of $|\varepsilon_\sigma|$ is γ. Globally, its influence seems even higher than the input data representing the slope of CBI but lower than e and n_{th}. This again highlights that the chosen important variability of this input data has an impact on the calculated β, *i.e.* an essential role among the input data linked to the concrete properties.

$|\varepsilon_\sigma|$ values for initial alkali and hydroxide ions have been determined; they are close to 0. These three concentrations can then be defined as deterministic. Such results confirm the arbitrary hypothesis to define their statistical distribution as log-normal with a coefficient of variation of 20%. This choice seems not to influence the SL prediction.

3.7 Influence of the initial chloride concentration, case of concretes blended with ground granulated blast furnace slag

The influence of the initial chloride concentration considered or not as a random data is discussed in this section. Since the beginning of this chapter, the initial chloride concentration is considered as a deterministic input data. Only materials with an initial chloride concentration close to zero have been studied. But this is not the case of concrete using ground granulated blast furnace slag (GGBS) like the materials BO-III and LR59-III (see Table 3.2). In case of this kind of concrete, using Equation 1.5, the calculated initial chloride content is higher than the critical chloride content for corrosion initiation defined by Polder [65] and chosen in this thesis. It is not relevant to consider that the corrosion of reinforced concrete made with CEM III begins since the pouring of concrete. The European concrete standard EN 206-1 [13] stipulates that the total chloride content in reinforced content must be lower than 0.65% by mass of binder. This limit value will be used as mean value of the statistical distribution of the critical chloride content, for materials made with CEM III.

In order to measure the influence of the initial chloride concentration, the following strategy is adopted. In case of model `Erf`, results in terms of β-curves and direction cosines are compared according to two scenarios. On the one hand, the random vector defined in Equation 3.1 is used (scenario called "$c^0_{Cl^-}$ deterministic"). On the other hand, the initial chloride concentration is also considered as a random variable and thus, the considered random vector is $\mathbf{X}_{\texttt{Erf}} = \left[e\ n_{\text{th}}\ \phi\ D_{Cl^-}\ Kc^0_{Cl^-}\right]$ (scenario called "$c^0_{Cl^-}$ probabilistic"). As for the initial potassium and sodium concentrations, a log-normal distribution with a coefficient of variation equal to 20% is chosen.

For all the materials, β-curves are illustrated considering the two scenarios "$c^0_{Cl^-}$ deterministic" and "$c^0_{Cl^-}$ probabilistic" (see Figure 3.7). No impact on the reliability index β can be observed between the two scenarios : almost identical β-curves are determined, in particular, for the concretes BO-III and LR59-III, made with CEM III (see the bottom of the Figure 3.7). Thus, taking into account the initial chloride concentration as a random data does not modify the reliability T_{SL} prediction.

Nevertheless, the sensitivity analysis results can be modified in function of the chosen strategy. The direction cosines are considered (see Figure 3.8), only for two materials BO and BO-III. They are both representative of two types of materials : concrete with (BO) and without (BO-III) GGBS. As a result, the initial concentrations of chloride ions are 0 and 49.5 mol/m^3 for BO and BO-III, respectively. On the left of the Figure 3.8, results for concrete BO are identical. No influence of the chosen strategy can be detected. On the contrary, on the right of the Figure 3.8, a comparison is also proposed for the concrete BO-III. Results are clearly different. The values of the square of the direction cosines for all the input data are impacted by the introduced new random data, except that of the critical chloride content. The square of the direction cosine for $c^0_{Cl^-}$ is close to 0.11, the highest value among the data related to the concrete material (only the weights of e and n_{th} are higher). The introduction of this new random data conducts to a new repartition of the weight of the variable: reductions for the concrete cover depth e (important) and the effective chloride diffusion coefficient D_{Cl^-} whereas increases for the slope of the chloride binding isotherm (K) and the porosity ϕ.

This section highlights the important role of the initial chloride concentration : in case of material with a low content of chloride ions initially, this input data does not influence the reliability prediction. On the contrary, for concrete with GGBS (leading to chloride initially present in the pore solution), the initial chloride concentration can influence the predictive result. Nevertheless, this study remains limited and must be continued considering more sophisticated models (such as `MS5_Fre` or `MS8_K_act`) and a broader diversity of materials.

3.8 Influence of the correlation

The possible influence of some correlation coefficients is evaluated in this section. This is relevant because it is likely that durability indicators are correlated [250]. For this purpose, the following strategy is adopted. In case of models `Erf` and `MI1_Fre`, results in terms of β-curves and direction cosines are compared according to two scenarios: the vector $\mathbf{X}$ is an independent random vector (scenario called "Independent") or the correlation coefficients $r(\phi, D_{Cl^-}) = 0.7$, $r(\phi, CBI) = -0.7$ and $r(D_{Cl^-}, CBI) = -0.7$ are introduced (scenario called "$r(\phi, D_{Cl^-}, CBI)$"). The correlation coefficient used in this section is defined in the Appendix C. CBI means the parameters K or μ of the linear and *Freundlich* isotherms, depending on the considered model. Due to a lack of experimental data, the authors have arbitrarily chosen for a correlation coefficient of 0.7 since this value is sufficiently high to potentially influence the reliability calculation. A negative sign for the correlation coefficient means that the influence of the variables is opposite.

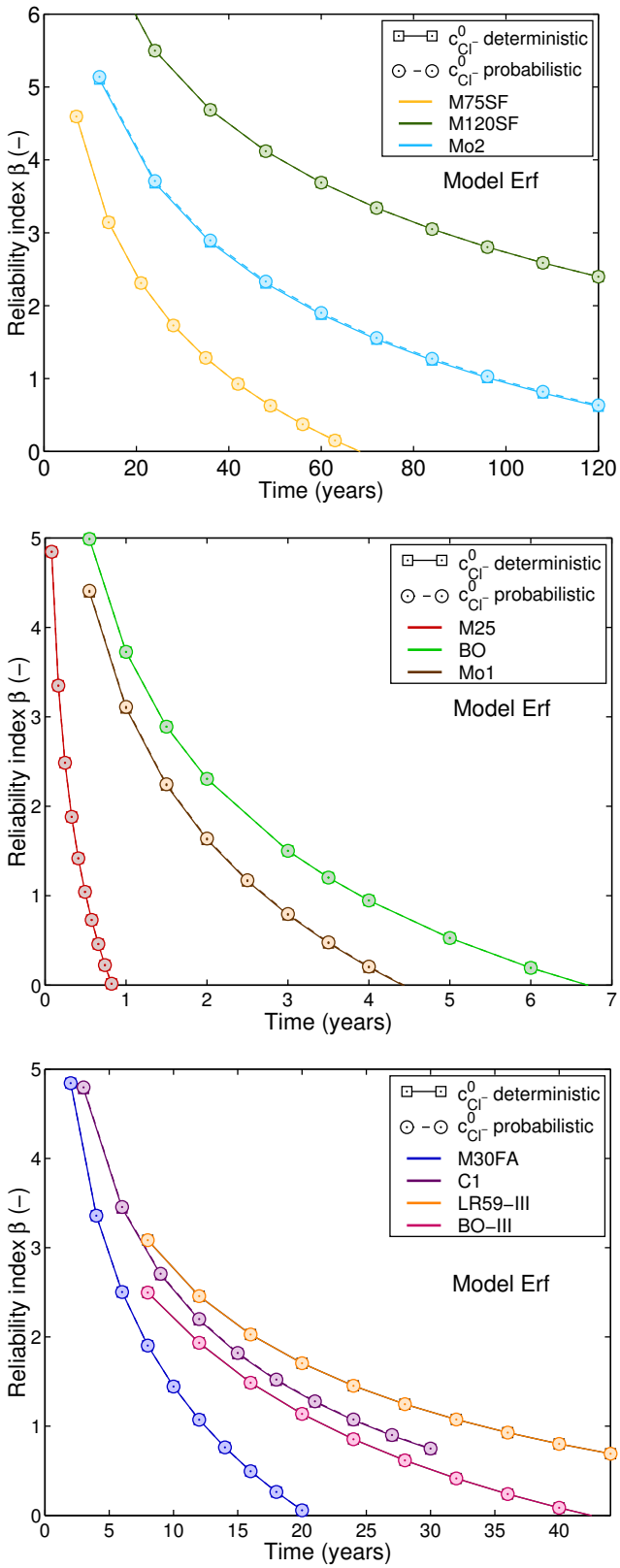


FIGURE 3.7 – Comparison of the β-curve between two scenarios "$c^0_{Cl^-}$ deterministic" and "$c^0_{Cl^-}$ probabilistic" for the chloride ingress model `Erf`.

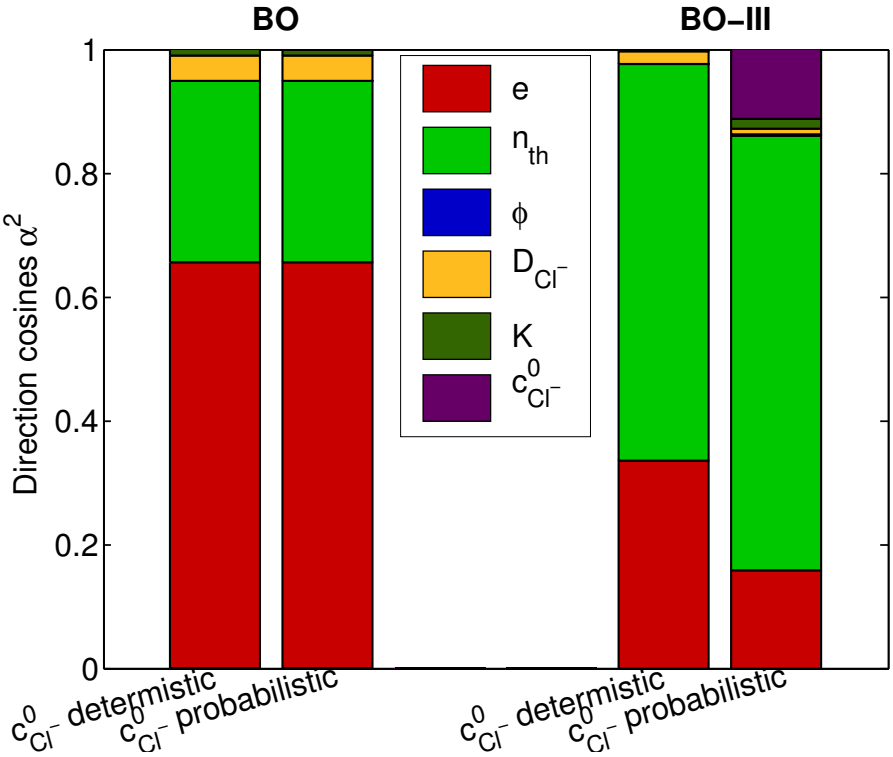


FIGURE 3.8 – Square of the direction cosines α^2. Two scenarios ("$c^0_{Cl^-}$ deterministic" and "$c^0_{Cl^-}$ probabilistic") and one model (`Erf`) are considered.

Whatever the considered scenarios (independent or with correlations), almost identical β-curves are determined (see Figure 3.9). Thus, taking into account the correlation coefficient among D_{Cl^-}, ϕ and CBI does not modify the reliability T_{SL} prediction.

However, it is possible that the introduced correlation coefficients modify the sensitivity analysis conclusions. To simply discuss this issue, the comparison between an independent and a correlated vector $\mathbf{X}$ in terms of the square of the direction cosines is performed in Figure 3.10. Unexpectedly, all the input data can be impacted by the introduction of correlation coefficients, and not only those which are correlated. Nevertheless, in most cases, these changes do not modify the relative influence of each input data. Whatever the scenario, the concrete cover thickness (e) and the critical chloride content (n_{th}) remain to be the key input data. Globally, for other input data, the orders of magnitude for α_{i}^2 remain much lower than those of e and n_{th}.

As seen before, $\alpha^2(\phi)$ is close to 0 and $\alpha^2(D_{Cl^-})$ is low but not negligible for independent variables. But the introduction of correlation conducts to an increase of the weight of ϕ to reach that of D_{Cl^-}. Thus, the role of the porosity could not be insignificant. Dealing with the CBI parameters, α^2 values varies as follows : $\alpha^2(\gamma)$ is significantly different from 0, but still remaining much lower than $\alpha^2(e)$ and $\alpha^2(n_{\mathrm{th}})$; $\alpha^2(K)$ and $\alpha^2(\mu)$ values (already low for independent variables) decreases for the scenario $r(\phi, D_{Cl^-}, CBI)$.

This discussion globally highlights the weak effect of correlations on the sensitivity analysis. Never-

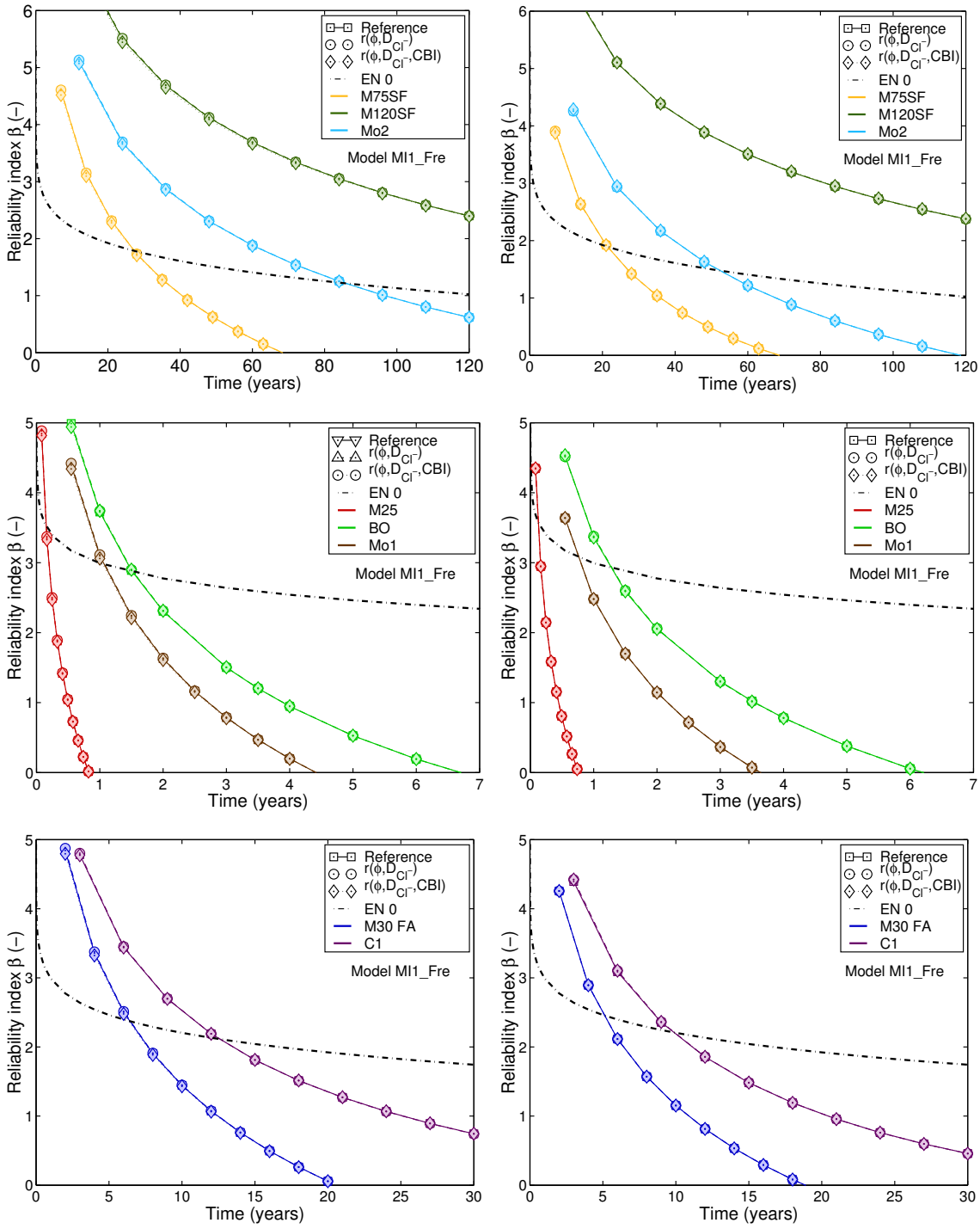


FIGURE 3.9 – Comparison of the β-curve between two scenario "Independent" and "$r(\phi, D_{Cl^-}, CBI)$". Only the chloride ingress models `Erf` (left column) and `MI1_Fre` (right column) are illustrated for examples.

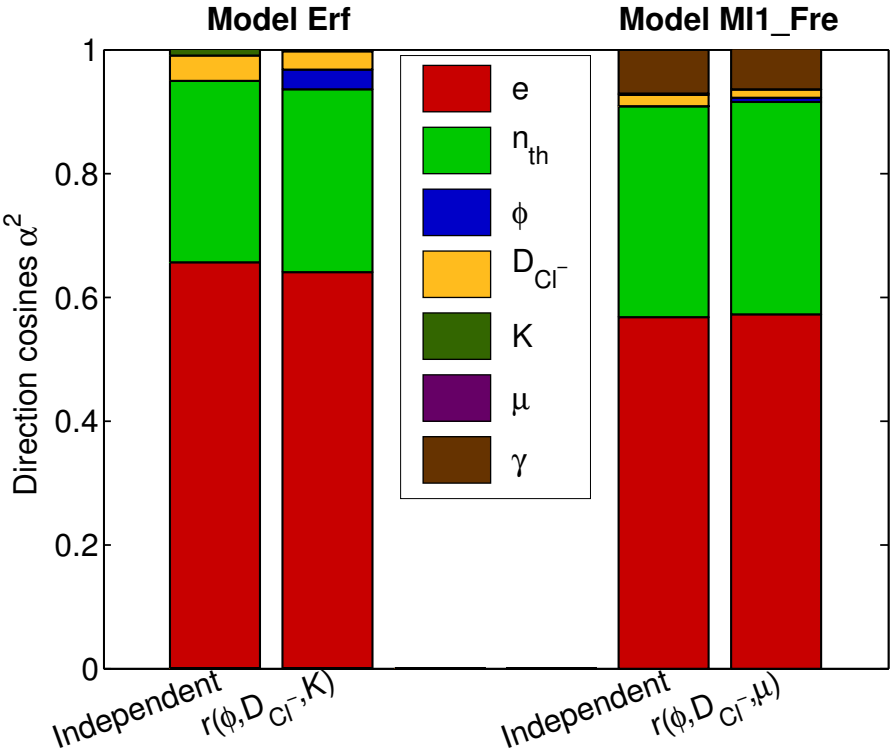


FIGURE 3.10 – Square of the direction cosines α^2 for the concrete BO for two scenarios (Independent and $r(\phi, D_{Cl^-}, CBI)$) and two models (`Erf` and `MI1_Fre`).

theless, this study remains limited to one concrete and does not allow global conclusions to be drawn.

3.9 Conclusions

A sensitivity analysis of chloride ingress models for reinforced concrete (RC) structures immersed in seawater has been performed in the framework of a reliability approach, *i.e.* the variabilities of the input data are taken into account. A methodology for a probabilistic service life (SL) prediction has been presented.

Once the adopted reliability approach has been verified, the authors have estimated the SL of a set of concretes and mortars, and compared the results with deterministic calculations and the values obtained by the performance approach based on the use of durability indicators. The calculated reliability service life is shorter than the one assessed by deterministic calculations. The performance-based approach of durability proposes the longest service life. There are two plausible explanations. Firstly, the lacks of knowledge of the mechanisms and of their dispersion impose to choose statistical distributions with a large coefficient variation, which leads to reduce the predicted service life. Secondly, a threshold reliability index as a function of time has been chosen, which leads to a reduced service life in comparison with previous studies using a fixed threshold.

Moreover, all the considered approaches are conservative and do not consider the propagation of

corrosion. This is a thing to consider in order to improve the prediction of service life of RC structures since these can be operational as long as the damages due to the corrosion are limited.

A sensitivity analysis has been performed using three different indicators: the direction coefficients, the elasticities with respect to the mean value and the standard deviation. The following conclusions are drawn:

- The study confirms that the key input data to predict the SL of RC structures immersed in seawater are clearly the concrete cover thickness and the critical chloride content. Thus, it is important to define with enough accuracy the mean value and the coefficient of variation of these input data since the determination of the reliability index mainly depends on these two input data.

- The mean value of the effective chloride diffusion coefficient has a similar influence as the critical chloride content, which confirms the key role of diffusion phenomena in the chloride ingress process in comparison to binding capacity of the matrix. Nevertheless, even if the studied concretes belong to a broad range of materials, the role of binding properties could be stronger if concretes blended with a very high content of supplementary cementitious materials were considered.

- In contrast, approximated values can be chosen for the porosity, input data related to the slope from the origin of the chloride binding isotherm and the initial concentrations of alkali (sodium and potassium) and hydroxide ions. They can be determined by analogy with similar materials or by using easy-to-use analytical formula or models. However, regarding the initial concentrations within the concrete, for materials which intrinsically contain a high content of chloride ions (*e.g.* concretes mixed with cement containing blast furnace slag), the importance of the initial chloride concentration seems not to be negligible in terms of the sensitivity of the input data. The conclusions must be confirmed considering more sophisticated modelling tools.

- The elasticities with respect to the standard deviation indicate that the porosity, the initial concentration of alkali (potassium and sodium) and hydroxide ions within the concrete can be considered as deterministic. For other input data, the effective chloride diffusion coefficient and input data linked to the slope of CBIs, approximate statistical distributions are adequate.

- The practical use of the *Freundlich* isotherm turns out to be complex due to the high level of uncertainty which still relies on the power coefficient and the relative weight of this input data in the assessment of SL. Thus, the use of a *Freundlich* description, as a global approximation of physical and chemical interactions between ions and solid matrix, is generating too high uncertainties in the durability prediction of RC structures as long as its scattering cannot be sufficiently controlled. This leads to consider a single parameter CBI as the most relevant way to address chloride binding modelling in order to make the best possible management of uncertainty possible.

- The last part of the present chapter has dealt with the introduction of correlation coefficients between the porosity, the effective chloride diffusion coefficient and the slope of the chloride binding isotherm. The authors have observed no significant influence of correlation effects on reliability

SL predictions. Correlations between input data just seem to modify the influence of input data in a moderate way. However, more investigations are needed to confirm these results.

These conclusions can be summarized as follows: the concrete cover depth, the critical chloride content, the effective chloride diffusion coefficient and the initial chloride concentration, only for high value, are crucial parameters. This may lead to consider a simple model based on Fick's second law for the description of chloride penetration in immersed concrete. Nevertheless, it is necessary to bear in mind that only chloride content profiles are probably not sufficient to predict SL because, as recalled in the Chapter 1 and even if not yet really well-established, the propagation of corrosion is highly controlled by the presence of other species like hydroxide and alkali ions. This consideration simply points out the benefits of more sophisticated models than those based on the mono-diffusion Fick approach.

In the literature, the chloride ingress models developed for saturated conditions are often used for high performance concretes placed in tidal zone. Since these kinds of concrete remain closely saturated, the previous conclusions can be expanded to these materials.

All these conclusions allow a deeper understanding of chloride ingress models since a robust framework has been proposed for reliability service life calculations. The sensitivity analysis quantifies the influence of each input data (mean, standard deviation and correlation coefficient) and enables to identify the input data which necessitate a thorough management of their uncertainties. This finally allows to propose relevant and robust tools to predict SL but also a strategy to limit expensive experimental tests, necessary to determine input data.

Chapter 4

Investigation of moisture transport modelling: sensitivity analysis and determination of liquid water permeability

Summary

Modelling tools have been developed in order to predict moisture profiles in cementitious materials, in function of the characteristics of the porous media, the environmental conditions, *etc.* Those models are necessary to predict the durability of reinforced concrete structures since the physical and chemical phenomena behind the degradation are clearly linked to the moisture properties of the cementitious materials.

Firstly, this chapter proposes to perform, in the framework of a reliability approach, a sensitivity analysis for the two modelling tools presented in Chapter 1, *i.e.* a multiphasic model and a simplified one based on the Richards' equation. The two models are applied in the case of one-dimensional drying in well-defined conditions of two types of concretes (one high performance and one ordinary). The results of the sensitivity analysis point out the importance of the description of the water vapour desorption isotherm and, to a lesser extent, the dependence of the liquid water permeability on the moisture content.

Secondly, based on the results of the sensitivity analysis, the chapter focuses on the identification by numerical inverse analysis of the liquid water permeability of various cementitious materials. Two kinds of experiment are considered: (i) the mass loss kinetics during the drying of a specimen at controlled relative humidity and (ii) saturation profiles assessed by gamma-ray attenuation during the imbibition of a dried or partially-saturated specimen. The results of calibration are compared to the values determined with the Katz-Thompson methods. The values of the liquid water permeability determined by inverse analysis of drying experiments are lower than the Katz-Thompson assessments whereas those obtained by inverse analysis of imbibition experiments are significantly larger.

Thirdly, a benchmark is performed to compare the values of the liquid water permeabilities obtained

by inverse analysis (drying or imbibition) with gas permeability values (steady state regime) and values of liquid water permeability taken from the literature (direct or indirect methods). As expected, the liquid water permeability values are systematically lower than those of the gas permeability which again brings into question the concept of intrinsic permeability. The observed strong scatter of the liquid water permeability values illustrates the necessity to dispose of an assessment of permeability which is consistent with the model used for the durability prediction.

Contents

4.1 Introduction . . . 167

4.2 Reliability sensitivity analysis of the moisture transport models . . . 168

4.2.1 Framework of the calculation . . . 168

4.2.2 Studied materials and statistical input data . . . 170

4.2.3 Reliability index calculations . . . 172

4.2.4 Results of the sensitivity analysis . . . 175

4.2.4.1 Director cosines . . . 175

4.2.4.2 Elasticities with respect to the mean value . . . 177

4.2.4.3 Elasticities with respect to the standard deviation . . . 178

4.2.5 Partial conclusions and recommendations . . . 179

4.3 Inverse analysis based on drying tests . . . 180

4.3.1 Methodology . . . 180

4.3.2 Experimental drying tests . . . 184

4.3.3 Calibration results . . . 186

4.3.4 Effect of the relative permeability function on the liquid water permeability . . . 191

4.3.4.1 Katz-Thompson assessment . . . 191

4.3.4.2 Comparison of relative permeability functions . . . 192

4.4 Inverse analysis based on imbibition tests . . . 195

4.4.1 Methodology - Procedure of the imbibition test . . . 195

4.4.1.1 Materials . . . 195

4.4.1.2 Investigation of imbibition profiles by gamma ray attenuation . . . 196

4.4.1.3 Procedure of the inverse analysis . . . 201

4.4.2 Simplification of the moisture transport model . . . 204

4.4.3 Calibration results . . . 204

4.4.4 Effect of the relative permeability function on the liquid water permeability . . . 208

4.4.5 Effect of hysteresis on the liquid water permeability . . . 210

4.5 Discussion of the liquid water permeability determined with various methods . . . 212

4.5.1 Comparison with the Katz-Thompson methods . . . 213

4.5.2 Comparison with the gas permeability . . . 217

4.5.3 Comparison with data taken from the literature . . . 220

4.6 Conclusion . . . 223

4.1 Introduction

Numerous modelling tools have been developed to predict the moisture transfers in cementitious materials [18, 19, 75, 87, 89, 118, 119, 251, 252]. The models developed at Ifsttar [18, 19, 119] are based on continuous models; they correspond to the multiphasic and Richards models. Although these models were developed and verified as relevant for a large panel of materials, the understanding of many physical phenomena remains insufficient in the case of cementitious materials which show a very specific microstructure (macro to nano-scale, multi-modal, *etc.*).

Thus, the first objective of this study is to perform in the framework of a reliability approach a sensitivity analysis of moisture transport models, in terms of the most influencing input data. As in the case of the sensitivity analysis performed for chloride ingress models (see the Chapter 3), such study requires to define a scenario in which moisture transfer is involved. A drying scenario has been chosen because drying phenomena are representative of most of the durability issues, such as carbonation and shrinkage.

Thiéry *et al.* [107] and Zhang *et al.* [105] pointed out the key role of the liquid water permeability to predict moisture transport within cementitious materials. As will be shown in Section 4.2, this will be confirmed by the sensitivity analysis. It is important therefore to choose a relevant assessment of the liquid water permeability. The present chapter uses a method based on the inverse analysis (by means of a model of moisture transfers) of a kinetics of drying (mass loss curve *vs.* time) as already studied in [18, 105, 119, 253]. The objective is to consolidate and expand the application of the inverse analysis method to a larger range of cementitious materials, and by considering various initial and environmental conditions. During the determination of the liquid water permeability by inverse analysis, one critical step is to select the relative liquid permeability function (*cf.* Section 1.3.4.2) that links the apparent liquid water permeability to the liquid saturation. Three theoretical equations for the relative liquid permeability function are compared and their influence on the calibration of the liquid water permeability is highlighted.

An inverse analysis method is also used to calibrate the liquid water permeability by gamma-ray monitoring of liquid water saturation during an imbibition test. Specimens, totally or partially dried at the beginning of the test, are considered. The choice of the relative liquid permeability function and the initial moisture state are again discussed. In case of partially-saturated specimens, the hysteresis effects on the water vapour sorption isotherm and on the relative liquid water permeability function can be taken into account. Their influence on the calibration of the liquid water permeability is analyzed.

In the last section, results of the inverse analysis methods (drying and imbibition experiments) are compared to the liquid water permeabilities of the same materials using the Katz-Thompson methods [254, 255]. These results are also compared to the gas permeability values for the same materials determined using a Cembureau permeameter [256–258]. Furthermore, values of liquid water permeability determined by various methods (steady state water flow test [259], other indirect methods developed by Scherer *et al.* [260–262], *etc.*) are collected. A benchmark is performed in order to position the results of the inverse analysis with regard to these data previously published in the literature.

4.2 Sensitivity analysis of the moisture transport models in the framework of a reliability approach - Case of drying of cementitious materials

4.2.1 Framework of the calculation

This study considers two one-dimensional continuous models predicting moisture transport within partially water-saturated cementitious materials, namely the multiphasic (MP) and the Richards (R) models (*cf.* Section 1.3.5 for more explanations). Figure 4.1 proposes a schematic representation of these two models and recalls the main mechanisms taken into account: advection of the liquid and gas phases, diffusion of the vapour and dry air, evaporation / condensation, and water sorption onto the surface of the solid matrix. By comparison, it is possible to identify the simplifications which have led to formulate the Richards model. It is based on the assumption that the gas advection is so fast that it dissipates any gas pressure variation. As a result, the gas pressure can be considered as constant within the specimen.

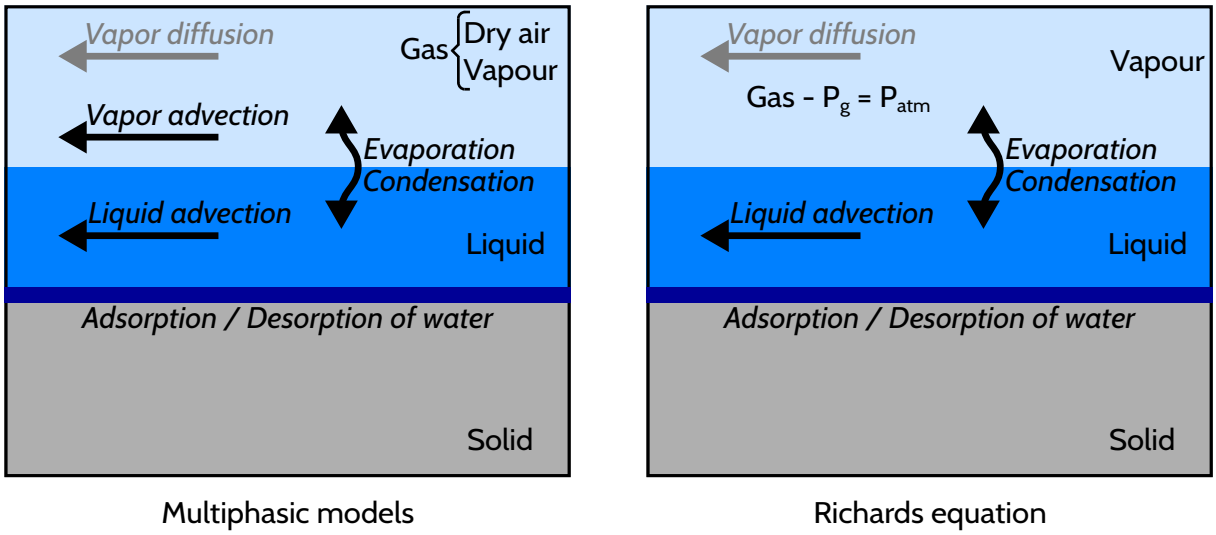


FIGURE 4.1 – Schematic representations of the mechanisms considered in the multiphasic models and the Richards equation in case of a one-side drying experiment of the specimen (left side of the specimen is on contact of the environment.

The sensitivity analysis will consider a one-side drying experiment of concrete specimen at an external relative humidity equal to 53.5% and at the atmospheric pressure (P_g = 10^5 Pa). The cementitious material is initially saturated and the initial gas pressure is considered equal to the atmospheric pressure. Note that the initial saturation is supposed to be equal to 0.999 for numerical reason since at $S = 1$ the moisture capacity $\frac{\partial S}{\partial P_c}$ becomes infinite. The specimen is a cylinder with a height and a diameter equal to 7 cm.

Different details about these models have to be specified in function of the simulated drying test. The main water vapour desorption isotherm (WVDI) described using the van Genuchten equation (*cf.* Equa-

tion 1.22) is considered. The chosen liquid water relative permeability function is the function Mualem b $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ (*cf.* Equation 1.38) [18, 107, 119]. The flux boundary condition is chosen in order to describe the interaction between the material and the surrounding ambient environment (*cf.* Equation 1.51).

The principles of the reliability calculations have been detailed in Chapter 3 and Appendix C. First, the random vector is chosen among the input data of each model:

$$\begin{aligned}
\mathbf{X}_{\mathrm{MP}} &= \left[\underbrace{\phi \; K_{\mathrm{l}} \; K_{\mathrm{g}} \; a_{\mathrm{d}} \; n_{\mathrm{d}}}_{\text{Material properties}} \; \underbrace{l_{\mathrm{Mub}} \; x_{\mathrm{D_1}} \; x_{\mathrm{D_2}} \; E}_{\text{Model parameters}} \right] \\
\mathbf{X}_{\mathrm{R}} &= \left[\underbrace{\phi \; K_{\mathrm{l}} \; a_{\mathrm{d}} \; n_{\mathrm{d}}}_{\text{Material properties}} \; \underbrace{l_{\mathrm{Mub}} \; x_{\mathrm{D_1}} \; x_{\mathrm{D_2}} \; E}_{\text{Model parameters}} \right]
\end{aligned} \tag{4.1}$$

As a reminder, ϕ, K_{l} and K_{g} are the global porosity (-), the liquid water and the gas permeabilities (m^2), respectively. The WVDI is described using the van Genuchten function (*cf.* Equation 1.22) with two parameters a_{d} and n_{d} (-,-). l_{Mub} is a power parameter (-) used in the liquid water relative permeability function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ (*cf.* Equation 1.38). $x_{\mathrm{D_1}}$ and $x_{\mathrm{D_2}}$ are the parameters (-) of the Millington function (*cf.* Equation 1.34). E is the emissivity (s/m), involved in the flux boundary condition (*cf.* Equation 1.51).

Two kinds of input data are probabilized: on the one hand, the material properties specific to each concrete and, on the other hand, the model parameters independent of the studied material (see Equation 4.1). Some model parameters are considered as probabilistic due to the high level of uncertainties that characterizes them. Nevertheless, those parameters cannot be reduced to the same status as the material properties and their sensitivity analysis will be led in parallel. Note that the random vectors $\vec{X}_{\mathrm{R}}$ and $\vec{X}_{\mathrm{MP}}$ are different since the gas permeability K_{g} is not considered in the Richards equation.

The second step of the approach is to determine a failure scenario associated to a limit state function. Since it is difficult to consider a failure scenario on the unique basis of a moisture transport model, a first approach is to refer to a durability issue such as carbonation which occurs optimally in a non-saturated cementitious material for *RH* in the range 50%-70%. A relevant upper threshold value can be 80% of liquid water saturation [263]. Thus, a first idea of failure scenario G_1 compares the concrete cover thickness e with the maximum depth $x_{(\mathrm{S=80\%})}$ for which the saturation is below 80%:

$$G_1(\mathbf{X},t) = e - x_{(\mathrm{S=80\%})}(\mathbf{X},t) \tag{4.2}$$

Considering the most severe environment for corrosion induced by carbonation (XC4) as defined in the European standard EN 206 [13], minimal value for the concrete cover thickness e is equal to 3.5 cm which is chosen for the calculations. This scenario is named "saturation" scenario. Note that a more realistic scenario related to carbonation will be studied in Chapter 5.

Another idea for the limit-state function refers to the mass loss monitoring of a concrete specimen during a drying test. This second failure scenario G_2, named "mass", is defined arbitrarily as the differ-

ence between 50% of the theoretical maximum mass variation and the mass variation at time t:

$$G_2(\mathbf{X},t) = \frac{1}{2}\Delta m_{\max} - \Delta m(\mathbf{X},t) \tag{4.3}$$

The maximum mass variation $\Delta m_{\max}$ is defined as the water loss for the concrete specimen between a fully-saturated state and the equilibrium state with the environment. It can calculate using the following equation:

$$\Delta m_{\max} = \phi V \left[1 - S(RH^{ext})\right] \tag{4.4}$$

$\Delta m_{\max}$ is dependent on the porosity ϕ of the material and the WVDI curve (*i.e.* parameters a_{d} and n_{d} of the isotherm, *cf.* Equation 1.22).

4.2.2 Studied materials and statistical input data

The sensitivity analysis is performed for the concretes BO (ordinary) and BH (high performance) [253]. The concrete BO has been previously presented in Table 2.3 (see Chapter 2 and Appendix D). The concrete BH, made with a cement CEM I 52,5 HTS (Le Teil, Lafarge), contains 10% by mass of silica fume[6]. The main characteristics of this concrete are detailed in Table 4.1.

Let us now describe the input data for the model, including material properties. For the studied materials, the accessible-to-water porosity ϕ is assessed by hydrostatic weighing according to the French Standard NF P18-459 [46, 195]. The gas permeability K_{g} is determined by means of a Cembureau con-

[6]The mix composition of this concrete is also available in the Annex D.

TABLE 4.1 – Mix-composition, average 28-day cylinder compressive strength and average porosity accessible to water of concrete BH [74].

Concrete	**BH**
Gravel (G) content (kg/m^3)	1265
(min/max grain size (mm))	(4/20)
Sand (S) content (kg/m^3)	652
(min/max grain size (mm))	(0/5)
Cement (C) content (kg/m^3)	421
Fly ash (FA) content (kg/m^3)	0
Silica fume (SF) content (kg/m^3)	42.1
Water (W) content (kg/m^3)	112.3
Super-plasticisers (SP) content (kg/m^3)	7.59
Retarder (R) content (kg/m^3)	0
C_3A content (% by mass of clinker)	4.3
C_4AF content (% by mass of clinker)	6.9
Water-to-cement ratio (W/C) (-)	0.27
Water-to-binder ratio (W/B) (-)	0.24
Silica fume-to-binder ratio (SCM/B) (-)	0.10
Gravel-to-sand ratio (G/S) (-)	1.9
Average 28-day cylinder compressive strength (MPa)	115.5

stant head permeameter [253] whereas the liquid water permeability is calibrated by inverse analysis on a mass change profile during a drying experiment [253]. The sorption parameters (a, n) of the van Genuchten [78] function are evaluated by a calibration of the experimental data provided by the equilibrium method for the determination of the sorption isotherms [76] (*cf.* Equation 1.22).

Other input data are related to the model parameters. The values proposed by Mualem [91] for the parameters of the function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ are chosen (*cf.* Equation 1.38). Such function depends on the van Genuchten parameters of both the main desorption and adsorption curves. Thiéry [107] calibrated the three parameters ($l_{k_{\mathrm{rg}}}$, $q_{k_{\mathrm{rg}}}$, $\gamma_{k_{\mathrm{rg}}}$) of k_{rg} function for a large panel of materials on the basis of experimental data published by Villain *et al.* [111] (*cf.* Equation 1.46).

The values of the material properties for concretes BO and BH, the model parameters, as well as the initial and boundary conditions, are detailed in the Table 4.2. Statistical distributions for all the input data are shown.

Let us now consider the statistical distributions of the material properties. The statistical distribution of the porosity is based on previous publications in the literature [61, 212, 236, 244] (same choice as the Chapter 3). Aït-Mokhtar *et al.* [244] proposed for the gas permeability a log-normal distribution with a coefficient of variation close to 10% (in fact 11-12%). A distribution is also chosen for the liquid water permeability due to a lack of data in the reviewed literature. Parameters (a_{d}, n_{d}) for the main desorption curve are also considered as statistical variables. A log-normal distribution with a coefficient

TABLE 4.2 – Main properties of the studied concretes [76, 77, 79, 253].

Concretes				**Statistical law**	**Mean Value**		**Coefficient of variation (%)**
					BO	**BH**	
Material properties	Average accessible-to-water porosity ϕ (-) (age[a])			LN	0.124 (90 d)	0.066 (90 d)	10
	Liquid-water permeability K_{l} (10^{-22} m^2)			LN	30	6	10
	Gas permeability K_{g} (10^{-16} m^2)			LN	0.54	0.25	10
	Water Vapour Sorption Isotherm	Desorption	a_{d} (10^6 Pa)	LN	40.63	80.62	10
			n_{d} (-)	LN	1.96	2.13	10
		Adsorption	a_{w} (10^6 Pa)	D	5.84	10.47	-
			n_{w} (-)	D	1.49	1.47	-
Model parameters	Resistance factor		$x_{\mathrm{D_1}}$ (-)	U	2	2	37.5
			$x_{\mathrm{D_2}}$ (-)	U	4	4	18.75
	Liquid relative permeability $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S)$		l_{Mub} (-)	LN	0.5	0.5	10
			q_{Mub} (-)	D	2	2	-
	Gas relative permeability $k_{\mathrm{rg}}^{\mathrm{Mu}}(S)$		$l_{k_{\mathrm{rg}}}$ (-)	D	7.15	7.15	-
			$q_{k_{\mathrm{rg}}}$ (-)	D	-8.02	-8.02	-
			$\gamma_{k_{\mathrm{rg}}}$ (-)	D	3.99	3.99	-
Initial conditions			S (-)	D	0.999	0.999	-
			P_{g} (10^5 Pa)	D	1	1	-
Boundary conditions			RH (-)	D	0.535	0.535	-
			P_{g} (10^5 Pa)	D	1	1	-
Emissivity E (10^{-8} s/m)				LN	2.188	2.188	10

Statistical laws are specified using abbreviations: log-normal (LN), uniform (U) and deterministic (D) distributions.

[a] For the accessible-to-water porosity experiments, the specimens were cured in water during the time specified into brackets.

of variation equal to 10% is arbitrarily chosen. Parameters (a_w, n_w) for the main adsorption curve are chosen deterministic since they only influence the calculation of the liquid water relative permeability function $k_{rl,d}^{Mub}(S)$. It will be assumed arbitrarily that except the variability of a_d and n_d, the variability of this function is only driven by the parameter l_{Mub} (*cf.* the following paragraph).

A part of the model parameters are also considered as random variables. This is particularly the case of the Millington parameters. Zhang *et al.* [77] have performed a comprehensive study of cup tests results and sorption data, and assessed those two parameters for cement pastes covering a wide range of water-to-cement ratio (0.24-0.6). Due to a broad dispersion of results, a relevant approach is to choose uniform distributions for the Millington parameters, considering the minimum and the maximum values as limits for their distributions. Another parameter is also considered as a random variable: the parameter l_{Mub} (linked to the effect of tortuosity) of the liquid water relative permeability function $k_{rl,d}^{Mub}(S)$. Due to a lack of data in the reviewed literature, an arbitrary statistical law is chosen, *i.e.* a log-normal distribution with a coefficient of variation equal to 10%. The other parameter q_{Mub} of the function $k_{rl,d}^{Mub}(S)$ is chosen deterministic in order to simplify the reliability approach. Concerning the parameters of the gas relative permeability function $k_{rg}^{Mu}(S)$, available experimental data [107] seems to converge to an intrinsic curve whatever the concrete. The variability on the three parameters ($l_{k_{rg}}$, $q_{k_{rg}}$ and $\gamma_{k_{rg}}$) is thus not considered.

A final step must consider the initial and boundary conditions. They are chosen deterministic since the sensitivity analysis considers a laboratory drying test. On the contrary, for the emissivity E (parameter for the boundary condition), a log-normal distribution with a coefficient of variation equal to 10% is chosen in order to consider the existing variability for the interactions between the material and the external environment.

4.2.3 Reliability index calculations

Figure 4.2 illustrates the profiles of the reliability index (β-profiles) for BO and BH concretes, considering the "mass" and "saturation" scenarios. These calculations are performed considering the *FORM* method. the reliability index β equal to 1.5 is illustrated in a black dotted line in order to fix the time at which the sensitivity analysis will be performed (intersection between $\beta = 1.5$ and the β-profile).

Whatever the material or the considered failure scenario, the two moisture models (multiphasic and Richards) predict similar β-profiles ; it is consistent with previous conclusions in the literature [77, 264]. Thanks to an asymptotic approach and considering the liquid water permeability K_l is much lower than the gas permeability K_g, Zhang [77] concludes that the multiphasic model can indeed be simplified into the Richards model.

Whatever the failure scenario, β-values for BH are lower than those assessed for BO. Such result can be explained by physical arguments. To address this, it is considered the saturation profiles predicted by the Richards equation and the time evolution of the relative mass loss $\frac{\Delta m}{\Delta m_{max}}$ (see Figure 4.3[7]).

[7]The mean values of each random variables are used in the Figure 4.3.

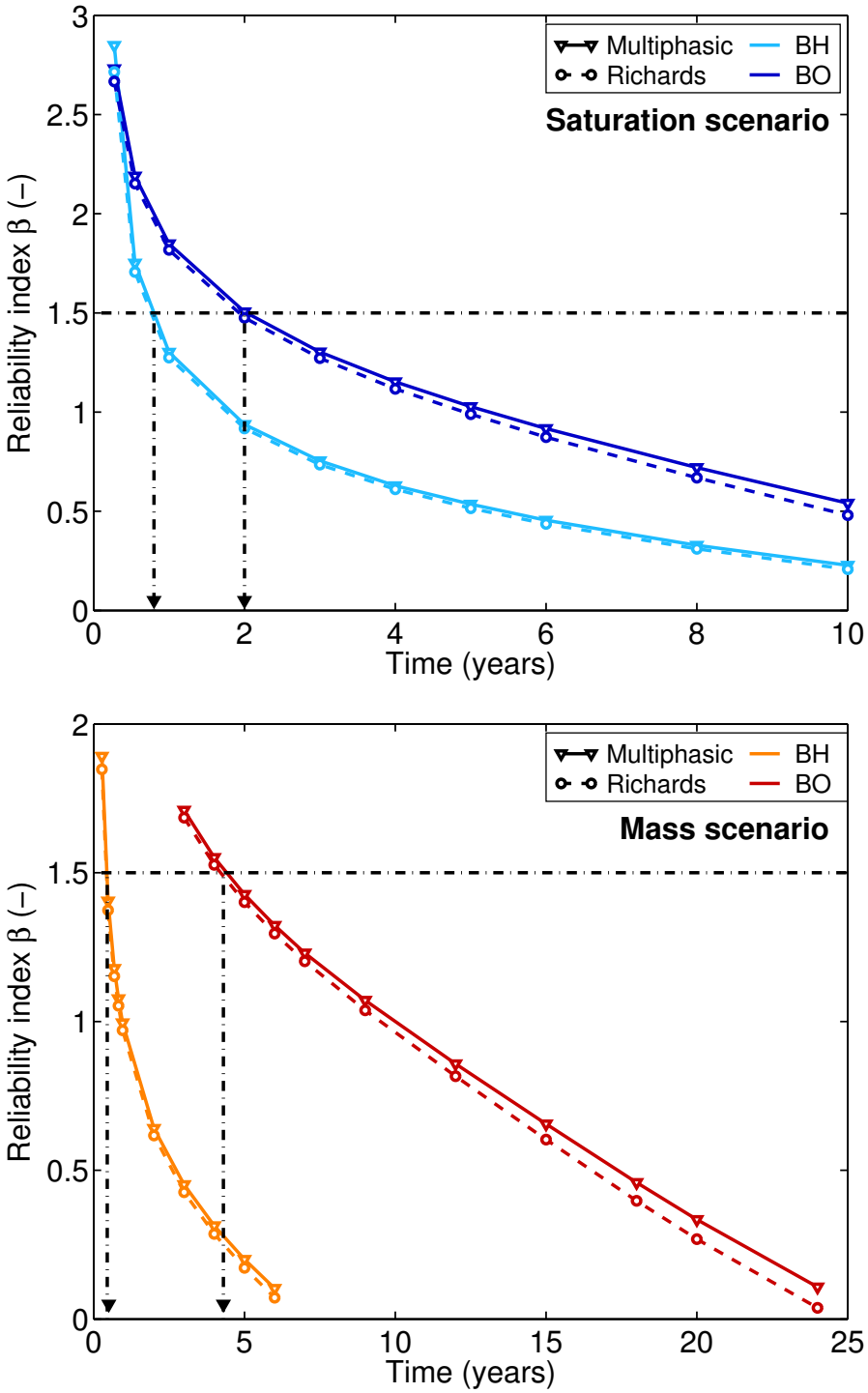


FIGURE 4.2 – Profiles of the reliability index β for the concretes BO and BH for the saturation (top) and the mass (bottom) scenarios ("saturation" and "mass" scenarios).

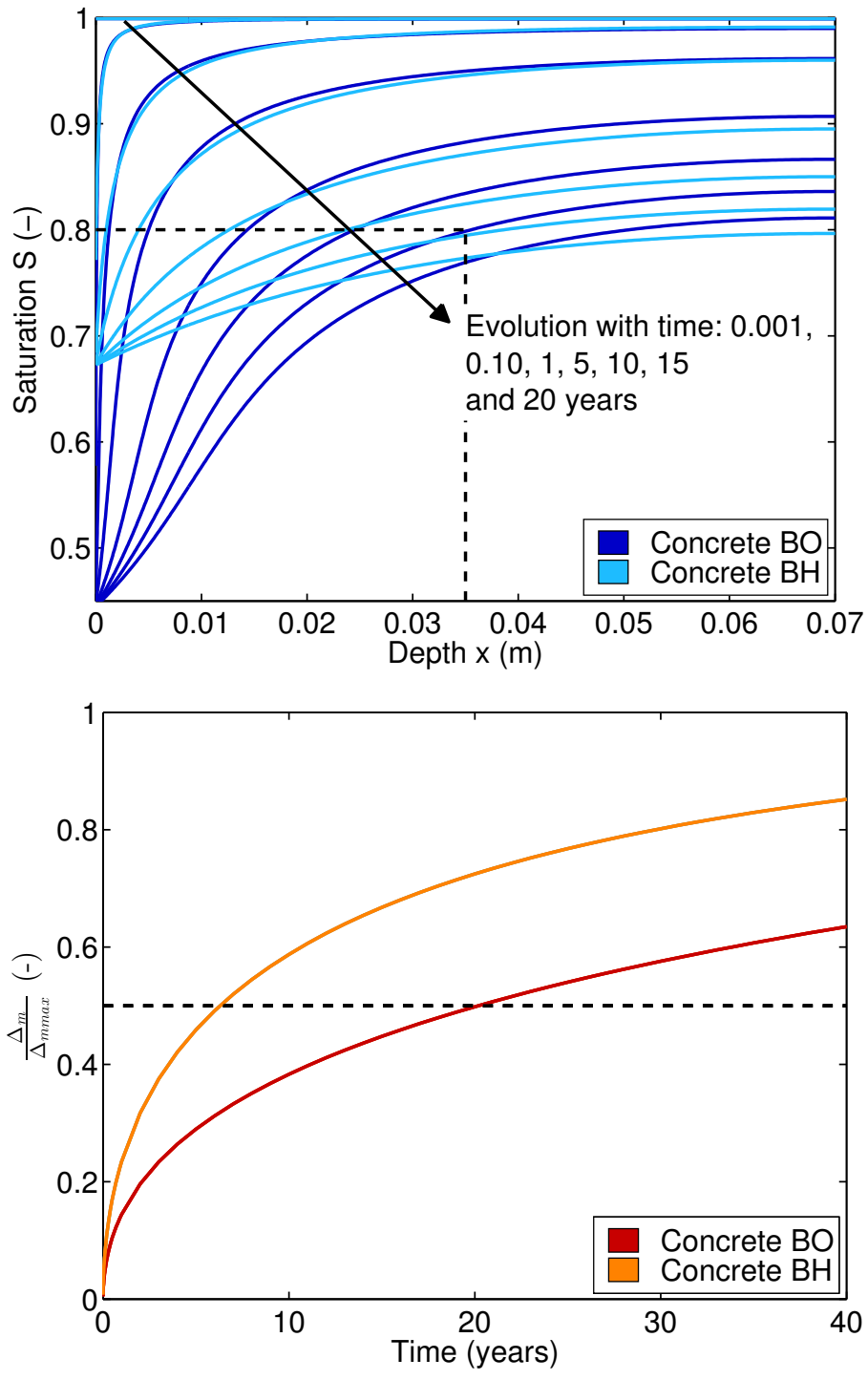


FIGURE 4.3 – Saturation profiles and ratios $\frac{\Delta m}{\Delta m_{\max}}$ for the concretes BO and BH (initially-saturated concrete and drying at $RH = 53\%$), calculations performed with the Richards model.

First, let's recall that the same boundary condition ($RH = 53.5\%$) corresponds to different saturations for each concrete: 68% for BH and 45% for BO according to their respective water vapour desorption isotherm. Moreover, the material properties describing the moisture transport (*e.g.* K_l) or the microstructure (*e.g.* the porosity ϕ) differ. All these elements lead to observe a peculiar behaviour of normalized variables which are relative to the drying capacity of the material, *i.e.* liquid water saturation S and relative mass loss variation $\frac{\Delta m}{\Delta m_{\max}}$, contrary to non relative variables such as moisture content or mass loss variation. As the concrete BH looses less water during drying than the concrete BO, a saturation S equal to 80% at the depth of 3.5 cm is reached faster for the concrete BH than for the concrete BO (see the top part of Figure 4.3). This observation confirms results observed for the β-profiles in case of "saturation" scenario for which saturation equal to 80% at the vicinity of steel rebars is reached firstly for BH.

The bottom of Figure 4.3 illustrates the "mass" failure scenario. As indicated in the previous paragraph, the concrete BH reaches faster equilibrium with the environment than BO. This can also be converted in terms of the time evolution of the relative mass loss. Concrete BO will loss more water than concrete BH, but in terms of the relative ratio $\frac{\Delta m}{\Delta m_{\max}}$, BH will reach faster than BO a value equal to 53.5%.

4.2.4 Results of the sensitivity analysis

For each material and each scenario, the time τ corresponding to a β-value equal to 1.5 can be determined (*cf.* Table 4.3). The reliability sensitivity analysis is carried out at this peculiar time.

TABLE 4.3 – Determination of the time τ for which β-value is equal to 1.5 and the sensitivity analysis is performed.

Concretes	**Saturation scenario**		**Mass scenario**	
	Multiphasic model	**Richards model**	**Multiphasic model**	**Richards model**
BO	2 y	1.9 y	4.7 y	4.4 y
BH	250 d	242 d	154 d	147 d

4.2.4.1 Director cosines

Figure 4.4 illustrates the square of the direction cosines α^2 obtained for each set of statistical input data for the two studied models (Multiphasic and Richards) and the two reliability scenarios (saturation and mass). Considering each input data X_i, no significant difference can be observed between the studied models and the two reliability scenarios.

Let us consider the materials properties. A maximum for α^2 is obtained for the power coefficient n_d (average weight: 91-92%) of the WVDI which is related to its non-linearity. Among the other materials properties, for the mass scenario, only $\alpha^2(a_d)$ (parameter linked to the slope a_d of the water vapour desorption isotherm (WVDI) is significantly different from zero (from 1 to 7%). These results confirm that the desorption is an important phenomenon to take into account through a correct assessment of the

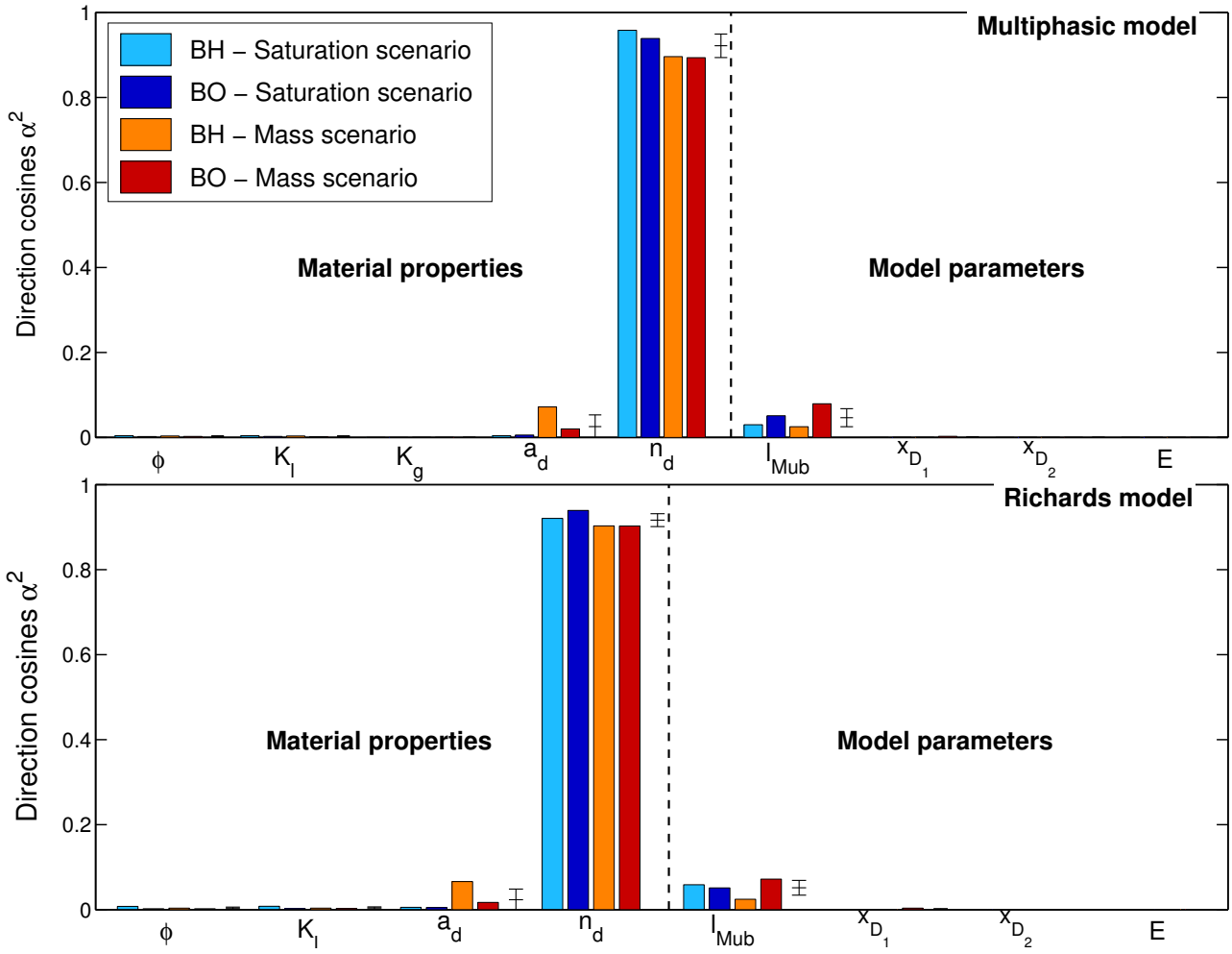


FIGURE 4.4 – Square of the direction cosines α^2 of the concretes BO and BH obtained for each statistical input data for both scenarios ("saturation" and "mass") and both models (MP and R).

parameters of the WVDI. For the porosity ϕ, the gas K_g and liquid water K_l permeabilities, the cosines directors are close to zero The results of this first analysis seem to indicate that these three material properties play a limited role in the prediction of moisture transport.

Among the model parameters, only α^2 related to the parameter l_{Mub} of the liquid water relative permeability function $k_{\text{rl,d}}^{\text{Mub}}(S)$ is significantly different from zero (from 2.5 to 8%). Parameters of the Millington law (x_{D_1} and x_{D_2}) linked to the diffusion of the water vapour have a minimal influence according to the director cosines. A similar result is obtained for the emissivity E.

On the basis of the analysis of the direction cosines and the important weight of l_{Mub}, the advection of the liquid water phase seems to be a key phenomenon. However, even if the role of the liquid water permeability K_l is not significant, its influence may be transferred to $k_{\text{rl,d}}^{\text{Mub}}(S)$. A deeper investigation considering the elasticities with respect to the mean value and the standard deviation can confirm these first results.

4.2.4.2 Elasticities with respect to the mean value

Figure 4.5 illustrates the elasticities with respect to the mean value $|\varepsilon_m|$ for each statistical input data X_i. Similar values are obtained whatever the failure scenario, the considered model or the material.

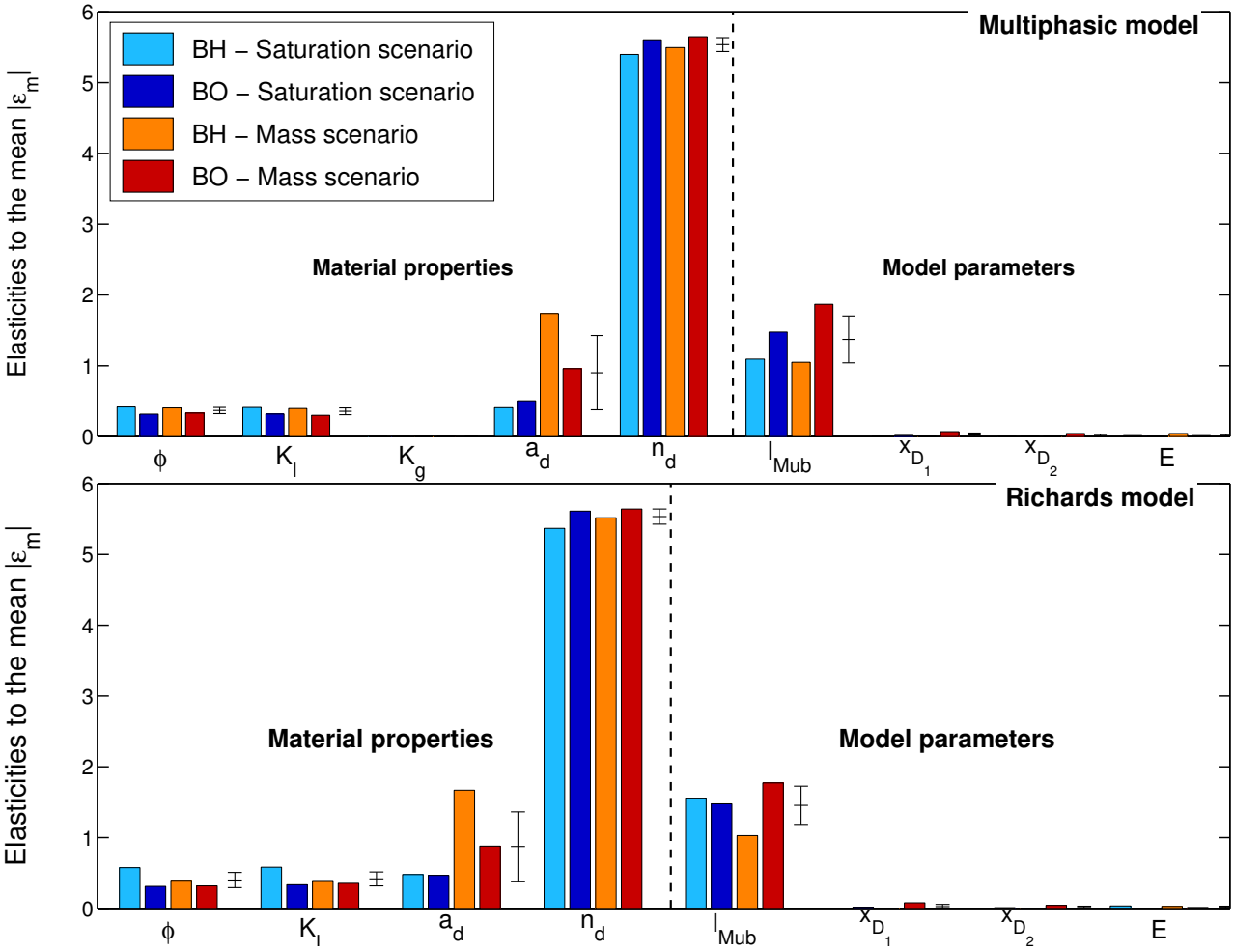


FIGURE 4.5 – Absolute values of the elasticities with respect to the mean value $|\varepsilon_m|$ of the concretes BO and BH obtained for each statistical input data and for both scenarios ("saturation" and "mass") and both models (MP and R).

Globally, the comparison of the material properties reveals that maximum $|\varepsilon_m|$ is obtained for the power coefficient n_d of the water vapour desorption isotherm (WVDI) description (values between 5.35 and 5.65). At a second level, elasticities with respect to the mean value of the parameter a_d of WVSI (linked to the slope from the origin) are between 0.5 and 2 (in particular for the "mass" scenario). These results confirm the crucial role of the desorption curve for the description of drying of cementitious materials. But they must be put into perspective with the difficulty to get an accurate date of sorption either by salt solution or by dynamic vapour sorption. For instance, a large discrepancy of results has been observed even for a given material [265,266] in the framework of the French inter-laboratory project APPLET (tests performed on more than 200 specimens). At a third level, the elasticities related to the

porosity ϕ and liquid water permeability K_l (around 0.3-0.4) are different from 0, but still remaining well below $|\varepsilon_m(n_\mathrm{d})|$.

The elasticities $|\varepsilon_m|$ of the gas permeability K_g (only for the multiphasic models) are close to 0. This confirms the assumption made by Zhang [77] to consider an intrinsic value equal to 10^{-17} m^2, without any consideration of the material. Moreover, the advection of the gaseous phase should not necessarily be considered in models (case of Richards' model).

Considering the model parameters, $|\varepsilon_m|$ of the power coefficient l_Mub are between 0.5 and 2. This reflects the high dependency of the advection on the liquid water saturation, and in particular the evolution of the liquid water permeability according to the liquid water saturation. If l_Mub has been considered as deterministic, the weight of the liquid water permeability K_l in the elasticity would have been higher.

The elasticities $|\varepsilon_m|$ of the other model parameters, *i.e.* the power coefficients of the Millington law (x_{D_1} and x_{D_2}) and the emissivity E are close to zero. Approximated values could thus be chosen as mean value for these three model parameters, *i.e.* the values already published in the literature.

This sensitivity analysis confirms again that for the concretes BO and BH, drying is mainly advective [18, 107], in comparison to diffusion of water vapour (due to the low influence of the Millington law).

4.2.4.3 Elasticities with respect to the standard deviation

The elasticities with respect to the standard deviation $|\varepsilon_\sigma|$ of each input data are compared in Figure 4.6. No influence of the reliability scenario or the moisture transport model is found.

Among the material properties, the standard deviation of n_d plays a key role in the assessment of the reliability index β ($|\varepsilon_\sigma(n_\mathrm{d})|$ ranges from 0.8 to 0.9). The influence of the standard deviation of the other material properties is significantly lower than the power coefficient n_d. $|\varepsilon_\sigma(a_\mathrm{d})|$ is the single other non-zero elasticity (close to 0.1). This means that the porosity ϕ and the gas permeability K_g can be defined as deterministic.

Let us now consider the model parameters. Elasticities with respect to the standard deviation for all parameters are close to 0, except for the parameter l_Mub in the liquid water relative permeability (values close to 0.1). Thus, reliability calculations can be simplified by considering the Millington parameters (x_{D_1} and x_{D_2}) and the emissivity E as deterministic input data. For the Millington parameters, this is all the more true since a uniform law with a high dispersion for these two input data has been chosen.

The influence of permeability can be represented by the concept of apparent liquid water permeability, *i.e.* the produce $K_\mathrm{l} \times k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ has to be considered. Values of $|\varepsilon_\sigma(K_\mathrm{l})|$ are negligible, but values of $|\varepsilon_\sigma(l_\mathrm{Mub})|$ are close to 0.1. Moreover, the parameters of the water vapour desorption (a_d and n_d) have a high influence on the calculation of the function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ and their elasticities with respect to the standard deviation are high. Thus, the dispersions that exist in the liquid water advection (generalized Darcy's law) can deeply modify the prediction of drying of cementitious materials. It is also interesting to question the chosen dispersion of K_l (a coefficient of variation equal to 10%). A larger value of their coefficient could

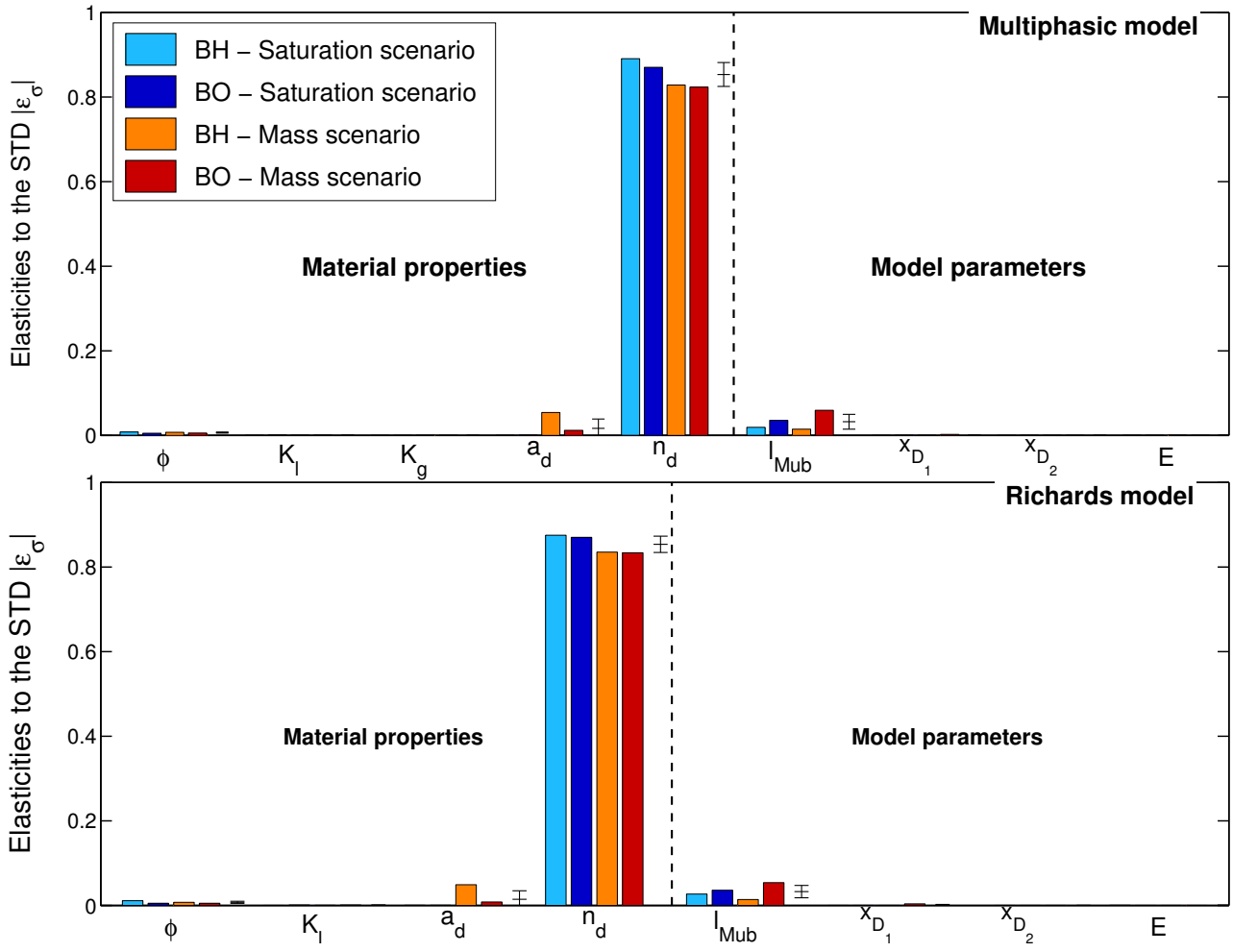


FIGURE 4.6 – Absolute values of the elasticities with respect to the standard deviation $|\varepsilon_\sigma|$ of the concretes BO and BH obtained for each statistical input data for both scenarios ("saturation" and "mass") and both models (MP and R).

modify the results of the sensitivity analysis with a transfer of the influence from the parameter l_{Mub}, but on the whole the influence of the apparent permeability would remain similar.

4.2.5 Partial conclusions and recommendations

A sensitivity analysis of moisture transport within concrete in case of drying has been performed in the framework of a reliability approach. This has been carried out using three different indicators: direction cosines, and elasticities with respect to the mean value and to the standard deviation. The scope of this sensitivity analysis of moisture models must be considered within the limitation of the different assumptions made for the study: (i) the arbitrary choice of statistical laws; (ii) the consideration of drying and not wetting, and (iii) the limited number of studied materials (two concretes).

The following conclusions have been drawn for the influence of the materials properties:

- The water vapour desorption isotherm (WVDI) has a major influence on the drying of cementitious materials. A variation of the power coefficient n_d and of the parameter a_d (at a second level) of the van Genuchten formalism for WVDI can significantly modify the prediction of the models.
- Among the material properties, low values of elasticity with respect to the mean value are found for the porosity ϕ. This observation strengthens the philosophy of the performance-based approach arguing that the sole knowledge of porosity does not enable an accurate assessment durability [15].
- Intermediate values of elasticity with respect to the mean value are found for the liquid water permeability K_l.
- The gas permeability K_g does not influence the prediction. An intrinsic value equal to 10^{-17} m^2, without any consideration of the material can be chosen, as proposed by Zhang [77]. This result confirms that the advection of the gas does not affect the prediction of drying.

Parameters of modelling have been also studied in the framework of the sensitivity analysis. For the power coefficients of the Millington law x_{D_1} and x_{D_2}, approximated estimations, as those available in the literature, can be chosen as mean value. It is not necessary to consider them as statistical variables. A similar conclusion can be drawn for the emissivity E, parameter describing the water flux boundary condition.

The apparent liquid water permeability $K_l \times k_{rl,d}^{Mub}(S)$ is a key property for the prediction of drying. The study of the elasticities (mean and standard deviation) reveals that the power coefficient l_{Mub} of the liquid water relative permeability function $k_{rl,d}^{Mub}(S)$ has a large influence. The dependency of the permeability on the liquid water saturation state S is crucial.

Advection of liquid water is the key transport mechanism in case of drying of fully-saturated studied concrete (in a 53.5% RH environment). This conclusion might be challenged for less compact concrete or other boundary conditions.

4.3 Inverse analysis based on drying tests

4.3.1 Methodology

In this section, the moisture transport multiphasic model described in Section 1.3 is used with the objective to inversely calibrate the liquid water permeability K_l by means of drying kinetics monitoring of specimens. Similar conclusions may be found in using the Richards equation. The chosen liquid water relative permeability function k_{rl} is the function Mualem a $k_{rl,d}^{Mua}(S)$ defined in the Equation 1.37 because of its easiness of implementation. Note that this choice is different to that of the sensitivity analysis (*cf.* Section 4.2). This will be discussed in detail in the following Section 4.3.4 (the function $k_{rl,d}^{Mub}(S)$ chosen for the sensitivity analysis will be again considered). The flux boundary condition (see Equation 1.51) is used to describe the interaction between the specimen and the surrounding environment. The predicted mass loss curve is calculated by integrating the mass flux provided by the model over the

external cross-section of each specimen. The scheme of the methodology of inverse analysis is illustrated in Figure 4.7.

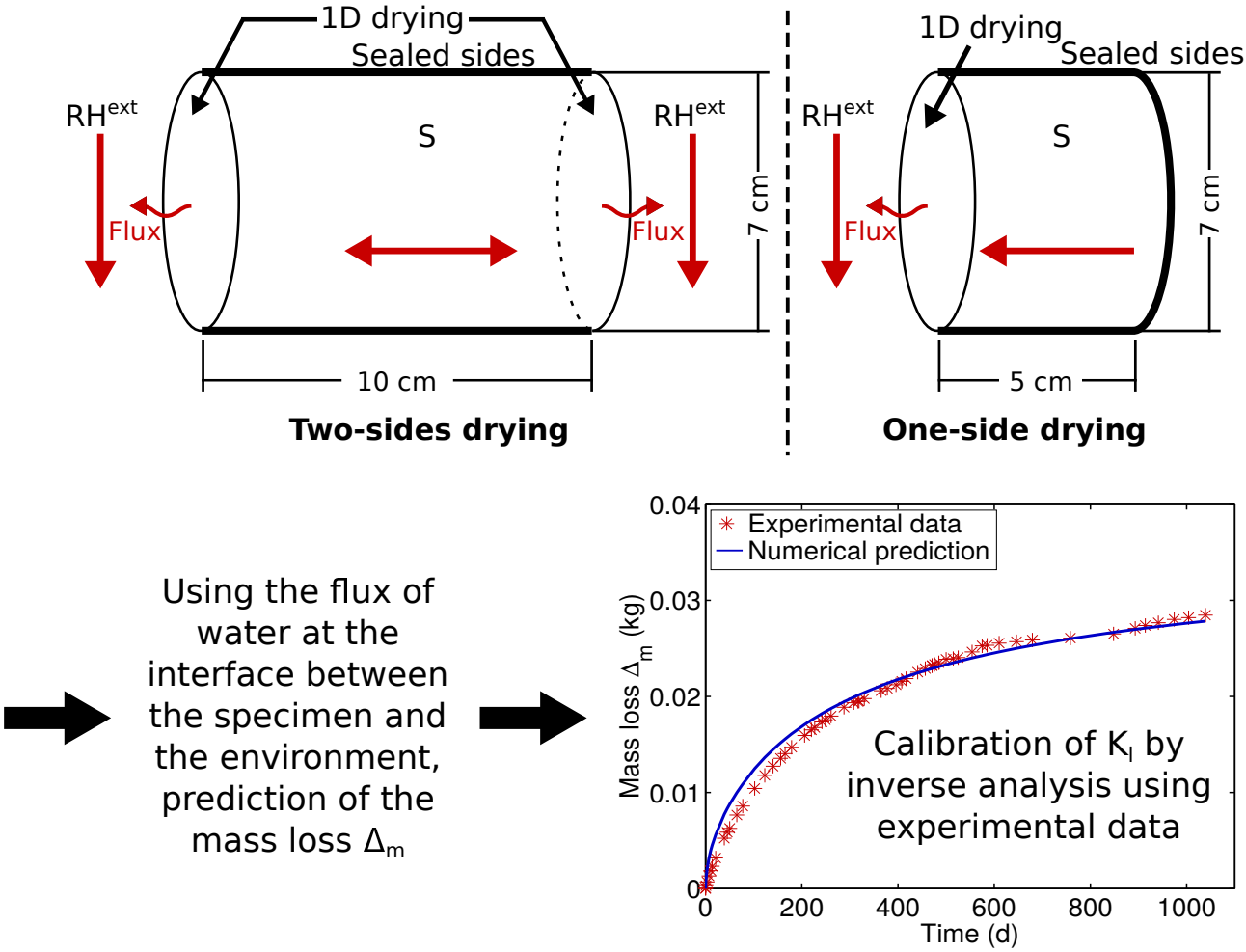


FIGURE 4.7 – Schematic representation of the calibration method of the liquid water permeability K_l.

During this study, six concretes and three cement pastes are considered: concretes M25, BO, M30FA, M40 and M50, and cement pastes CO, CN and CP. Concretes M25, BO and M30FA have been already introduced in the Chapters 2 and mix-composition of these three concretes[8] are reported in the Table 2.3. The main mix-parameters of the concretes M40 and M50 are summarized in Table 4.5. Cement pastes are studied in this section, named as CO, CN and CP, with a water-to-cement ratio equal to 0.30, 0.45 and 0.60, respectively. For the preparation of the new concretes (M40 and M50) studied here and the cement pastes (CO, CN and CP), a cement CEM I 52.5 HTS (Le Teil, Lafarge) has been used.

All materials (concretes M25, BO, BO-SN, M30FA, M40 and M50, and cement pastes CO, CN and CP) have been characterized from the point of view of their microstructure and transport properties (*cf.* Table 4.5). The porosity ϕ was determined by hydrostatic weighing according to the French standard

[8]Please consult the Appendix D where all the studied materials are recalled.

TABLE 4.4 – Mix-composition and average 28-day cylinder compressive strength of the concretes M40 and M50 [3].

Concretes	**M40**	**M50**
Gravel (G) content (kg/m^3)	1001	937
(min/max grain size (mm))	(4/20)	(5/20)
Sand (S) content (kg/m^3)	897	806
(min/max grain size (mm))	(0/5)	(0/5)
Cement (C) content (kg/m^3)	300	410
Water (W) content (kg/m^3)	187	197
C_3A content (% by mass of clinker)	2.5	2.5
C_4AF content (% by mass of clinker)	14	14
Water-to-cement ratio (W/C) (-)	0.62	0.48
Water-to-binder ratio (W/B) (-)	0.62	0.48
Gravel-to-sand ratio (G/S) (-)	1.12	1.16
Average 28-day cylinder compressive strength (MPa)	40.7	55.5

NF P18-459 [267]. The apparent gas permeability was determined in accordance to the procedure AFPC-AFREM [268]. The Klinkenberg method [99] was considered in order to assess the gas permeability K_g [253]. This property was not determined for the two cement pastes (CN and CP). A fixed value (10^{-17} m^2) has been chosen as suggested by Zhang [19]. This choice is consistent with the results of the sensitivity analysis since K_g does not seem as an influential material property (*cf.* Section 4.2.4).

TABLE 4.5 – Main properties of the studied concretes and cement pastes [76, 77, 79, 253].

Concretes // Cement pastes			**M25**	**M40**	**BO BO-SN**	**M30FA**	**M50**	**CO**	**CN**	**CP**
Average porosity accessible to water ϕ (-) (age[a])			0.159 (90 d)	0.144 (90 d)	0.124 (90 d)	0.137 (90 d)	0.136 (90 d)	0.303 (90 d)	0.41 (90 d)	0.49 (90 d)
Gas permeability K_g (10^{-16} m^2)			3	3.18	0.54	0.54	0.69	1.3	0.1	0.1
WVSI	Des.	a_d (10^6 MPa)	6.16	15.82	40.63	20.14	40.63	44.31	32.13	13.49
		n_d (-)	1.57	17.18	1.96	1.78	1.96	0.92	1.89	1.64
	Ads.	a_w (10^6 MPa)	1.31	3.486	5.84	11.86	5.84	4.03	2.01	0.78
		n_w (-)	1.51	1.495	1.49	1.74	1.49	1.45	1.41	1.35
Liquid relative permeability k_{rl}		l_{Mua} (-)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		q_{Mua} (-)	2	2	2	2	2	2	2	2
Gas relative permeability k_{rg}		$l_{k_{rg}}$ (-)	7.15	7.15	7.15	7.15	7.15	7.15	7.15	7.15
		$q_{k_{rg}}$ (-)	-8.02	-8.02	-8.02	-8.02	-8.02	-8.02	-8.02	-8.02
		$\gamma_{k_{rg}}$ (-)	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99	3.99
Rubin's model shape parameter γ_w (-)			33.24	-	33.24	-	-	26.05	-	-
Resistance factor parameter		x_{D_1} (-)	3.32	3.32	3.32	3.32	3.32	1.17	3.10	3.32
		x_{D_2} (-)	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32	3.17	5.10	5.32

[a] For the water porosity experiments, the specimens were cured in water during the time specified in brackets.

Water Vapour Sorption Isotherms (WVSI) (main desorption and adsorption) for all the studied materials were measured using the saturated salt solutions method, as detailed by Baroghel-Bouny [76]. The van Genuchten equation (*cf.* Equation 1.22) with two parameters was calibrated by Zhang *et al.* [77] and

values of the parameters a and n are specified in Table 4.6. WVSI were not determined for the concretes M40, M30FA and M50. An average curve between the isotherm of BO and M25 is chosen for M40. Due to similar mix-compositions, for M50, the isotherm of BO is considered and for M30FA, it is the isotherm of concrete CFA [195]. The main WVSI are illustrated for each studied material in Figure 4.8.

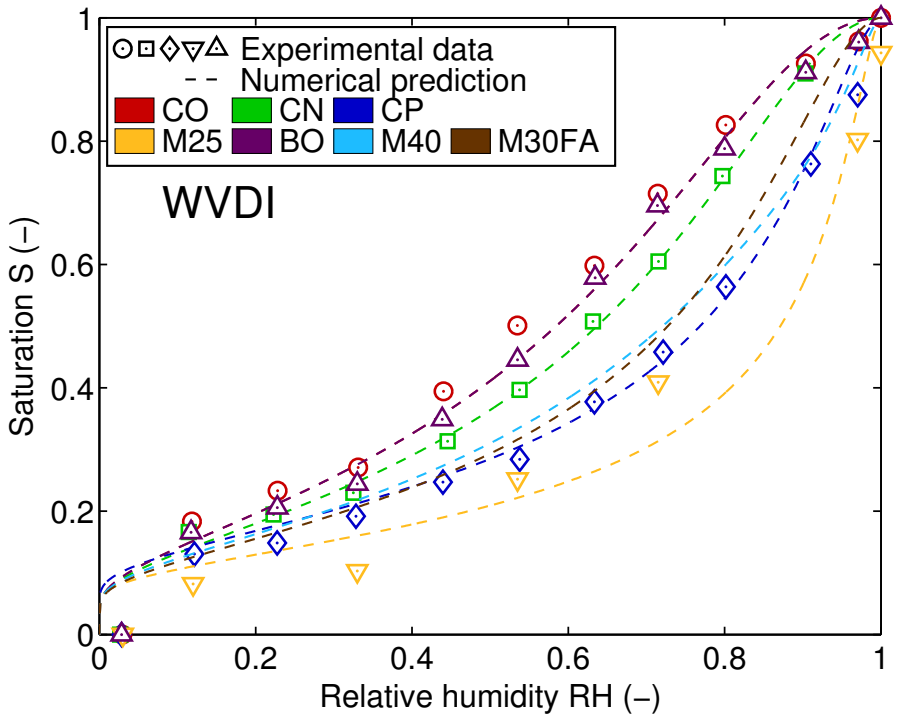


FIGURE 4.8 – Main water vapour desorption isotherms of the studied materials. The experimental data from Baroghel-Bouny [76] are also illustrated.

The values proposed by Mualem [94] for the parameters of the function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$ are chosen (*cf.* Equation 1.37). Such function depends on the van Genuchten parameter n_{d} of the main desorption. Thiéry [107] calibrated the three parameters ($l_{k_{\mathrm{rg}}}$, $q_{k_{\mathrm{rg}}}$, $\gamma_{k_{\mathrm{rg}}}$) of the $k_{\mathrm{rg}}(S)$ function for a large panel of materials on the basis of experimental data published by Villain *et al.* [111] (*cf.* Equation 1.46).

The parameters $x_{\mathrm{D_1}}$ and $x_{\mathrm{D_2}}$ of the resistance factor function (see Equation 1.34) were chosen according to the results obtained by Zhang *et al.* [105] and a ranking with respect to the water-to-binder ratio W/B. Since values proposed by Zhang *et al.* were only found out for three cement pastes (CO, CN and CP) made of OPC (W/B = 0.35, 0.45 and 0.60), for the other materials studied in the present paper, $x_{\mathrm{D_1}}$ and $x_{\mathrm{D_2}}$ were assessed by comparing W/B ratio, *i.e.* they are approximated by the value obtained for the closest W/B ratio.

In this context, only the liquid water permeability K_{l} is still unknown. For its assessment, a calibration method based on a non-linear least squared optimization procedure is performed on an experimental mass loss curve of a drying experiment. A numerical algorithm based on the downhill simplex method [196] is used in order to find the unknown permeability which minimizes the sum of the squared error between experimental and numerical profiles. As this algorithm corresponds to an iterative method, different start-

ing points are selected in order to cover the usual range of K_l values. The centred and adjusted coefficient of determination $R^2_{c,adj}$ is used to assess the consistency of the calculated profiles with experimental data. It is defined as:

$$R^2_{c,adj} = \frac{(n-1)R^2_c - (m-1)}{n-m} \text{ where } R^2_c = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\Delta m_i^{exp} - \Delta m_i^{cal}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(\Delta m_i^{exp} - \overline{\Delta m^{exp}}\right)^2} \tag{4.5}$$

where m and n are the number of parameters to be fitted and the number of available experimental data, respectively. Δm_i^{exp}, $\overline{\Delta m^{exp}}$ and Δm_i^{cal} represent the values of mass loss experimentally measured (i^{th} measure), the mean of those experimental values and the numerically calculated values of mass loss (i^{th} measure), respectively. If $R^2_{c,adj}$ value is close to 1, the fitting is satisfactory. The K_l value giving the maximum $R^2_{c,adj}$ value is chosen. Please note that the coefficient of determination used in this chapter is different to that of Chapter 2 (previously, the uncentered and adjusted coefficient of determination was considered). That is why lower values of $R^2_{c,adj}$ (*e.g.* values higher than 0.9) can be considered as satisfactory.

4.3.2 Experimental drying tests

Experimental drying tests available for this study are resumed in Table 4.6. Concrete specimens were cast in 11 cm-diameter and 22 cm-height cylindrical moulds. Cement paste specimens were cast in 7 cm-diameter and 14 cm-height cylindrical moulds. After 24 hours, the specimens were unmolded and cut at different heights (5 or 10 cm, *cf.* Table 4.6). Two types of curing conditions were adopted: either immersion in water for concrete or storage in sealed bags for cement pastes. The curing duration was systematically higher than 200 days. Thus, it can be considered that the chemical reactions had reached equilibrium (hydration and pozzolanic reactions).

After this curing step, the lateral side of the cylinders were sealed with self-adhesive aluminium foil sheets in order to keep unidirectional transfers. Two configurations of drying were considered, *i.e.* one or two disk faces are open for moisture exchanges with external environment (*cf.* Figure 4.7). Drying experiments took place in plastic desiccators with a volume of 2.5 litres, at the room temperature $T = 20 \pm 2\,^{\circ}C$. The relative humidity was also controlled using different saturated salt solutions. The monitoring of the drying kinetics was performed by weighing specimens at various times. A part of the specimens were reused in order to perform new drying experiments for lower relative humidities. This type of experience is named hereafter "multi-steps drying". They were performed by changing the external relative humidity in the desiccator once quasi-equilibrium was reached. A liquid water permeability value K_l was calibrated for each drying step. The initial saturation condition of the $i+1$ drying experiment is assumed to be the final saturation profile of the i drying experiment.

The initial conditions which precede the first drying experiments vary from one specimen to another. They are depicted in the Table 4.6 through the initial relative humidity RH^0. For the three studied cement pastes (CO, CN and CP), this initial condition corresponds to the RH-value which prevails in the pores of the specimens after the sealed-curing period. This RH-value is assessed through the determination of

TABLE 4.6 – Synthesis of experimental drying tests. The "multi-steps drying" tests are specified (no dotted line between the steps of the drying test).

Materials	**Ref.**	**Number of tests**	**Specimen height (m)**	**Number of faces exposed to RH^{ext}**	RH^0 (%)	RH^{ext} (%)	K_l (10^{-21} m^2)
M25	(a)	1	0.10	2	100	63.2	23.52
	(b_1)	1	0.10	2	100	90.4	13.80
	(b_2)					63.2	39.81
	(b_3)					33	156.67
	(c_1)	1	0.10	2	100	80.1	14.67
	(c_2)					53.5	61.67
	(d)	1	0.10	2	100	53.5	21.43
	(e_1)	1	0.05	2	97	75.5	12.26
	(e_2)					55	$\varnothing^a$
	(f)	1	0.05	1	97	80.1	28.71
	(g_1)	2	0.05	1	97	63.2	12.52 - 14.21
	(g_2)					33	125.93 - 147.13
	(h)	2	0.05	1	97	63.2	23.71 - 34.77
	(h)	1	0.10	2	97	63.2	18.753
	(i_1)	1	0.05	1	97	80.1	19.53
	(i_2)					63.2	23.44
	(i_1)	1	0.10	2	97	80.1	10.09
	(i_2)					63.2	17.34
M40	(a_1)	1	0.05	2	97	75.5	1.99
	(a_2)					63.2	$\varnothing^a$
	(a_3)					55	$\varnothing^a$
BO	(a_1)	2	0.05	1	97	63.2	0.15 - 0.19
	(a_2)					33	1.11 - 1.29
	(b)	2	0.05	1	97	63.2	0.29 - 0.23
	(b)	1	0.10	2	97	63.2	0.14
	(c_1)	1	0.05	1	97	80.1	0.20
	(c_2)					63.2	0.26
	(c_1)	1	0.10	2	97	80.1	0.11
	(c_2)					63.2	0.09
	(d)	1	0.05	1	97	80.1	0.13
M30FA	(a_1)	1	0.05	2	97	75	1.12
	(a_2)					63.2	$\varnothing^a$
	(a_3)					55	$\varnothing^a$
M50	(a_1)	1	0.05	2	97	71	1.56
	(a_2)					53.5	$\varnothing^a$
CO	(a)	2	0.10	1	82.3	63.2	0.29 - 0.30
	(b)	2	0.10	1	82.3	53.5	0.22 - 0.24
CN		1	0.10	1	89	53.5	1.83
CP		1	0.10	1	95	53.5	29.02

[a] Results are inconsistent because the calibration at the previous step of drying is unsatisfactory.

the liquid water saturation of a reference specimen (successively weighed after sealed-curing, vacuum saturation and drying at 105°C) and the knowledge of the desorption isotherm of the material [17,19,79].

Concrete specimens are treated according to two different protocols. They are either initially saturated under vacuum after water-curing (initial condition denoted RH^0 = 100% in Table 4.6) or the specimens are pre-treated during one month at RH = 97% by placing them in a desiccator containing a salt solution of potassium sulphate (initial condition denoted RH^0 = 97% in Table 4.6). The purpose of this last pre-treatment is to empty the largest pores of the microstructure (*i.e.* diameter above ≈ 200 nm according to Jennings *et al.* [269]) where drying is mainly governed by evaporation rather than capillary effects. The purpose of this pre-treatment is to keep a drying mechanism limited by mass-transfer. Even if this pre-treatment lasted between 5 and 9 months, the mass loss did not reach equilibrium. Experimenters had decided to begin the drying experiments at the end of this period. The initial saturation of specimens for the drying experiment is deduced from the final mass at RH = 97% assuming a homogeneous repartition of moisture in the specimen and the given WVDI of the material.

4.3.3 Calibration results

As a reminder, the multiphasic model used for the calibration of the liquid water permeability K_l values considers the liquid water relative permeability function Mualem a $k_{rl,d}^{Mua}(S)$ defined in Equation 1.37.

In order to illustrate the method of calibration, two calibration results for the concrete M25 during two examples of "multi-steps drying" experiments (b_1-b_2-b_3) and (e_1-e_2) are shown in Figure 4.9. In case of experiments (b_1-b_2-b_3), the calibration seems visually successful since the error of calibration for the first drying is sufficiently low to avoid any interference with the calibration of the second step of drying. Similarly, the calibration of the third drying step is successful and leads to a realistic permeability value. On the contrary, considering the other case illustrated in Figure 4.9 (bottom), the calibration of the first drying step (e_1) is so unsatisfactory that it leads to an unrealistic permeability value for the following step (e_2).

The accuracy of the calibration is evaluated using the indicator $R^2_{c,adj}$ (*cf.* the top part of Figure 4.10). Results are globally satisfactory whatever the initial condition. The calibration results for the cement pastes are excellent. Other $R^2_{c,adj}$ values are higher than 0.9, except for the experiments M25 (e_1-e_2), M40 (a_1-a_2-a_3), M30FA (a_1-a_2-a_3), M50 (a_1-a_2) and BO (c_1 & d).

These six last experiments consider 5-cm height specimens. The smaller thickness of the specimens could be problematic for two reasons. Firstly, the size might be not representative of the size of the largest aggregates (scale effect). Secondly, the moisture transfers might be far from mono-dimensional with such geometry. In spite of these drawbacks, results for other experiments (see M25 (f & g_1 - g_2 & h & i_1 - i_2) or BO (a_1 - a_2 & b)) in case of 5-cm height specimens are satisfactory.

The experiments M25 (e_1-e_2), M40 (a_1-a_2-a_3), M30FA (a_1-a_2-a_3) and M50 (a_1-a_2) correspond to multi-steps drying scenarios. Since the calibration of the first step is not successful enough ($R^2_{c,adj}$ close to 0.7), the fitting of the following drying kinetics tends to fail.

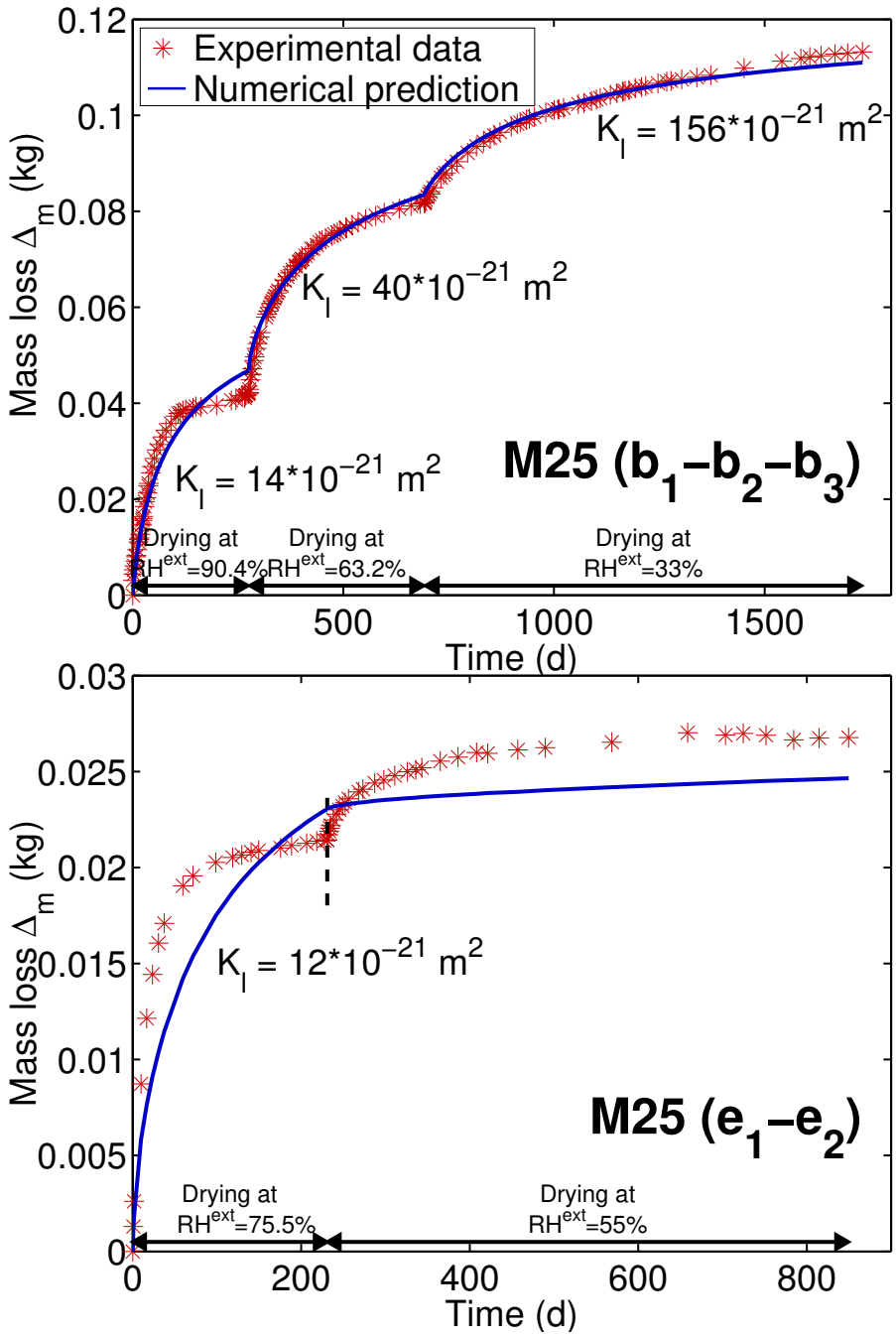


FIGURE 4.9 – Comparison of experimental mass loss and numerical prediction - Calibration of the liquid permeability K_l: (top) concrete M25 - experiments (b_1-b_2-b_3), (bottom) concrete M25 - experiments (e_1-e_2). The function Mualem a is used for $k_{rl}^{Mua}(S)$.

Let's note that for the concretes M40, M30FA and M50, the unsatisfactory calibration results can be explained by the fact that the van Genuchten parameters of the water vapour sorption isotherm only correspond to approximated values.

On the whole, initial condition of pre-drying at 97% *RH* leads to a lower fitting quality than initial conditions corresponding to a full saturation state (see concrete M25, experiments a to d) or self-desiccation (see cement pastes CO, CN and CP). On the one hand, the drying at 97% *RH* did not systematically enable to reach the equilibrium state due to the excessive duration which would be necessary (and yet a maximum of eight and half months was considered here). On the other hand, it is well-known [76] that the kinetics of drying at high RH values fixed by using salt solutions (like 97%) is more sensitive to temperature variations (here $20 \pm 2°$ corresponding to the regulation conditions in the laboratory).

Calibrated liquid permeability K_l for the selected cementitious materials are provided in the last column of the Table 4.6. For the concretes M25 and BO, Figure 4.11 originally illustrates the calibrated liquid permeability K_l as a function of the initial (RH^0) relative humidity and the one prevailing in the environment (RH^{ext}).

The lower the range of the studied relative humidities $[RH^0 RH^{ext}]$ is, the higher is the calibrated permeability K_l. This is illustrated in case of multi-steps drying tests: K_l value for the second drying step is systematically higher. Note that values determined for drying tests corresponding to $RH^0 = 63.2\%$ and $RH^{ext} = 33.3\%$ (*i.e.*, experiments M25 (b_3 - g_2) and BO (a_2)) are particularly higher (one order of magnitude). As an explanation, Zhang [19] points out the predominance of water vapour diffusion in comparison with liquid water advection if *RH* becomes too low ($RH < 56$ % for the paste CO). When the *RH* increases, the liquid water advection has a higher contribution in the moisture transfer than the water vapour diffusion. Thus, the fitted permeability values are more reliable on a high range of *RH*.

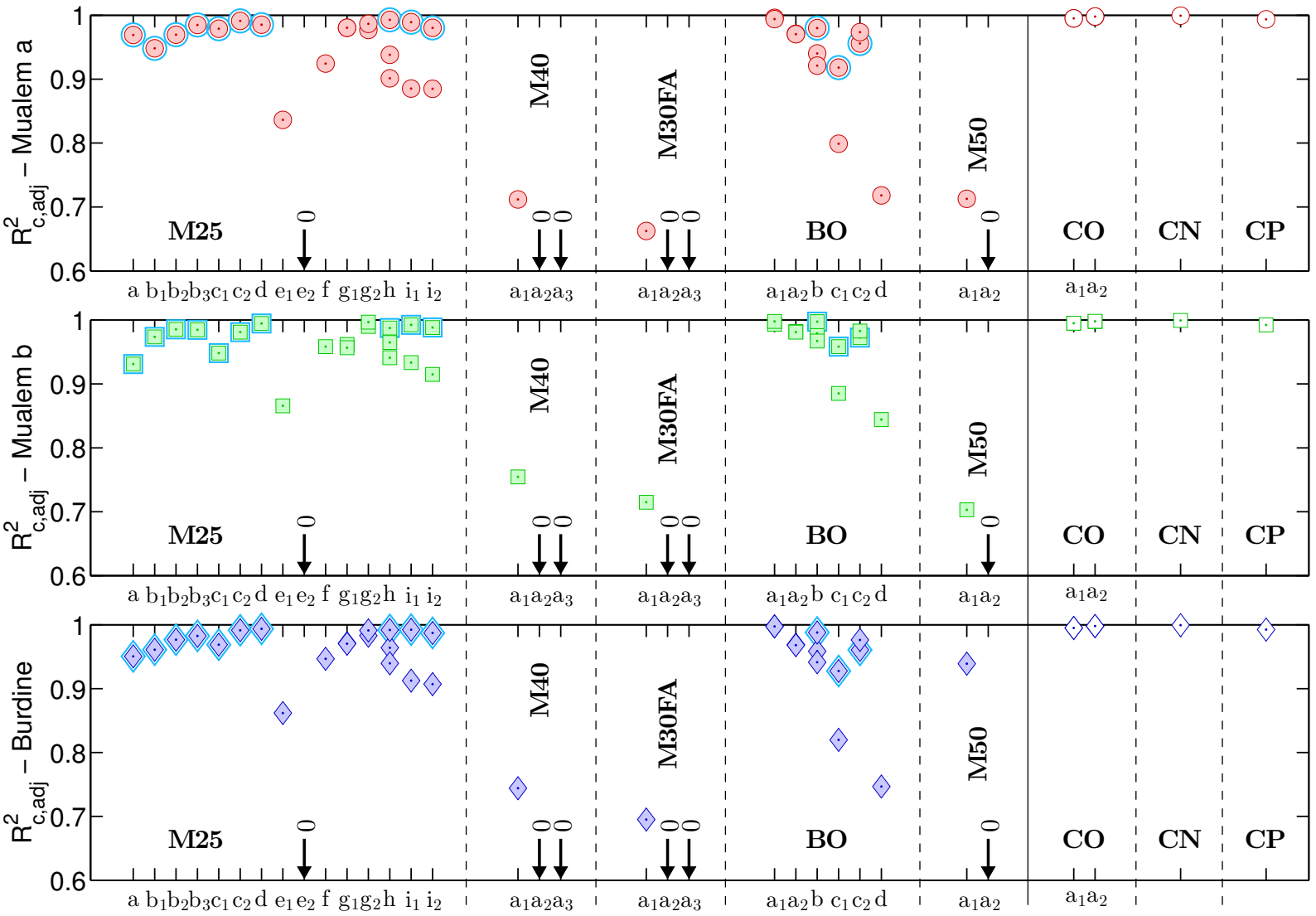


FIGURE 4.10 – Comparison on the basis of $R^2_{c,adj}$ of the calibration results (drying tests). Three relative liquid permeability functions are tested: (top) Mualem a ($k^{Mua}_{rl,d}(S)$); (middle) Mualem b ($k^{Mub}_{rl,d}(S)$) and (bottom) Burdine ($k^{Bur}_{rl}(S)$). For the concretes, 10-cm height specimens are highlighted in cyan.

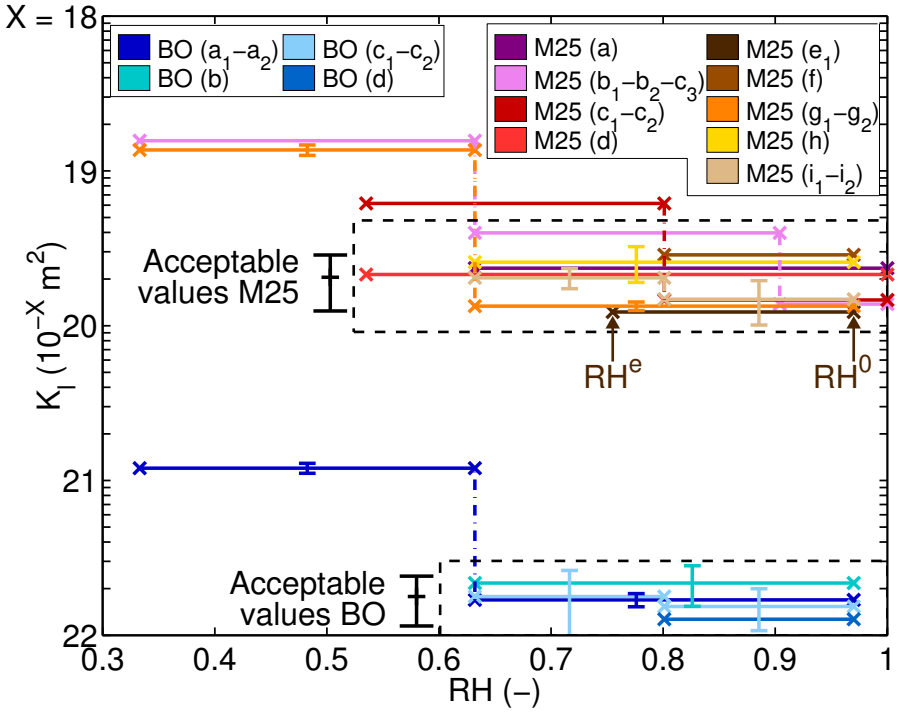


FIGURE 4.11 – Calibrated liquid permeability K_l (drying tests) in function of the initial and external relative humidities RH. Standard deviations are indicated using vertical lines in case of two or three similar experimental tests.

Based on this interpretation and on the panel of the fitted permeabilities for each concrete, a relevant assessment of K_l for concretes M25 and BO is obtained (*cf.* acceptable values reported in boxes in Figure 4.11). Acceptable values correspond to the drying experiments starting from a saturated concrete (or at least pre-treated at $RH^0 = 97\%$) in an environment at 53.5% or 63.2%. It confirms the conclusion of Baroghel-Bouny *et al.* [195] which argues that a representative way to determine K_l by calibrating the drying kinetics through a moisture model is to choose a large range of RH, *i.e.* with an initial value close to saturation and a boundary condition around 50-60%. In these conditions, moisture transport is mainly governed by the capillary movement of liquid water.

Regarding concrete M25, the mean value of the liquid water permeability is 20.5×10^{-21} m^2 and the coefficient of variation is 39% whereas for concrete BO, the mean value is 0.2×10^{-21} m^2 and the coefficient of variation is 36%. The determined variability is larger than the one considered in the sensitivity analysis (*cf.* Section 4.2.4). According to this analysis, the influence of the liquid water permeability K_l is much lower than the liquid water relative permeability. This conclusion should be revised if a larger scattering of K_l was taken into account, but the conclusion on the key role of the apparent permeability would remain.

Let's now focus on all the studied concretes (*cf.* Table 4.6). By performing a comparative study, the liquid water permeability is coherent with the water-to-binder (W/B) ratio: an increase of the W/B ratio is synonym of a more open-cell microstructure and, logically, a higher value of the liquid permeability. The following ranking can be established by ascending order of K_l: BO, M30FA, M50, M40 and M25.

For the cement pastes, results are also consistent with the increase of the water-to-binder ratio: CO is a lower permeable material than CN and CP.

4.3.4 Effect of the relative permeability function on the liquid water permeability

In this section, the various k_{rl} functions presented in Chapter 1 (functions Mualem a $k_{rl,d}^{Mua}(S)$ - Equation 1.37, Mualem b $k_{rl,d}^{Mub}(S)$ - Equation 1.38 and Rubin $k_{rl}^{Bur}(S)$ - Equation 1.35) and their influence on the liquid water permeability K_l determined by inverse analysis of the drying kinetics are investigated. Let's recall that in the previous Section 4.3.3, the considered liquid water relative permeability was the function $k_{rl,d}^{Mua}(S)$.

Firstly, the Katz-Thompson methods [254, 255] are introduced for a comparison purpose since the liquid water permeability values assessed with these methods based on the percolation theory is acknowledged as an upper bound (overestimation). Secondly, the effect of the liquid water relative permeability function on the calibration of K_l is discussed.

4.3.4.1 Katz-Thompson assessment

The Katz-Thompson methods [254,255] are based on an indirect approach that involves the geometry and the morphology of the microstructure. Based on the percolation theory, they were initially developed for rocks. In the literature, numerous authors [270–274] have used this approach to assess the permeability of cementitious materials.

A first version [254] of the Katz-Thompson (K&T) model, named hereafter K&T I, is based on the results of two distinct experiments, the mercury intrusion porosimetry (MIP) and the measure of electrical resistivity (or diffusion coefficient):

$$K_l^{KTI} = \frac{1}{226}\frac{4r_c^2}{F} \tag{4.6}$$

where r_c is the critical pore radius (m) for which an abrupt change in slope is observed in the pore volume curve according to the pore diameter (determined by MIP). This point corresponds to the smallest pore size diameter of the subset of the largest pores which creates a connected path through the sample. The formation factor F is the ratio between the conductivity of the pore solution σ_0 and that of the material σ, or is expressed as $1/(\phi\tau)$ where ϕ is the porosity and τ the tortuosity.

The application of the K&T I method for cement materials is generally open to question. Halamickova *et al.* [273] point out that this approach overestimates the permeability since theory developed by Katz and Thompson [254] may work better for materials with interconnected capillary pore networks, than for materials where the gel pores dominate the transport. This description clearly does not correspond to cementitious materials with a pore size distribution generally multi-modal and a significant part of nano-sized pores (gel pores).

Katz and Thompson modified their approach using only MIP results [255]. This second version of the Katz-Thompson model, named hereafter K&T II, is expressed as:

$$K_{\mathrm{l}}^{\mathrm{KTII}} = \phi \frac{1}{89} \frac{r_{\mathrm{h}}^3}{r_{\mathrm{c}}} \Gamma(r_{\mathrm{h}}) \tag{4.7}$$

where $\Gamma(r)$ is the MIP fractional volume of connected pore space involving pore widths of size r and larger. r_{h} is the radius that maximizes the function $r^3\Gamma(r)$.

El Dieb and Hooton [271] point out a more pronounced overestimation with K&T II than with K&T I. Indeed, one of the main drawbacks of MIP is the requirement to dry totally the specimen before the test which accentuates the opening of the microstructure. In addition, Garboczi [272] criticizes the conversion of mercury intrusion pressures into pore diameters using the Washburn equation since this assumes that all pores are cylinders which is not realistic for cementitious materials (the connectivity is much more complex).

4.3.4.2 Comparison of relative permeability functions

Calibration results using the liquid water relative permeability function Mualem a $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$ have been already discussed in the Section 4.3.3. Two other functions will be investigated in this section: the function Mualem b $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ and the function Burdine $k_{\mathrm{rl}}^{\mathrm{Bur}}(S)$. When the liquid water relative permeability function $k_{\mathrm{rl}}^{\mathrm{Bur}}(S)$ proposed by Burdine is chosen, the considered gas relative permeability is different and the function $k_{\mathrm{rg}}^{\mathrm{Bur}}(S)$ must be considered (*cf.* Equation 1.45). Specific values of the parameters involved in these two functions are considered: $l_{\mathrm{Mub}} = l_{\mathrm{Rub}} = 0.5$ and $q_{\mathrm{Mub}} = 2$.

The gas and liquid water relative permeabilities are illustrated for concrete BO in Figure 4.12. The gas relative permeability, assessed by the function $k_{\mathrm{rg}}^{\mathrm{Bur}}(S)$ is higher than the values given by the function $k_{\mathrm{rg}}^{\mathrm{Mu}}(S)$ proposed by Mualem and adapted by Thiéry *et al.* [107] (*cf.* Equation 1.46). For the liquid relative permeability, the function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ provides lower values (in the whole range of S) than $k_{\mathrm{rl}}^{\mathrm{Mua}}(S)$. The function $k_{\mathrm{rl}}^{\mathrm{Bur}}(S)$ corresponds to an intermediate assessment.

Zhang *et al.* [105] already performed a comparative analysis between the functions $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$ and $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ for the three cement pastes CO, CN and CP. It led us to exclude the function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ since it provides unrealistic results compared with experimental data available in the literature. The present chapter intends to go further by performing a benchmark for a larger range of materials (in particular concretes).

The centred and adjusted coefficient of determination $R_{\mathrm{c,adj}}^2$ is first used to assess the accuracy of the predicted numerical mass loss curve according to the available experimental data (see Figure 4.10). Results are equivalent for the three functions, and no clear trend can be drawn in favour of one or the other.

It leads us to focus on the calibrated values of the liquid water permeability K_{l} calculated with all the studied functions to dispose of a better understanding (see Figure 4.13). Solid and hollow bars are shown

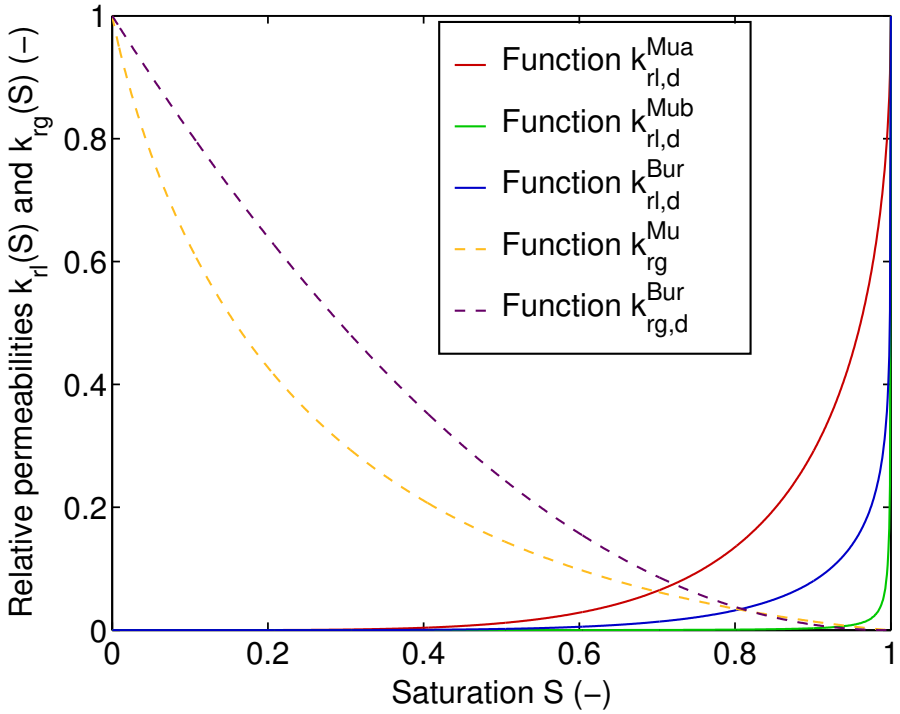


FIGURE 4.12 – Gas and liquid water relative permeabilities, expressed in function of the liquid water saturation (drying case) for the concrete BO.

in order to distinguish results for two similar tests (*e.g.* tests M25 i_1 - i_2). If the number of tests is equal to 3, the mean and the standard deviation of the results are shown.

K_l determined using the function $k^{Mub}_{rl,d}(S)$ is two orders of magnitude higher than K_l estimated using the function $k^{Mua}_{rl,d}(S)$, and one order of magnitude higher than values with the function $k^{Bur}_{rl}(S)$. This is a direct consequence of the ranging of k_{rl} given by the models. Only the result for the concrete M30FA does not respect this general trend; an explanation relies on the high level of approximation of the WVSI which has been considered here (taken as equivalent to a concrete with a similar mix composition CFA which is maybe not representative of the real sorption characteristics of M30FA).

It is not obvious to fix the most relevant description for $k_{rl}(S)$. Nonetheless, it is acknowledged that the Katz-Thompson methods provide an upper bound of K_l, in particular for cementitious materials with low W/B ratio. Results of K_l assessed with the Katz-Thompson methods are also illustrated in the Figure 4.13 (the standard deviations are indicated when they are available). Among the three descriptions of k_{rl}, the function $k^{Mua}_{rl,d}(S)$ is the only one which provides a lower calibration of K_l than the one assessed by Katz-Thompson methods. In addition to the higher difficulty to implement the functions $k^{Mub}_{rl,d}(S)$ and $k^{Bur}_{rl}(S)$ in a moisture transfer model encourages to use the function $k^{Mua}_{rl,d}(S)$.

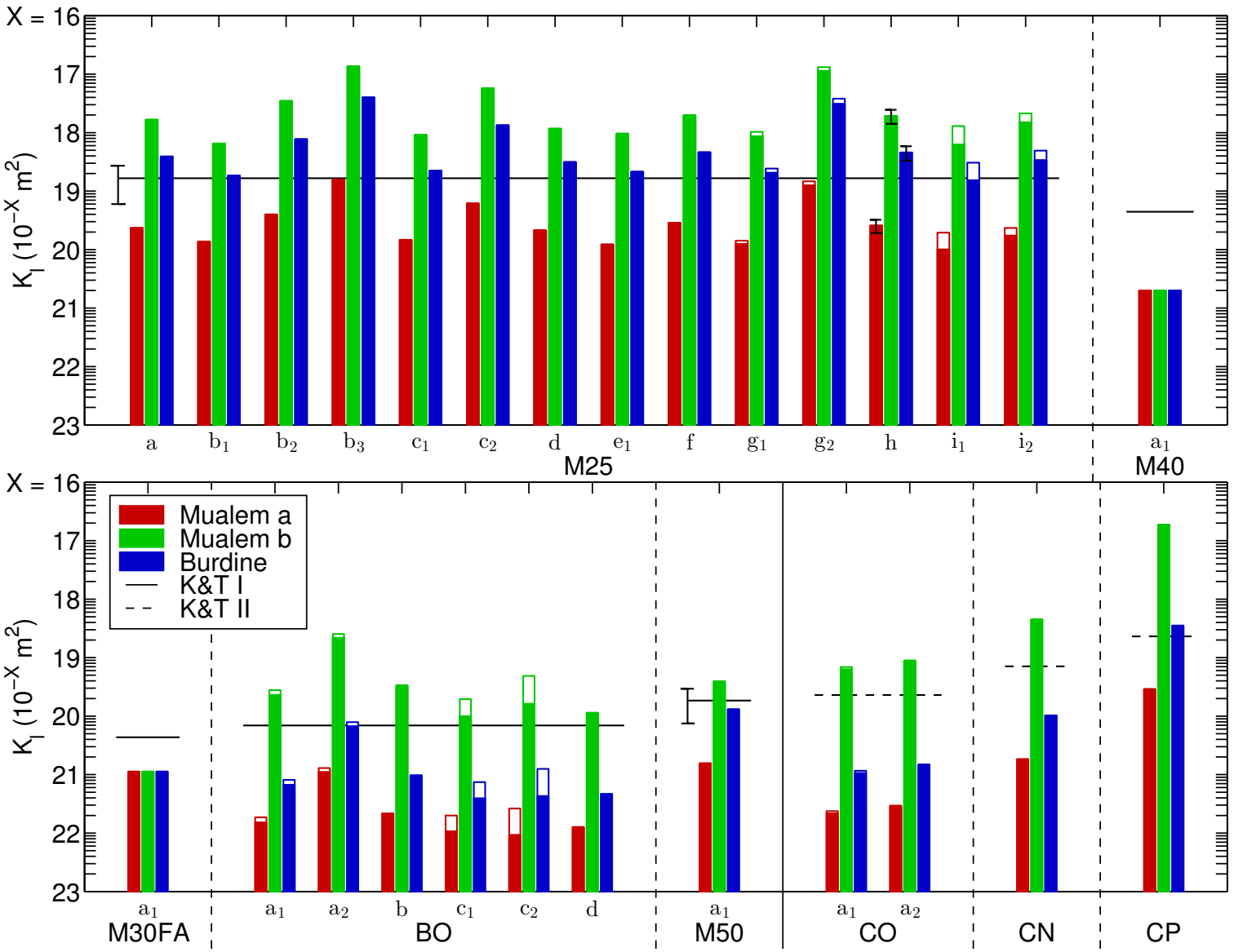


FIGURE 4.13 – Calibrated liquid permeability K_l (drying tests). Three relative liquid permeability are used for the calibration: Mualem a, Mualem b and Burdine. A black line is shown to identify the value determined with the Katz-Thompson methods (solid line: method K&T I; dotted line method K&T II). Solid and hollow bars are shown in order to distinguish results for two similar tests. If the number of tests is egal to 3, the mean and the standard deviation of the results are shown.

4.4 Inverse analysis based on imbibition tests

4.4.1 Methodology - Procedure of the imbibition test

The liquid water permeability can be calibrated by inverse analysis considering the imbibition of cylindrical specimens [275–278]. The cementitious materials are initially dry or partially saturated. The monitoring can be performed at different times by weighing the specimen, as proposed by the method AFPC-AFREM [279] (capillary absorption method) or by using gamma ray attenuation [280] if one wants to investigate profiles. The first method measures as a function of time the total amount of water that penetrates the specimen whereas the second one is a non-destructing method that enables to determine the liquid water saturation S at different times and depths. Due to its higher degree of accuracy, gamma ray attenuation will be chosen for this study (its advantages will be discussed in Section 4.4.1.2).

4.4.1.1 Materials

Concretes and cement pastes, previously introduced, are considered[9]: concretes M25, BO and cement paste CO (see Table 2.3 for the concretes, the Section 4.3.1 for the cement paste CO). Note that the concrete BO-SN is also studied; it has the same mix-composition as the concrete BO, but they differ in terms of storage condition between the end of the cure (at least 3 months in water) and the beginning of the treatment before the imbibition tests: specimens BO are immersed in water (between 1.5 and 5 years) whereas BO-SN specimens are stored during 3 years in a laboratory room controlled at 50% RH. The microstructure and transport properties of these materials, used as input data of the moisture transport models, have been already detailed in Table 4.5 and the experimental methods used to determine them are specified in Section 4.3.1.

Table 4.7 introduces the available imbibition tests performed at Ifsttar [281] for the cement paste CO and the concretes M25, BO and BO-SN: the number of tests, the height of the cylindrical specimens, the pre-treatment of the specimens before imbibition and results of the calibration by inverse analysis.

Concrete specimens were cast in 11 cm-diameter and 22 cm-height cylindrical moulds whereas cement paste specimens were cast in 7 cm-diameter and 14 cm-height cylindrical moulds. After 24 hours the specimens were unmolded and cut at the desired heights. After a curing period (at least 3 months in water for concretes or sealed in bags for cement pastes), the lateral side of the cylinders were sealed with self-adhesive aluminium foil sheets in order to keep unidirectional moisture transfers. The two disk faces were let open for moisture exchanges with the external environment. Table 4.7 describes the initial conditions for the imbibition test: one part of the specimens was oven-dried at 105°C and another part was partially saturated. This first pre-treatment came to an end when the mass loss of the specimen is considered stabilized (*i.e.* the mass loss does not exceed 0.05% of the initial mass specimen per day [282] which can take between 2 and 4 weeks). The partial drying of the specimens was performed by putting them in desiccators in which the relative humidity is controlled by saturated salt solutions. This pre-treatment

[9]Please consult also the Appendix D where all the studied materials are recalled.

TABLE 4.7 – Synthesis of experimental imbibition tests and calibrated values for the liquid water permeability K_{l} and the parameter $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ of the relative liquid water permeability function (the function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$ is considered).

Materials	**N° of tests**	**Specimen height (m)**[a]	**Pre-treatment**	$R^2_{\mathrm{c,adj}}$ (-)	K_{l} (10^{-21} m^2)	$l_{k_{\mathrm{rl}}}$ (-)
M25	2	0.05 (1) - 0.10 (1)	Drying at 105°C	0.83 / 0.94	2753.3 / 13886	-2.43 / -1.83
	1	0.05 (1)	RH^0 = 71.5%	0.93	374.22	-0.98
BO / BO-SN	6	0.05 (3) - 0.10 (3)	Drying at 105°C	0.94 ± 0.01	537.92 ± 157.51	-0.41 ± 0.35
	6	0.05 (3) - 0.10 (3)	RH^0 = 50%	0.96 ± 0.02	158.18 ± 18.21	2.60 ± 0.73
	3	0.05 (1) - 0.10 (2)	RH^0 = 71.5%	0.84 ± 0.05	13.91 ± 7.03	-1.02 ± 2.31
	1	0.05 (1)	RH^0 = 80.1%	0.50	2.21	-39.91
CO	1	0.095 (1)	Drying at 105°C	0.96	2205.5	0.24
	1	0.095 (1)	RH^0 = 53.5%	0.86	6.75	-8.43

[a] The number of specimens is specified between brackets.

needs a long duration; at least a duration of 6 months was waited up and yet it did not always conduct to a homogeneous distribution of moisture [2, 19]. The idea was to take into account the non-homogeneous shape of the moisture distribution in the model used for the inverse analysis.

4.4.1.2 Investigation of imbibition profiles by gamma ray attenuation

In 1997, AFPC-AFREM published a procedure in order to compare the performances of concretes regarding capillary absorption / imbibition, *i.e.* the penetration of water by contact of the specimen with liquid water [279] (*cf.* Figure 4.14). Concrete specimens are oven-dried at 80°C prior to testing. During the test, the bottom surface is immersed in water whereas the top surface dries at the controlled relative humidity in the laboratory room ($RH \approx$ 50-55%). The capillary absorption monitoring is performed by measuring at different times the mass gain of the specimen. A capillary absorption coefficient C_a (kg/s$^{1/2}$) is calculated with this kind of test. Baroghel-Bouny *et al.* [283] assess for a large range of concrete this capillary absorption coefficient. Nevertheless, this method of investigation provides only a macroscopic information without any indication of the water penetration depth or the shape of the liquid water saturation profile and does not reflect a permeability characteristic.

The gamma ray attenuation [280, 284, 285] seems to be appropriate for the monitoring of imbibition and the investigation of the profiles. To make possible the use of the gamma ray device, it was necessary to imbibe the specimen from top to bottom. This was performed at Ifsttar [281] thanks to a water tank made of aluminium adhesive disposed at the top disk face of the specimen and filled with water (*cf.* Figure 4.14).

Let us rapidly review the principles of the gamma ray attenuation method (*cf.* Figure 4.15) [280]. The beam of the gamma ray (diameter of 6 mm) goes through the cementitious material until a sensor. The number of photons, emitted from the radioactive source and reaching the sensor, is measured. The density ρ (kg/m^3) of the material crossed by the gamma ray can be deduced from the absorption law of

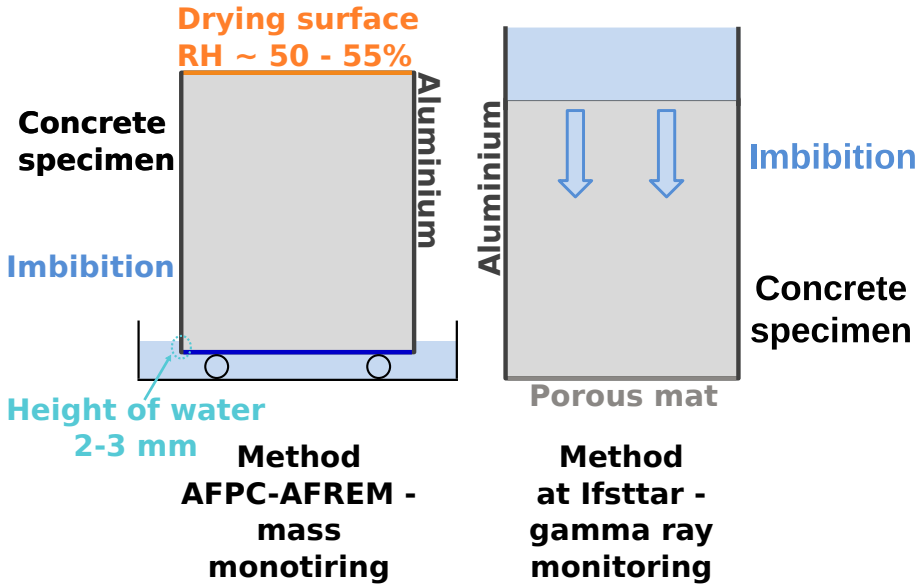


FIGURE 4.14 – Capillary absorption / imbibition tests from the bottom (method AFPC/AFREM - mass monitoring) and from the top (method Ifsttar using a gamma ray device for the monitoring).

Lambert:

$$N = N_0 \mathrm{e}^{-\mu\rho l} \tag{4.8}$$

where N_0 and N are the number of photons, incidental in the air and having crossed the cementitious sample of thickness l (m) respectively. μ is the mass absorption coefficient (m^2/kg) of the material under investigation. The liquid water saturation S (-) is assessed as follows [280]:

$$S = \frac{\ln\left(\frac{N_0 N^{105}}{N N_0^{105}}\right)}{\ln\left(\frac{N_0^{sat} N^{105}}{N^{sat} N_0^{105}}\right)} \tag{4.9}$$

N^{105} and N^{sat} mean that the photon counting is performed on the specimen under investigation after oven-drying at 105°C and a saturation S by water under vacuum.

During the imbibition test, the specimen is crossed by the gamma ray beam at various heights (every 5 mm) which leads to determine a liquid water saturation S for each depth of water penetration. The specimen rotates around the axis of the cylinder in order to calculate an average value of the saturation at each height. The analysis of each height of the specimen is thus not instantaneous since around 5 minutes are necessary for the investigation of each height, and the complete analysis of the cylinder from top to bottom takes between one and two hours (time necessary to get a full profile). The duration of the imbibition test is around 2 or 3 days, *i.e.* the duration which is necessary for water to reach the bottom of the specimen. Since water penetrates quite quickly in comparison with the time necessary to assess a full profile, it is not relevant (and even false) to associate each profile of saturation to a specific time of

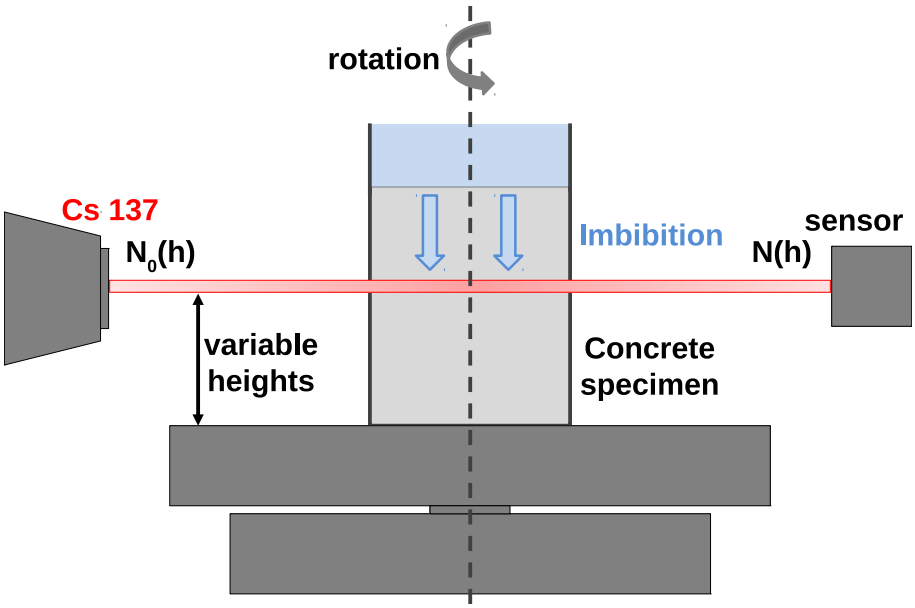


FIGURE 4.15 – Principle of the imbibition tests performed during a gammadensimetry auscultation test.

investigation.

When a pre-treatment is performed in order to get a partially saturated specimen, gamma ray attenuation is used in order to verify that the initial saturation S state is homogeneous and, if it is not the case, to take into account the real distribution of moisture in the model. Figure 4.16 illustrates this kind of initial profile for two specimens of concrete BO-SN, which have been dried initially at $RH = 50\%$ and at $RH = 71.5\%$ during 6 months, respectively. In these examples, gradients of moisture clearly exist in the specimens after the pre-treatment.

Picandet *et al.* [276, 277], Perrin and Bonnet [286] and Zhou [287] have shown that the Boltzmann transformation is a relevant way to analyze imbibition in case of specimens pre-dried in a oven at 80 or 105°C. The use of the Boltzmann transformation assumes that imbibition occurs in a semi-infinite space and with a uniform initial distribution of moisture. This first hypothesis is valid as long as the liquid water saturation S at the bottom surface does not increase. Provided both of these assumptions, the liquid water saturation S, represented as a function of the Boltzmann variable $u = \frac{x}{\sqrt{t}}$, corresponds to a single profile, named the Boltzmann profile.

The accuracy of imbibition profiles assessed by gamma ray attenuation can be confirmed by comparing them with Magnetic Resonance Imaging (MRI) [275, 288–293]. Due to a higher precision, MRI can be considered as a comprehensive method. A comparison of MRI and gamma ray attenuation has been performed at Ifsttar [281] in case of imbibition of a mortar, named Mo45 (made with CEM I, W/C = 0.45). Two specimens are considered: one for the gammadensimetry and another for MRI. They were exposed to water after oven-drying at 105°C. Figure 4.17 illustrates the Boltzmann profiles for the

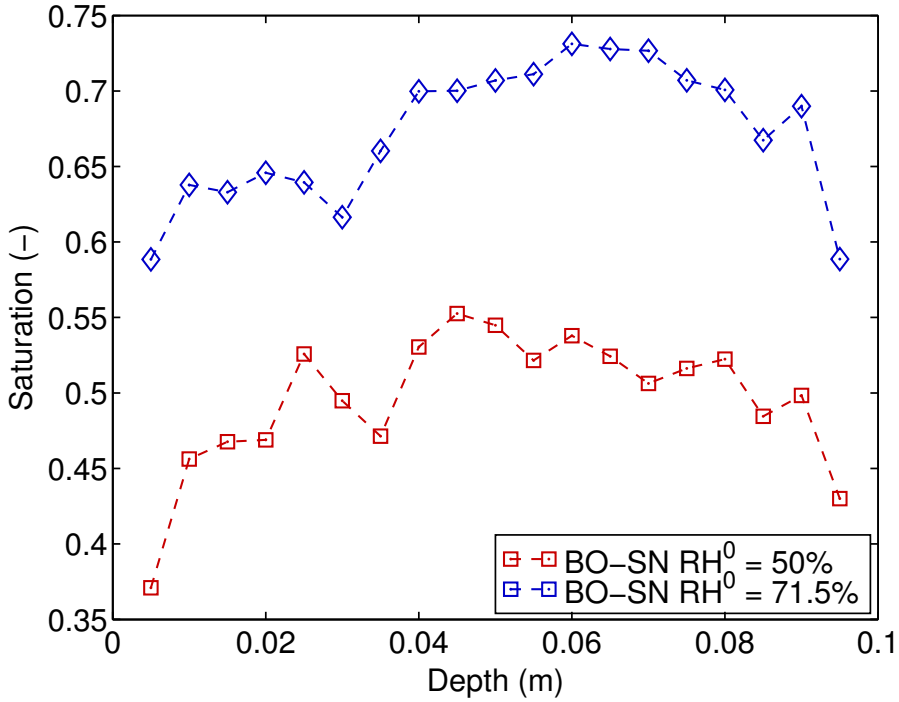


FIGURE 4.16 – Water saturation profiles of two specimens of the concrete BO-SN after a drying at RH = 50% and at RH = 71.5% (pre-treatment during at least 6 months before the imbibition tests).

two experimental methods [281]. Results are highly consistent.

The considered test procedure of imbibition differs from those published in the literature [279, 293] since the imbibition is performed here from the top of the specimen for practical reasons (use of the gamma ray device), and not from the bottom of the specimen (*cf.* Figure 4.14). A difference between the ascending and the descending methods could rely on gravity effects, even if one can consider that they are *a priori* negligible compared with capillary effects. A comparison between both two configurations is illustrated in Figure 4.18 considering the Boltzmann profiles for two specimens of concrete BO-SN, initially oven-dried at 105°C. The descending imbibition provides similar Boltzmann profiles than the ascending one. This confirms that the imbibition from the top of the specimen is also a relevant configuration to describe the liquid water penetration by imbibition.

A last element must be put into question: does the specimen size influence results of the imbibition test? At Ifsttar [281], two heights of specimens are considered : 5 or 10 cm. Figure 4.19 compares the Boltzmann profiles for both sizes in case of concrete BO-SN pre-dried at 105°C. No real impact of the specimen size is observed on the results. The reduction in the specimen size to 5-cm depth does not lead to significant side effects and even does not call into question the assumption of unidirectional transfer which is necessary for the application of the Boltzmann transformation. Note also that Figures 4.18 and 4.19 illustrate the quite good reproducibility of the gamma ray investigation of a concrete specimen exposed to imbibition.

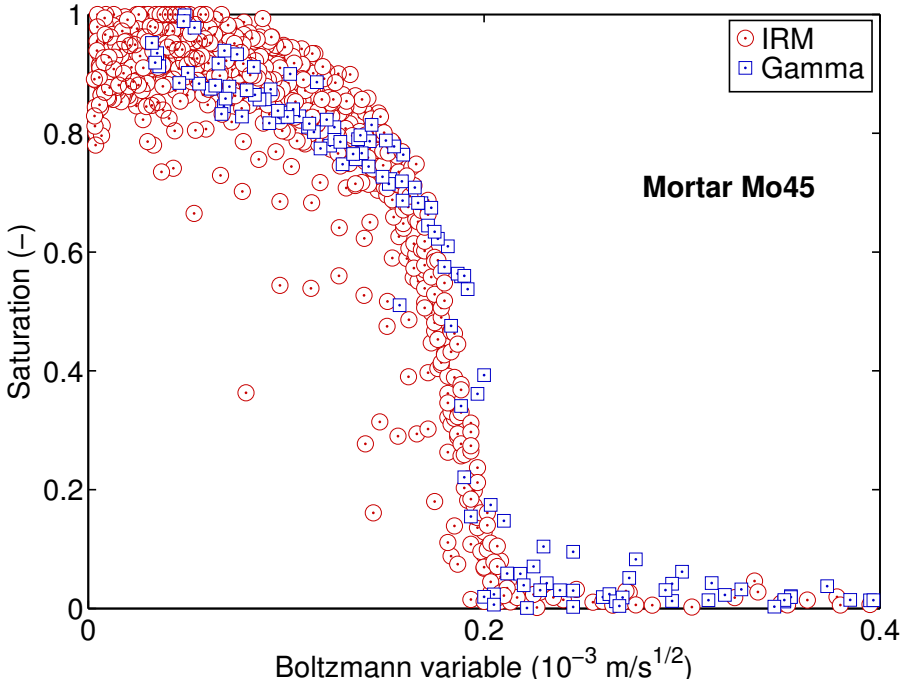


FIGURE 4.17 – Boltzmann profiles for two mortar Mo45 specimens: comparison between gamma ray attenuation and magnetic resonance imaging method.

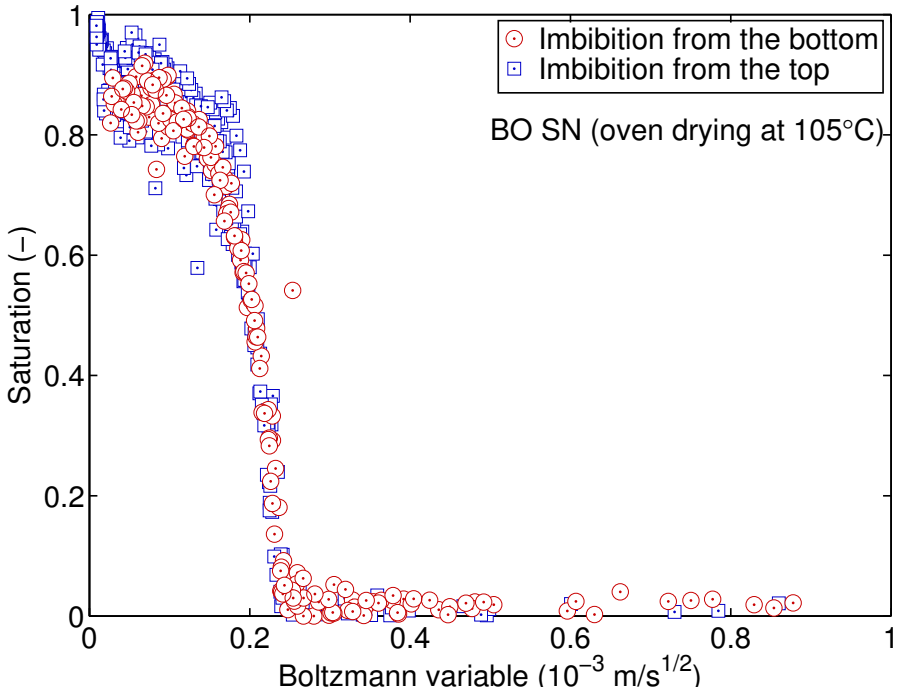


FIGURE 4.18 – Comparison of two configurations of imbibition tests for the samples of concrete BO-SN pre-dried at 105°C : imbibition from the top of the specimen *vs.* imbibition from the bottom of the specimen. Investigation by gamma-ray.

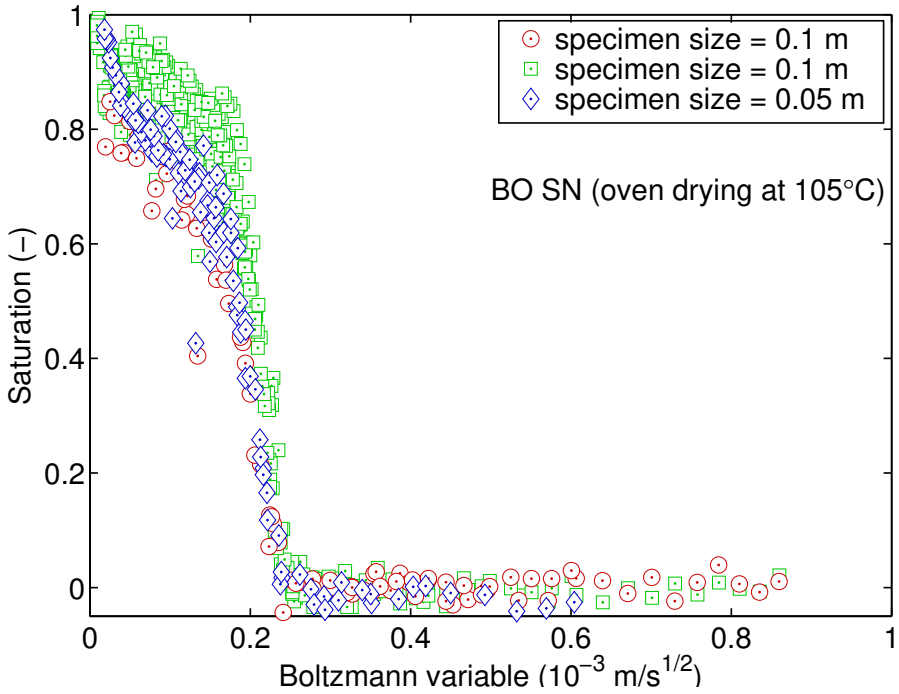


FIGURE 4.19 – Effect of the specimens size on the saturation S profiles determined by gamma ray attenuation of a sample of concrete BO-SN pre-dried at 105°C.

4.4.1.3 Procedure of the inverse analysis

The inverse analysis method is now applied on each of the imbibition experiment presented in Table 4.7 in order to determine the liquid water permeability K_l of the material. This means to find a way to compare experimental data (liquid water saturation at various times and heights) and numerical predictions. The Boltzmann transformation applied under specific assumptions (diffusion-like phenomenon, unidirectional flow, homogeneous initial moisture distribution) is an easy-to-use tool to perform the inverse analysis since a single profile of saturation S is expressed in function of the Boltzmann variable $u = \frac{x}{\sqrt{t}}$ and can be efficiently compared to the calculations. Nevertheless, in particular in case of specimens initially partially saturated, the initial liquid water saturation S profile is not homogeneous (*cf.* Figure 4.16). The Boltzmann transformation becomes thus less interesting and it is preferred to perform a calibration of the permeability by means of the comparison between the saturated at each monitored position and the one simulated with the model.

A schematic representation of the calibration method used in the present work is given in Figure 4.20. When imbibition is initiated, the monitoring of the specimen by gammadensimetry begins starting from the top of the specimen (as closely as possible to the water tank) at the height x_1 and at the time t_{11}. Thereafter, the specimen is monitored at successive heights x_i from top to bottom of the specimen at the time t_{i1} (*i.e.* a first cycle of auscultation). Once the specimen has been fully monitored, the liquid water saturation S at the top of the specimen (height x_1) is again assessed at time t_{12} and again all the specimen (each height x_i at each time t_{i2}). A second cycle of auscultation is then completed. Globally the liquid

water saturation $S_{ij} = S(x_i, t_j)$ is monitored for all n positions x_i at each time t_{ij} ($i = 1...n$ and $j = 1...m$ with n representing the number of monitored positions and m the number of cycles, *i.e.* the number of profiles which will be generated at the end of the experiment).

A moisture transport model is used to predict at the position x_i and at the time t_{ij}, the liquid water saturation S in order to perform the comparison with experimental data. A numerical algorithm based on the downhill simplex method [196] is used in order to find the best permeability that minimizes the sum of squared errors between experimental and numerical data. The least square method is applied in a way to reduce the existing gap between each experimental saturation value for each specific depth and time, and each corresponding numerical value.

The calibration is performed to determine not only the liquid water permeability K_l but also the power parameter $l_{k_{rl}}$ of the liquid water relative permeability function $k_{rl}(S)$ (*cf.* Equations 1.35, 1.37 and 1.38). Indeed, if the usual value ($l_{k_{rl}} = 2$) for the parameter $l_{k_{rl}}$ is chosen, the liquid water saturation profile seems too steep in comparison of the experimental values. Adding the parameter $l_{k_{rl}}$ to calibrate enables to soften the shape of the profile and improves the results of the inverse analysis.

As this algorithm based on the downhill simplex method [196] corresponds to an iterative method, different starting points are selected in order to cover the usual range of values for K_l and $l_{k_{rl}}$. The couple (K_l, $l_{k_{rl}}$) giving the best result according to the adjusted centred coefficient of determination $R^2_{c,adj}$ is chosen (*cf.* Equation 4.5).

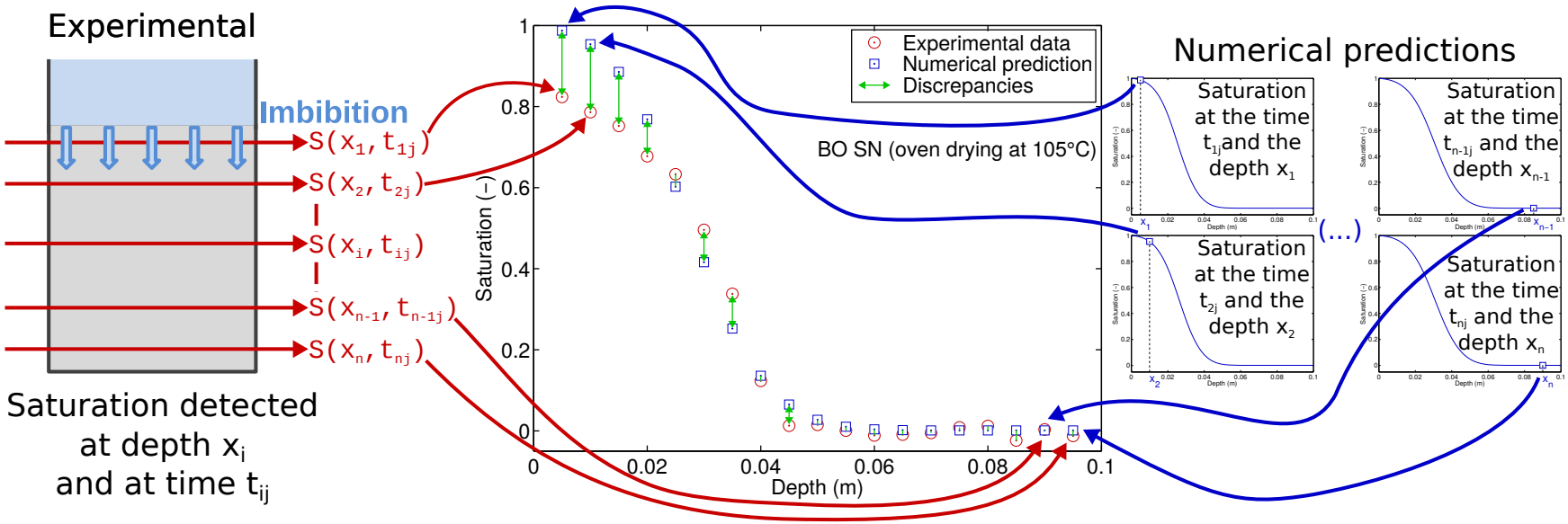


FIGURE 4.20 – Calibration method by means of the imbibition tests. Cycle j of gamma-ray auscultation (*i.e.* profile j).

4.4.2 Simplification of the moisture transport model

In this study, the experimental data, provided by gamma ray attenuation, requires to predict the liquid water saturation for each combination of height and time. This is particularly true for the concrete specimens initially partially saturated for which the method of the Boltzmann profile is not applicable. In addition, it is necessary to recall that the specimen is directly in contact with liquid water thanks to a tank at the top part of the cylinder. This leads, in terms of modelling, to a boundary condition of 100% *RH* or *S* whereas the initial relative humidity in the material is much lower (even zero in case of initially dried samples). Considering these two remarks, a simple and robust moisture transport model must be considered.

Predicting an imbibition test using the multiphasic model is too long in terms of calculation time and too unstable for a boundary condition of imbibition for which the gaseous phase vanishes (the problem was similar when we needed to simulate the drying of initially-saturated samples in Section 4.2.1). The choice was made to consider the sole advection of liquid water by capillary effects [275]. Indeed, the water vapour diffusion seems as not predominant at the time scale of an imbibition experiment (a few days). It leads to the following diffusion-like equation:

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{K_{\mathrm{l}} k_{\mathrm{rl}}(S)}{\phi \mu}\frac{\partial P_{\mathrm{c}}}{\partial x}\right] \tag{4.10}$$

Three choices must be done to fully define the moisture transport model: the considered sorption isotherm, the liquid water relative permeability function and the boundary condition. The main water vapour adsorption isotherm (*cf.* Equation 1.22) is considered. The chosen liquid water relative permeability function is the function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$, defined in the Equation 1.37 (with the VG2 parameter of the main desorption isotherm, n_{d}). The Dirichlet boundary condition (imposed external relative humidity, see Equation 1.52) is used to describe the direct contact of the specimen with liquid water. This choice of configuration will be known hereafter with the reference "$VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}$".

4.4.3 Calibration results

Figure 4.21 provides an example of calibration for the concrete BO-SN, initially oven-dried at 105°C. Since the material is initially saturated in this case, the Boltzmann transformation can be considered to show that the calibration is visually satisfactory. The penetration of the waterfront is well described, but the calibration also illustrates a slight discrepancy for high saturation values. Indeed, experimental values reach a plateau at a saturation close to 0.75 and then seems to linearly increase to S = 100%. This behaviour can not be caught by the Boltzmann transformation applied to a diffusion-like equation (*cf.* Equation 4.10).

The accuracy of the calibration is evaluated using the indicator $R^2_{\mathrm{c,adj}}$ (*cf.* Table 4.7). In comparison to the previous calibration based on a kinetics of drying (*cf.* Section 4.3), $R^2_{\mathrm{c,adj}}$ values are lower. This can be explained by the kind of experimental data used for the inverse analysis of imbibition tests. The mass

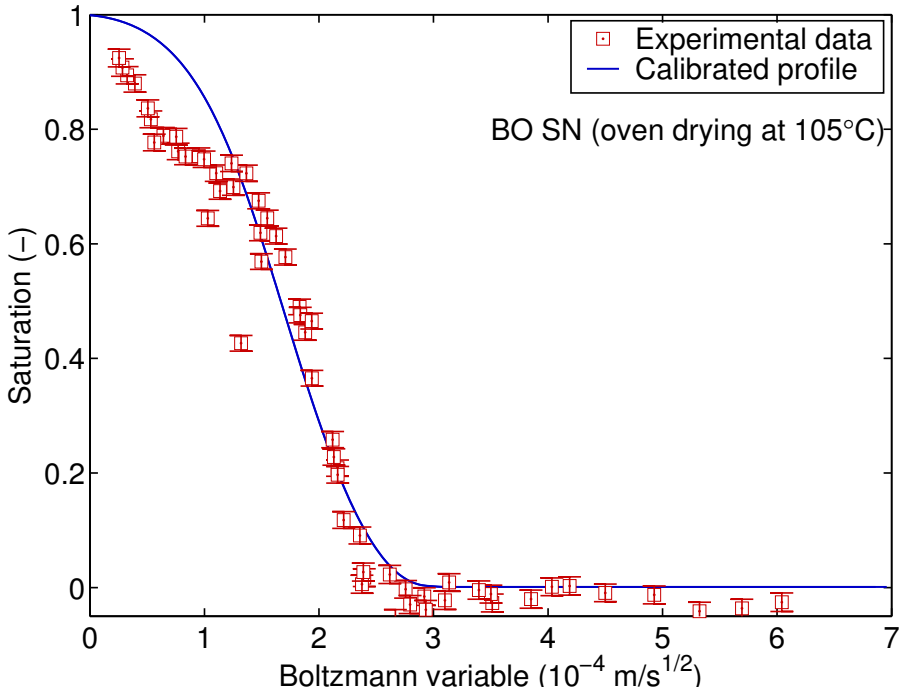


FIGURE 4.21 – Comparison of experimental saturation profiles during an imbibition experiment and numerical predictions: calibration of the liquid permeability K_{l} and the power parameter $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ of the liquid water relative permeability function $k_{\mathrm{rl}}(S)$ (case of concrete BO-SN specimen, initially oven-dried at 105°C).

gain/loss of water assessed by weighing a sample is a macroscopic information without any indication on the moisture penetration depth or the shape of the moisture distribution which correspond to the information provided here by gammadensimetry. Experimental data obtained by gammadensimetry are thus much more comprehensive than those provided by weighing monitoring. Moreover, the number of available experimental data by gamma ray attenuation is also much higher and the variability of gamma ray attenuation is clearly larger in comparison with mass loss monitoring [280, 284, 294].

Two main groups of results can be observed. One part of the calibration provides $R^2_{\mathrm{c,adj}}$ values between 0.925 and 0.975: materials CO and BO initially oven-dried at 105°C; concrete BO initially partially saturated at $RH^0 = 50\%$; one of the experiment with M25 initially oven-dried and the experiment with concrete M25 initially partially saturated at $RH^0 = 71.5\%$. For the other calibrations, results are not satisfactory. These unrelevant calibrations correspond to: one of the imbibition experiment with the concrete M25 initially oven-dried; the cement paste CO initially partially saturated at $RH^0 = 53.5\%$; and the concrete BO partially saturated at $RH^0 = 71.5\%$.

These unsatisfactory results can be explained in different ways. For the concrete M25 initially oven-dried, the calibration may have been affected by the change in the microstructure and the withdrawal of the non-evaporable water due the pre-processing in the oven at 105°C. These changes are all the more important that the concrete M25 is the more porous material of this study (in comparison with the concrete BO and the cement paste CO).

Aware of this problem, the experimenters consider another type of initial condition, using saturated salt solutions, to find a homogeneous partial liquid water saturation state. Nevertheless, this is difficult to reach it in a reasonable time and, in general, the imbibition test begins with an initial gradient of moisture within the material. This interferes with the numerical calibration and leads to lower values of $R^2_{\text{c,adj}}$. Moreover, in case of the concrete BO partially saturated at RH^0 = 71.5%, the initial saturation in the specimen is very high that limit the value of humidity gradient due to the imbibition test. Consequently, the calibration is made difficult since its objective is to capture the shape of the water penetration front. Additional tests for which the liquid water saturation state is initially partial and homogeneous could be performed in order to find high $R^2_{\text{c,adj}}$ values for materials preserved from changes due to the oven-drying at 105°C.

Let's now consider the calibrated values for the liquid permeability K_{l}, as well as the parameter $l_{k_{\text{rl}}}$ in the liquid water relative permeability function (*cf.* Table 4.7 and Figure 4.22 - see the red histograms named $VG_{\text{w}} - k^{\text{Mua}}_{\text{rl,d}}$). When comparing the two concretes (BO and M25), liquid water permeability for the concrete M25 is higher than BO. This is consistent with the mix design.

For the same material, K_{l} differs in function of the initial moisture content: the higher the initial liquid water saturation, the lower K_{l}. The most obvious example is that of the cement paste CO. If the specimen is initially oven-dried at 105°C, K_{l} is 2×10^{-18} m^2 whereas the K_l value of the specimen initially partially saturated at RH^0 = 53.5% is 7×10^{-21} m^2.

K_{l} determined with the Katz-Thompson methods are again used for a comparison purpose. Contrary to results of inverse analysis of drying kinetics, Katz-Thompson does not systematically over-estimate the permeability, in particular in case of initial oven-dried conditions. In this last case, these results confirm that the oven-drying at 105°C opens the microstructure and leads to an overestimation of K_{l}. For partially-saturated specimens (except for the concrete BO initially partially saturated at RH^0 = 50%), K_{l} remains smaller than the assessed permeability by Katz-Thompson. These physically acceptable results must be put into perspective with the fact that they correspond to results that are not totally satisfactory in terms of calibration.

The calibrated parameter $l_{k_{\text{rl}}}$ is specified in Table 4.7 and in Figure 4.22. For the concrete BO, this parameter varies between -0.07 and 3.34; for M25, it is between -4.25 and 0.98 and for the cement paste CO, it is between -8.43 and -0.24. As a result, if the paste CO specimen, initially partially saturated at RH^0 = 53.5%, is excluded (very negative value for $l_{k_{\text{rl}}}$, -8.43), the parameter $l_{k_{\text{rl}}}$ is evaluated between -4.25 to 3.34. Mualem [91,94] initially proposed 0.5 for soils. Monlouis-Bonnaire *et al.* [295] moved up the value to 5.5 for the gas relative permeability function (*cf.* Equation 1.46), considering experimental measurements of gas effective permeabilities by a Cembureau device [256] (for different homogeneous liquid water saturation states). Wardeh and Perrin [296] extend results of Monlouis-Bonnaire *et al.* to the liquid water permeability function by theoretical considerations. Poyet *et al.* [297] performed a comprehensive study for an old concrete made of a CEM II cement poured in the fifties and determine for fifteen specimens of this concrete the parameter $l_{k_{\text{rl}}}$ in the function $k^{\text{Mua}}_{\text{rl,d}}(S)$. The specimens were presaturated and then subjected to drying for different successive increments of relative humidity (principle of the saturation salt method used to determine the water vapour sorption isotherm). These authors observed a

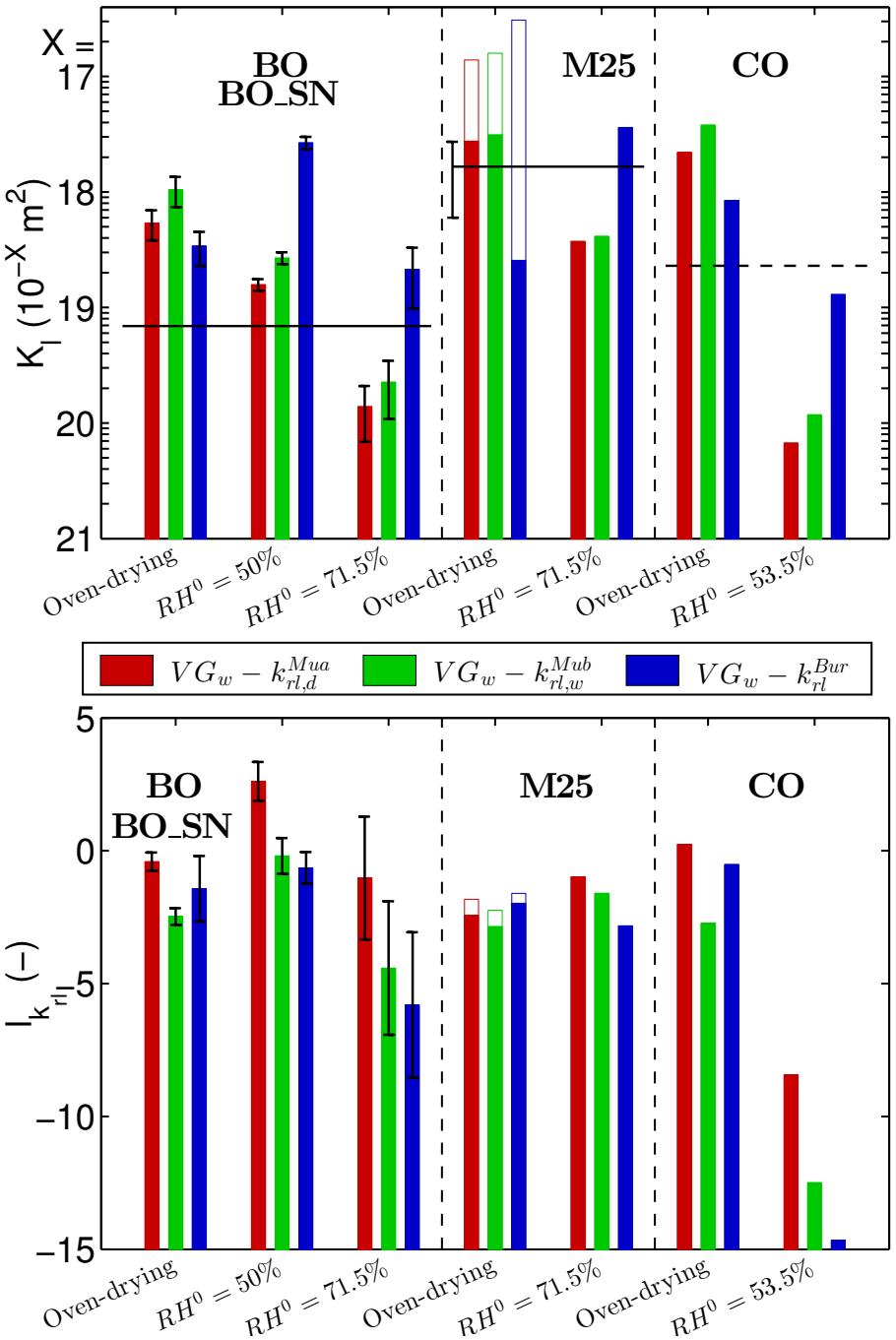


FIGURE 4.22 – Calibrated liquid permeability K_l (top) and parameter $l_{k_{rl}}$ of the liquid relative permeability function k_{rl} (bottom) (imbibition tests). Comparison between different liquid water relative permeability functions $k_{rl}(S)$. A black line is used to identify the value determined with the Katz-Thompson methods (solid line: method K&T I; dotted line method K&T II). Standard deviation of the results are also illustrated when possible (3 specimens). Solid and hollow bars are used in case of two specimens.

mean value for $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ equal to -2.6 and a coefficient of variation equal to 32%. The determination of this parameter is clearly delicate and dependent on the moisture condition of the specimens (in particular, the initial state of the specimen) and the protocol of assessment. This study confirms that its value cannot be considered as intrinsic, *i.e.* identical for all the materials.

Taking into account other liquid water relative permeabilities functions and hysteresis for the water vapour sorption isotherm (and eventually, for $k_{\mathrm{rl}}(S)$) could improve the stability of the calibration of K_{l} and $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ (*i.e.* by reducing the variability) and a more intrinsic reading of their values.

4.4.4 Effect of the relative permeability function on the liquid water permeability

In this section, three types of relative liquid water permeability function k_{rl} presented in Chapter 1 are investigated: the function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$ (*cf.* Equation 1.37) considering parameters of the water vapour desorption isotherm, used in the previous Section 4.4.3, $k_{\mathrm{rl,w}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ with $q_{\mathrm{Mub}} = 2$ (*cf.* Equation 1.40) and $k_{\mathrm{rl}}^{\mathrm{Bur}}(S)$ considering parameters of the water vapour adsorption isotherm (*cf.* Equation 1.35). These three configurations are gathered in Table 4.8 and their references are recalled. Their influence on the determination of K_{l} and $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ by inverse analysis of liquid water saturation during an imbibition experiment is studied.

TABLE 4.8 – Synthesis of tested configurations of models to study the effect of relative permeability on K_{l} and $l_{k_{\mathrm{rl}}}$.

References	**WVSI**	k_{rl} **function**
$VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}$	VG2 Adsorption: $P_{\mathrm{c,w}}(S)$ (*cf.* Eq. 1.22)	$k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}$ (*cf.* Eq. 1.37)
$VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}$	VG2 Adsorption: $P_{\mathrm{c,w}}(S)$ (*cf.* Eq. 1.22)	$k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}$ (*cf.* Eq. 1.40)
$VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl}}^{Bur}$	VG2 Adsorption: $P_{\mathrm{c,w}}(S)$ (*cf.* Eq. 1.22)	k_{rl}^{Bur} (*cf.* Eq. 1.35)

For example, the liquid water and gas relative permeabilities are illustrated for the concrete BO in Figure 4.23 in order to view the shape of the $k_{\mathrm{rl}}(S)$ functions. The model $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$ provides the highest k_{rl} values in the whole range of the liquid water saturation S, whereas the values of $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}(S)$ are the lowest. The configuration $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl}}^{Bur}$ provides intermediate values. Please note the function $k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}(S)$ is the same function as $k_{\mathrm{rl,w}}^{\mathrm{Mua}}(S)$, *i.e.* the function proposed in Equation 1.37 using the parameters of the main water adsorption water vapour isotherm.

In order to perform this comparison between the three relative permeability functions, the Figure 4.24 provides the value of the centred and adjusted coefficient of determination $R^2_{\mathrm{c,adj}}$ (see the three first columns). Results with the configuration $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}(S)$ are very close (slightly lower) to that of the configuration $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$ already studied. Previous observations are still valid. Indeed, the imbibition tests provide $R^2_{\mathrm{c,adj}}$ values between 0.925 and 0.975 for the material CO and BO initially oven-dried, the concrete BO initially partially saturated at RH^0 = 50%, one of the experiment with M25 initially oven-dried and the single experiment concrete M25 partially saturated at RH^0 = 71.5%. For the other calibration, the indicator $R^2_{\mathrm{c,adj}}$ is in the range of 0.79-0.89, which is not enough satisfactory. These unsatisfactory results can be explained by the modifications of the microstructure due to the pre-processing

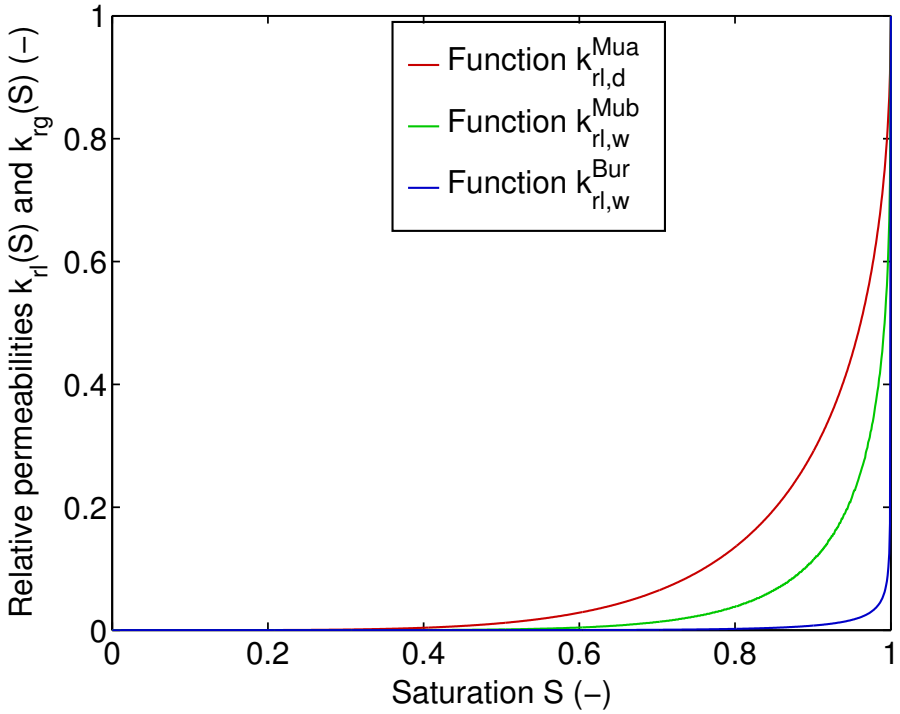


FIGURE 4.23 – Gas and liquid water relative permeabilities, expressed in function the liquid water saturation (Case of concrete BO in adsorption).

in the oven for the specimens initially dried and the initial moisture gradient for the partially saturated materials (*cf.* Figure 4.16).

On the contrary, a degradation of the calibration performance can be seen for $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl}}^{Bur}$. $R^2_{\mathrm{c,adj}}$ values vary from 0.65 to 0.97. That is why, the other two models $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$ and $k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}(S)$ will be preferred for the remainder of this study.

K_{l} and $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ values are provided in Figure 4.22. As previously discussed, for the same material, K_{l} is different according to the initial liquid water saturation state. For the configuration $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}(S)$, as for $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$, the higher the initial liquid water saturation of the specimen, the lower the K_{l} value.

Comparing with K_{l} values determined with the Katz-Thompson methods, the configuration $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}(S)$ provides similar conclusions as $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$. In case of oven-dried specimens, K_{l} values are higher than the values assessed with the Katz-Thompson methods. For partially-saturated specimens (except for the concrete BO initially partially saturated at $RH^0 = 50\%$), K_{l} remains smaller than the assessed permeability by Katz-Thompson. Nevertheless, these physically acceptable values correspond to results of calibration not really satisfactory.

The Figure 4.22 also indicates the results for the calibrated parameter $l_{k_{\mathrm{rl}}}$. Model $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}(S)$ conducts to calibrate $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ with lower or equal values to those observed with the configuration $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$. For the paste CO initially partially saturated at $RH^0 = 53.5\%$, $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ are very low (between -8.4 and -14.7) whatever the considered k_{rl} function and are far from the results of the literature. The range of $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ is large and confirms the difficulty to determine an intrinsic value, whatever the studied material.

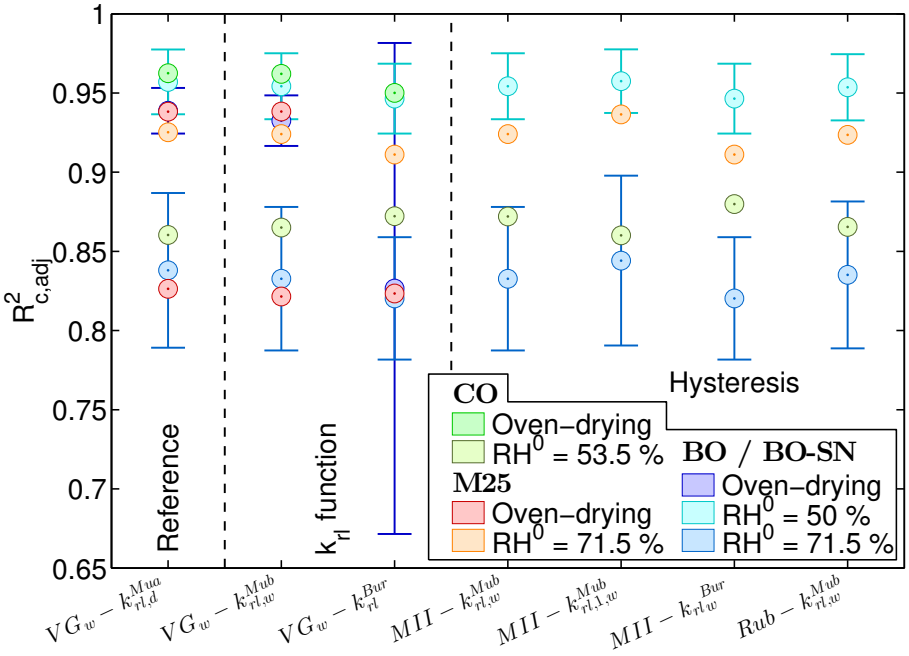


FIGURE 4.24 – Comparison on the basis of the adjusted and centred coefficient of determination $R^2_{c,adj}$ of the calibration results (imbibition tests) obtained for different functions for the relative liquid permeability function $k_{rl}(S)$ and the water vapour sorption isotherm.

In conclusion, the configuration $VG_w - k_{rl}^{Bur}$ is not relevant and has been eliminated during the calibration evaluation phase. Contrary to the case of inverse analysis of drying kinetics, the choice between $VG_w - k_{rl,d}^{Mua}(S)$ and $VG_w - k_{rl,w}^{Mub}(S)$ cannot be made by considering K_l and $l_{k_{rl}}$ values. Nevertheless, $VG_w - k_{rl,d}^{Mua}(S)$ could be chosen for its simplicity (choice already performed in the Section 4.3.4.2).

4.4.5 Effect of hysteresis on the liquid water permeability

In this section, the effect of the hysteresis on the calibration is investigated. When the specimen is initially partially saturated, hysteresis occurs in the description of water vapour sorption and eventually, for the relative permeability function (note that this question remains opened in the literature [19]). Let's recall that if the material is initially oven-dried, it falls outside the scope of the study of this section.

Four new configurations, detailed in the Table 4.9, are now studied in comparison with the models $VG_w - k_{rl,d}^{Mua}(S)$ and $VG_w - k_{rl,w}^{Mub}(S)$. $MII - k_{rl,w}^{Mub}$ considers the hysteresis model proposed by Mualem [91] for the water vapour sorption isotherm (*cf.* Equation 1.27) whereas for the relative liquid water permeability function, the $k_{rl,w}^{Mub}(S)$ function with $q_{Mub} = 2$ (*cf.* Equation 1.40) is chosen (as a result, it differs from $VG_w - k_{rl,w}^{Mub}(S)$ only for the description of the water vapour sorption).

$MII - k_{rl,1,w}^{Mub}$ is different from $MII - k_{rl,w}^{Mub}$ by considering also hysteresis for the function $k_{rl}(S)$, using the formalism proposed by Mualem [95] (*cf.* Equation 1.42).

$MII - k_{rl}^{Bur}$ introduces a different relative permeability function from $MII - k_{rl,w}^{Mub}$ by considering the

Burdine function k_{rl}^{Bur} (*cf.* Equation 1.49) (whereas the hysteresis model proposed by Mualem [91] for the water vapour sorption isotherm (*cf.* Equation 1.27) is again considered).

$Rub - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}$ proposes a different description of the hysteresis of the water vapour sorption using the Rubin model (*cf.* Equation 1.24) but uses the same relative liquid water relative permeability function as $MII - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}$.

TABLE 4.9 – Synthesis of tested configurations of models to study the effect of hysteresis on K_{l} and $l_{k_{\mathrm{rl}}}$.

References	**WVSI**	k_{rl} **function**
$VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}$	VG2 Adsorption: $P_{\mathrm{c,w}}(S)$ (*cf.* Eq. 1.22)	$k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}$ (*cf.* Eq. 1.37)
$VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}$	VG2 Adsorption: $P_{\mathrm{c,w}}(S)$ (*cf.* Eq. 1.22)	$k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}$ (*cf.* Eq. 1.40)
$MII - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}$	MII scanning curve: $S_{\mathrm{1,w}}^{MII}$ (*cf.* Eq. 1.27)	$k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}$ (*cf.* Eq. 1.40)
$MII - k_{\mathrm{rl,1,w}}^{Mub}$	MII scanning curve: $S_{\mathrm{1,w}}^{MII}$ (*cf.* Eq. 1.27)	$k_{\mathrm{rl,1,w}}^{Mub}$ (*cf.* Eq. 1.42)
$MII - k_{\mathrm{rl}}^{Bur}$	MII scanning curve: $S_{\mathrm{1,w}}^{MII}$ (*cf.* Eq. 1.27)	k_{rl}^{Bur} (*cf.* Eq. 1.49)
$Rub - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}$	Rubin scanning curve: $P_{\mathrm{c1,w}}^{Rub}$ (*cf.* Eq. 1.24)	$k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}$ (*cf.* Eq. 1.40)

For example, the hysteresis in the water vapour sorption isotherm is illustrated for the concrete BO in Figure 4.25. Experimental hysteresis Rubin [90] model and theoretical hysteresis Mualem II [91] model are considered (*cf.* Section 1.3.2.2). The readers can observe three first adsorption scanning curves according to the starting point on the main desorption isotherm (RH_{l} equal to 53.5%, 71.5% and 80.1%).

Hysteresis in the relative liquid permeability function are also illustrated for the concrete BO in Figure 4.26. The branches of hysteresis leave the function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ in order to join, for high RH value, the function $k_{\mathrm{rl,w}}^{\mathrm{Mub}}(S)$.

Calibration results are again evaluated in the Figure 4.24, using the adjusted and centred coefficient of determination $R_{\mathrm{c,adj}}^2$ (see the last five columns of the figure). Results are really close to those of $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$. No significant improvement of the calibration can be noted considering hysteresis for the water vapour sorption, and even for the relative liquid water permeability function.

Figure 4.27 illustrates the results of the liquid water permeability K_{l} and the parameter $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ of the relative liquid water permeability function. The following observations can be formulated for K_{l}:

- Concerning hysteresis model Mualem II [91], no impact of the description of the hysteresis on WVSI can be observed on the calibration. This can be seen by comparing the models $VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,w}}^{\mathrm{Mub}}(S)$ and $MII - k_{\mathrm{rl,w}}^{Mub}$.
- Whatever the imbibition tests and the material, the smallest values of K_{l} are observed when the moisture transport model includes hysteresis on WVSI and $k_{\mathrm{rl}}(S)$ function (see the configuration $MII - k_{\mathrm{rl,1,w}}^{Mub}$). On the contrary, $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ values are really high (superior to 5). As a result, taking into account the hysteresis on the function k_{rl} modifies deeply values of K_{l} and $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ but the calibration success measured using the indicator $R_{\mathrm{c,adj}}^2$ is not improved. The benefits of using such numerical equations for hysteresis of the water vapour sorption and the relative liquid water permeability are not demonstrated.

- Considering the hysteresis for the water vapour sorption does not modify the results observed for the Burdine function of k_{rl}^{Bur}. Values for $R^2_{\mathrm{c,adj}}$ are very low and the calibrated K_{l} values are high so that they overestimate the values assessed by the Katz-Thompson methods (except for the cement paste CO).

- Using the experimental Rubin [90] provides slightly lower values for K_{l} and slightly higher values for $l_{k_{\mathrm{rl}}}$ in comparison with Mualem II [91]. The gap is not significant and does not improve calibration results.

No real improvement of the calibration can be observed whatever the sophistication considered, hysteresis for the water vapour sorption and for the relative liquid water permeability function. That is why the configuration "$VG_{\mathrm{w}} - k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$", already adopted in the Section 4.4.4, is chosen for its simplicity.

4.5 Discussion of the liquid water permeability determined with various methods

The calibration results by inverse analysis of drying and imbibition tests are discussed. They are compared to liquid water permeability values determined by the Katz-Thompson methods [254,255], by other

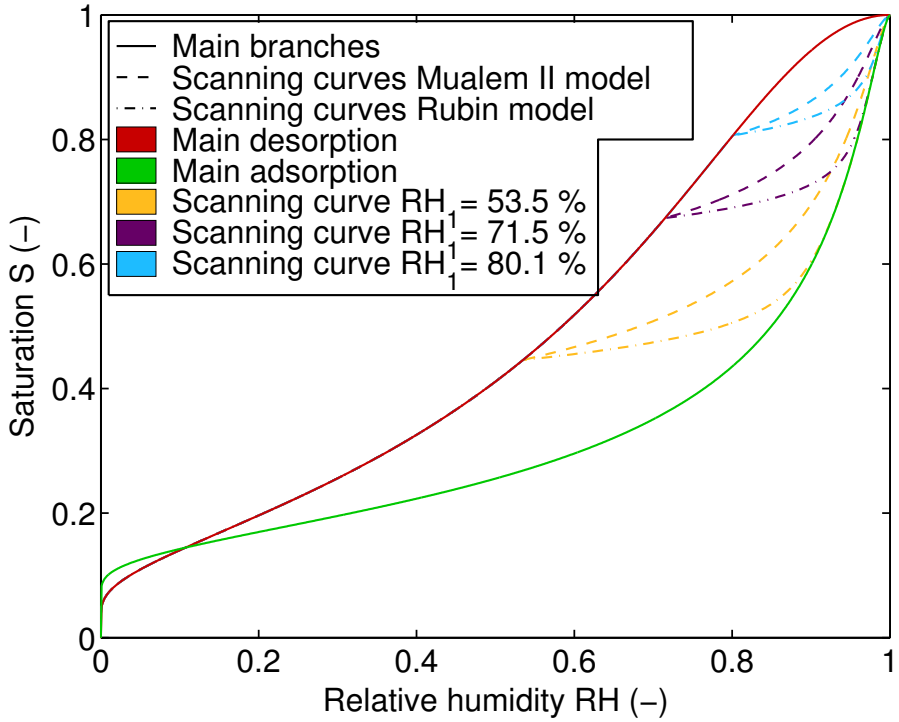


FIGURE 4.25 – First adsorption scanning curves according to the starting point on the main desorption isotherm (RH_1 equal to 53.5%, 71.5% and 80.1%) using the experimental Rubin and theoretical Mualem II models for the concrete BO.

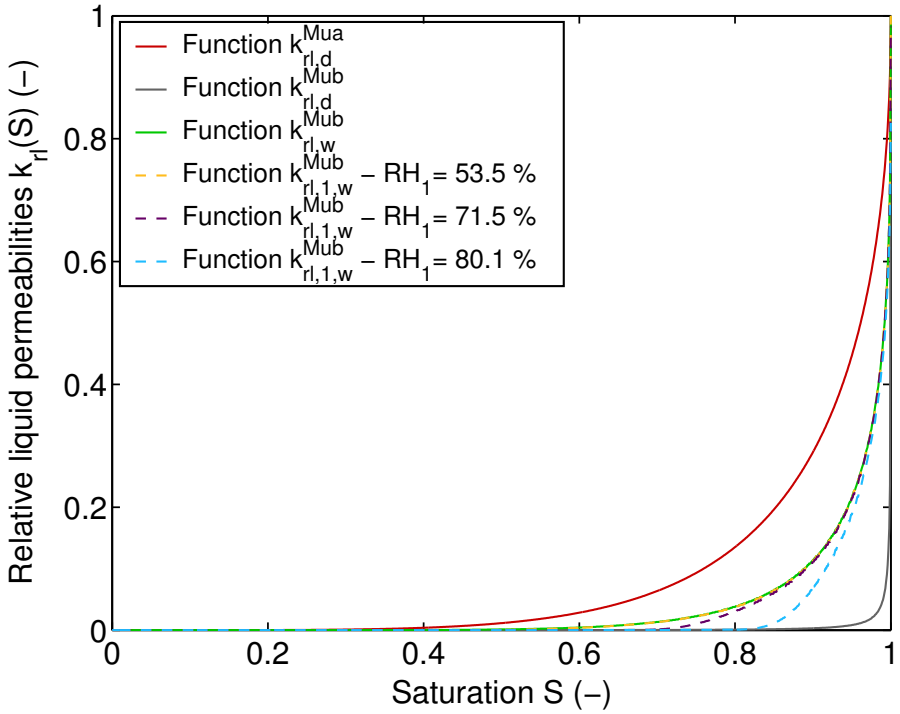


FIGURE 4.26 – First scanning curves for the relative liquid permeability function according to the starting point on the main function $k_{rl,d}^{Mub}(S)$ (RH_1 equal to 53.5%, 71.5% and 80.1%) for the concrete BO.

indirect measurements [260–262] or by direct measurements [96, 252, 276, 298–308]. It is also relevant to consider the gas permeability values, assessed using the AFPC-AFREM [268] method or the micro-pulse [309, 310] method. In order to conduct such study, it is necessary to express the permeabilities in function of a relevant parameter which needs to be accessible in the literature. The water-to-binder W/B ratio is always known for the cementitious materials, that is why this mix design parameter will be chosen thereafter. Here, it is defined as the sum of the contents of cement and supplementary cementitious materials (SCMs). No coefficient dealing with the reactive capacity of SCMs is considered here.

4.5.1 Comparison with the Katz-Thompson methods

Liquid water permeability values K_l, assessed by inverse analysis of drying tests, are illustrated in function of the ratio water-to-binder W/B for various cementitious materials (pastes and concretes) (*cf.* Figure 4.28). According to the conclusion of the Section 4.3 of the present chapter, results using the relative permeability function $k_{rl,d}^{Mua}(S)$ are considered for the assessment of permeability by means of drying experiments. The method will be known hereafter as "Drying-Mua" method. A comparative study is performed considering the Katz-Thompson method I (K&T I), for the concretes, and the Katz-Thompson method II (K&T II), for the cement pastes. K_l values by means of Katz-Thompson and by "Drying-Mua" are highlighted for the materials studied in this chapter (cyan border). Experimental values from Baroghel-Bouny *et al.* [1] for concretes, determined with the K&T I method, are also considered.

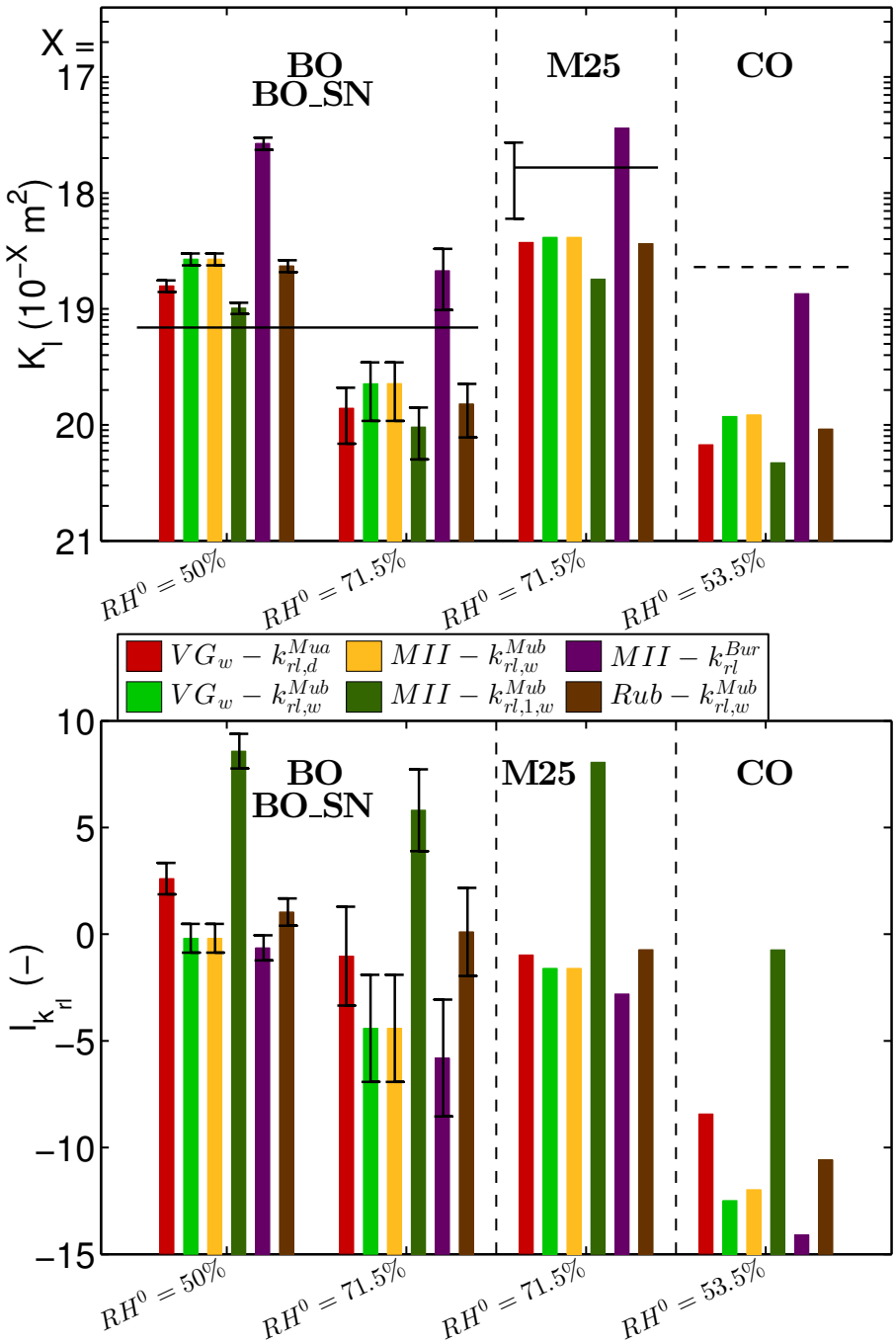


FIGURE 4.27 – Calibrated liquid permeability K_l (top) and parameter $l_{k_{rl}}$ of the liquid relative permeability function k_{rl} (bottom) (imbibition tests). Comparison between hysteresis and non hysteresis models for the water vapour sorption isotherm and the relative liquid water permeability function $k_{rl}(S)$. A black line is used to identify the value determined with the Katz-Thompson methods (solid line: method K&T I; dotted line method K&T II). Standard deviation of the results are also illustrated when possible (at least three specimens). Solid and hollow bars are used in case of two specimens.

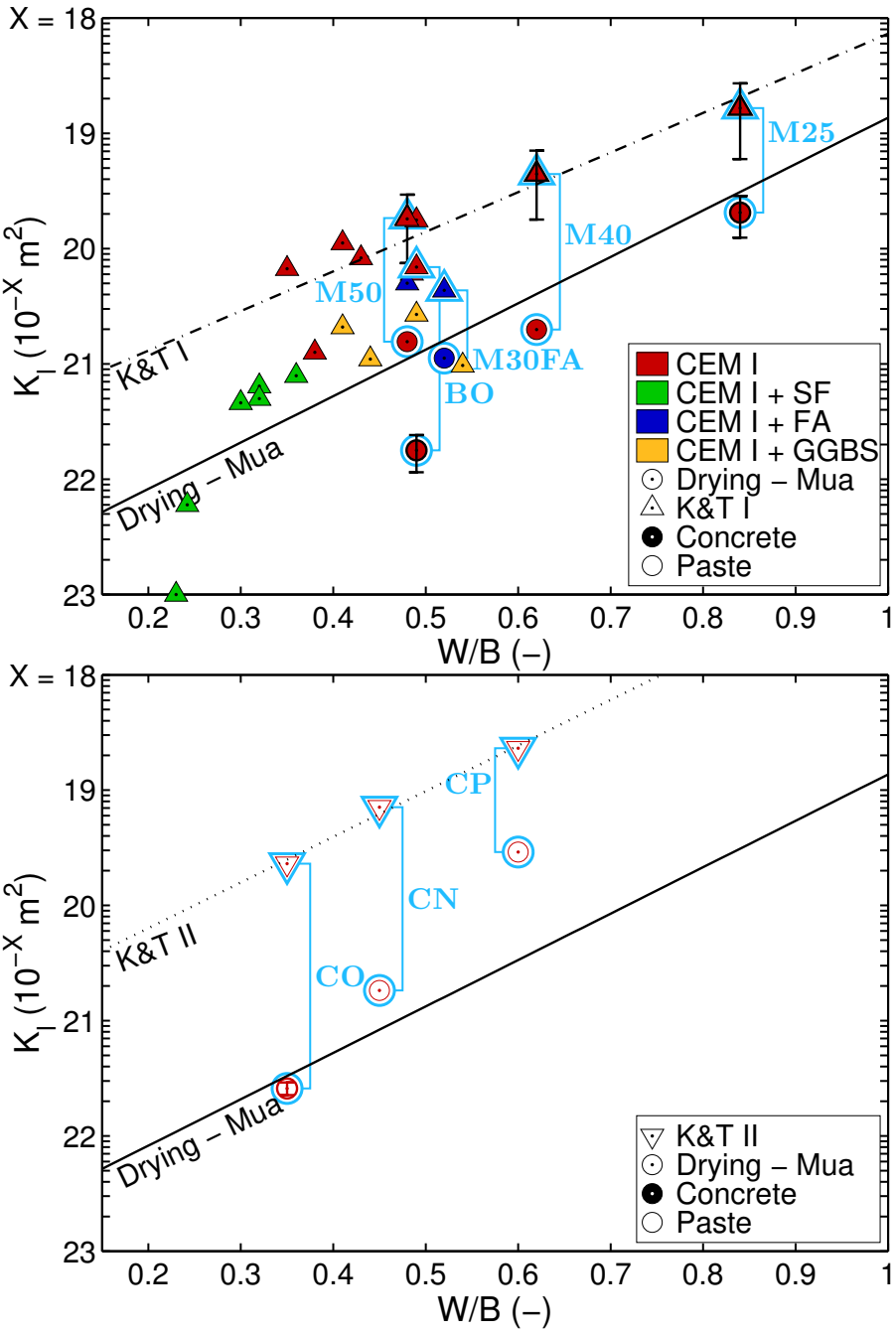


FIGURE 4.28 – Liquid permeabilities K_l in function of the water-binder ratio for different cementitious materials (pastes and concretes): comparison of the inverse analysis method considering drying experiments and the Katz-Thompson methods. Available standard deviations of tests are illustrated.

The liquid water permeability K_l is logically an increasing function of the water-to-binder ratio, for both methods. Whatever the considered W/B ratio, results of the Katz-Thompson methods are higher than those assessed by inverse analysis of drying tests. This is consistent with the description of the Katz-Thompson methods (*cf.* Section 4.3.4.1 of the present chapter) which lead to an over-estimation of the liquid water permeability K_l, in particular for cementitious materials with low W/B ratio.

The linear tendency curves of the different methods are drawn according to the following equation:

$$\log(K_l) = a \times \mathrm{W/B} + b \tag{4.11}$$

where a and b are the slope and the y-intercept of the linear tendency curve, respectively. To fix these values, only data for materials made with CEM I (concretes and cement pastes) are considered. Table 4.10 resumes the parameters of the linear tendency curve.

TABLE 4.10 – Parameters of the linear tendency curves and adjusted centred coefficient of determination.

Method to determine K_l	**Linear regression**	
	Slope a	**Y-intercept b**
Drying-Mua	4.03	-22.89
Imb.: $VG_w - k_{rl,d}^{Mua}$	2.09	-18.77
K&T I	3.44	-21.57
K&T II	3.96	-20.99
Direct methods (K_g)	2.66	-17.45

At the range of high W/B ratio, “Drying-Mua” values are consistent with previous results published by Baroghel-Bouny [253] and by Zhang *et al.* [19, 105]. For the K&T I method, only the behaviour of CEM I concretes is captured by the linear trend whereas, for concretes with supplementary cementitious materials, K_l values are clearly smaller, in particular for a reduced W/B ratio. It is an acknowledged effect of SCMs on the microstructure of concretes which leads to the reduction of the permeability by at least one decade.

In a second step, the results obtained with the inverse analysis of imbibition tests (named hereafter "Imb.: $VG_w - k_{rl,d}^{Mua}$") are illustrated (*cf.* Figure 4.29). The most simple functions are chosen for the water vapour sorption isotherm and the k_{rl}, *i.e.* the main adsorption isotherm and the function $k_{rl,d}^{Mua}(S)$ using the parameters of the main desorption isotherm. No hysteresis on sorption isotherms or on the liquid water relative permeability function is considered since it has no real positive effect on the result of calibration as illustrated above. Moreover, only results for specimens initially oven-dried at 105°C are considered since those calibrated permeability values are more reliable than values fitted in case of partially-saturated materials (due to a lower coefficient of determination and the complexity owned to the non-uniformity of the initial saturation). Only the linear tendency curves of results of the methods K&T I, K&T II (paste) and "Drying-Mua" are shown for reasons of readability.

As previously observed for other methods, K_l determined with the method "Imb.: $VG_w - k_{rl,d}^{Mua}$", is an increasing function of the water-to-binder ratio. K_l values are higher than those determined with

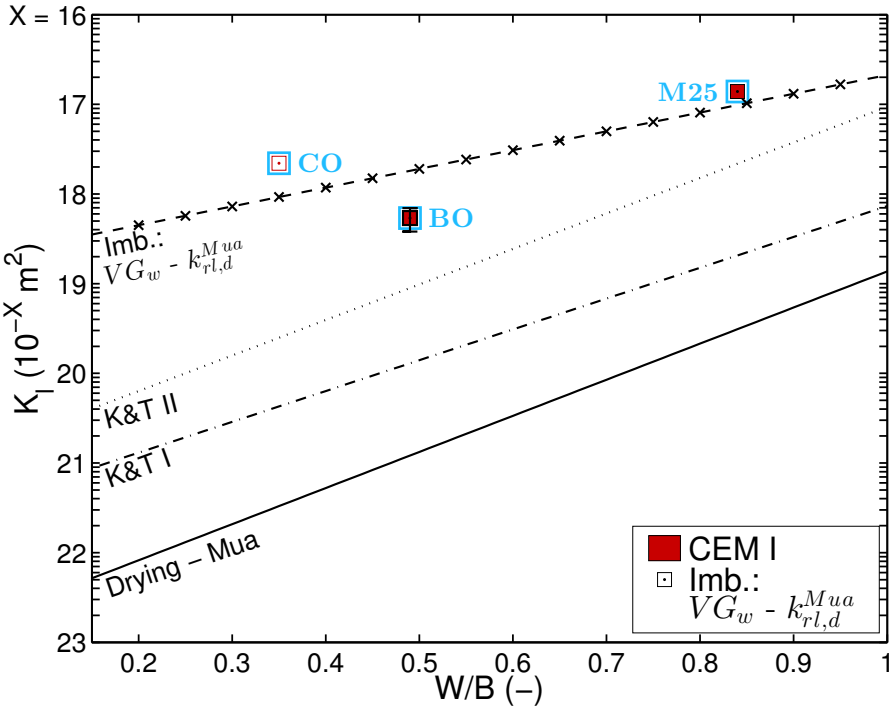


FIGURE 4.29 – Liquid permeabilities K_l in function of the water-binder ratio for different cementitious materials: comparison of the Katz-Thompson methods and inverse analysis considering drying tests and considering imbibition tests. Available standard deviations of tests are illustrated.

methods K&T I and K&T II which certainly corroborates the damages of the oven-drying pretreatment responsible of an opening of the microstructure. A linear tendency curve is also proposed for this method (*cf.* Table 4.10 for the parameters of the curve).

On the whole, permeability results clearly differ according to the experimental test used in the inverse analysis. Let's consider a range of W/B ratio between 0.2 and 0.85, that corresponds to the range of cementitious materials studied in this thesis. For the imbibition test, K_l varies from 4.4×10^{-19} (W/B = 0.2) to 1×10^{-17} m^2 (W/B = 0.85) whereas for the drying test, it varies from 8.2×10^{-23} (W/B = 0.2) to 3.4×10^{-20} m^2 (W/B = 0.85). Three order of magnitude can be observed between the two calibration methods by inverse analysis and it is not possible to find a single value of liquid permeability for a specific material. The variation of W/B ratio between 0.2 and 0.85 leads to an increase of K_l value about two or three orders of magnitude, which highlights the high dependency of this property to the microstructure of the material.

4.5.2 Comparison with the gas permeability

Figure 4.30 compares the liquid K_l and gas K_g permeabilities in function of the water-binder ratio for various cementitious materials. Experimental data chosen for this comparison have been collected in Table 4.11. Gas permeabilities are assessed using the procedure AFPC-AFREM [268] or micro-pulse ex-

periments [309,310]. The micro-pulse test uses a pulse of pressure in order to assess the gas permeability. The procedure AFPC-AFREM [268] can be detailed as follows. After a full drying of the material in a oven at 105°C, apparent gas (nitrogen) permeability is measured using a Cembureau permeameter [256] for different pressure gradients. According to Klinkenberg [99], the permeability increases linearly in function of the inverse of the mean pressure (between inlet and outlet pressures). The gas permeability K_g is defined as the vertical intercept of this linear function (for an infinite mean pressure).

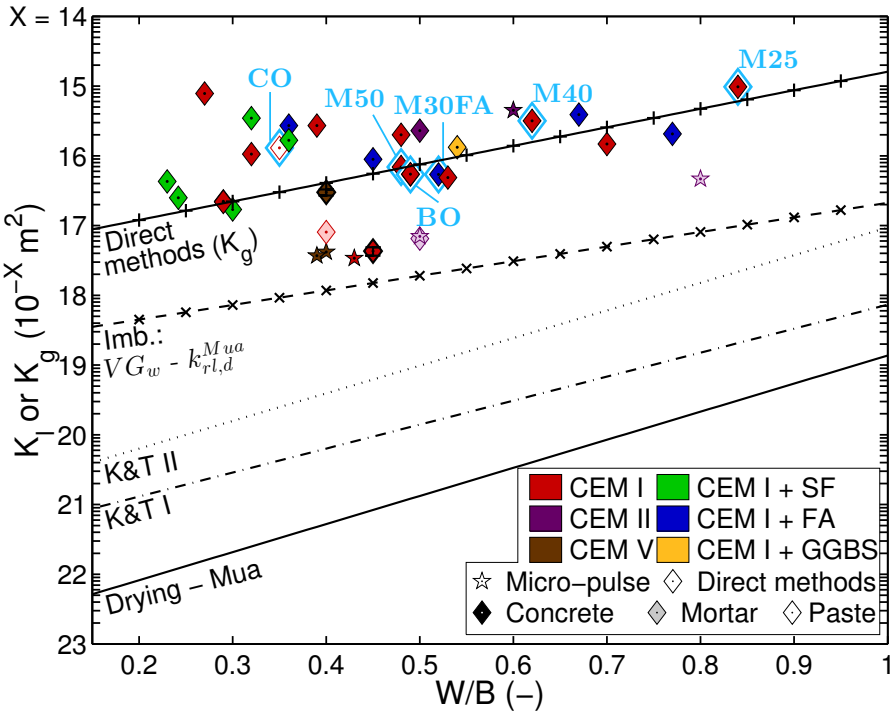


FIGURE 4.30 – Liquid K_l and gas K_g permeabilities in function of the water-binder ratio for different cementitious materials. Available standard deviations of tests are illustrated.

The linear tendency curve of K_g, based on the results of the materials made only with CEM I using the procedure AFPC-AFREM [268], is illustrated (named hereafter “Direct methods (K_g)”). K_g values of the materials studied during the inverse analysis (*cf.* Sections 4.3 and 4.4) are highlighted using a cyan border. Only the tendency curves of the four previous methods used to determine K_l (*i.e.* the two Katz-Thompson methods, inverse analysis considering drying or imbibition) are illustrated to simplify the representation.

As expected, K_g is an increasing function of the water-to-binder ration W/B and varies between 10^{-17} and 2×10^{-15} m^2. They are globally higher than the values determined with the methods "Imb.: $VG_w - k_{rl,d}^{Mua}$", K&T II, K&T I and "Drying - Mua" (by order of decreasing permeability values).

TABLE 4.11 – Review of the literature of the results of gas permeability K_g.

Reference	**Cement type**	**Material**	**W/C**	**Procedure of the test**	**Gas permeability** (10^{-18} m^2)
Picandet [276]	CEM I	Concrete	0.49	AFPC-AFREM	54.58
			0.29		22.28
			0.29		21.85
Baroghel-Bouny *et al.* [283]	CEM I	Concrete	0.84	AFPC-AFREM	978
			0.70		148
			0.39		272
			0.48		69
			0.27		782
			0.32		106
			0.62		318
			0.49		54
	CEM I & 20% FA	Concrete	0.67		390
			0.77		206
			0.36		271
			0.45		89
	CEM I & 30% FA	Concrete	0.52		54
	CEM I & 5% SF	Concrete	0.32		347
			0.36		167
	CEM I & 10% SF	Concrete	0.30		17
	CEM I & 12% SF	Concrete	0.23		43
			0.24		25
	CEM III/A	Concrete	0.41		132
	CEM I	Concrete	0.35		130
	CEM I & 10% SF	Paste	0.20		0.1
Loosvelt *et al.* [96]	CEM I	Mortar	0.40	AFPC-AFREM	8.06
Burlion *et al.* [309]	CEM I	Concrete	0.6	Micro-pulse	449
Monlouis-Bonnaire *et al.* [295]	CEM I	Concrete	0.48	AFPC-AFREM	200
Lion *et al.* [310]	CEM I	Concrete	0.5	Micro-pulse	7
Ranaivomanana [311]	CEM I	Concrete	0.45	AFPC-AFREM	4.3
	CEM V	Concrete	0.40		30
Chen [312]	CEM I	Concrete	0.43	Micro-pulse	3.4
	CEM V	Concrete	0.39		3.7
Hamami *et al.* [98]	CEM I	Mortar	0.40	AFPC-AFREM	2.70
			0.40		7.80
			0.40		128
			0.40		22.5
			0.60		23.7
			0.60		36.0
			0.60		42.3
			0.60		62.5
		Paste	0.40		37.4
			0.60		79
Liu [252]	CEM II	Concrete	0.6	Micro-pulse	4.17
	CEM V	Mortar	0.4		46.7
Wang *et al.* [313]	CEM I	Concrete	0.53	AFPC-AFREM	48.7
	UHPFRC	Concrete	0.23		1.4
	CEM II	Concrete	0.50		6.5
Kameche *et al.* [308]	CEM I	Concrete	0.5	AFPC-AFREM	230

4.5.3 Comparison with data taken from the literature

The objective of this section is to situate the calibration results (inverse analysis on drying and imbibition test) in the framework of the results of the literature. Direct and indirect (in addition to the Katz-Thompson methods and to the inverse analysis methods) measurements are considered.

The most simple approach is the steady-state water flow test (SSWFT) [259] performed on fully-saturated specimens. The specimen is placed in a permeability cell that ensures a unidirectional flow of water through the material. The inlet and outlet pressures, as well as the rate of flow, are monitored, and once steady-state conditions are reached, permeability is deduced from these measurements using the Darcy law. Scherer *et al.* [314] point out a critical review of the SSWFT. One of the principal drawback is the long duration of the test necessary to reach the steady-state regime and the possible modifications of the microstructure if the pressure gradient is too high. Hooton [315] indicates a variability of the order of 50%. Six influencing factors of the SSWFT [314] are also highlighted:

- Curing conditions are crucial. For example, a pre-drying of the samples during the curing increases results by two order of magnitude.
- The mechanical loading history modifies also the results.
- The method used to pre-saturate the specimen impacts K_l values of one or more order of magnitude.
- Confinement pressure in the permeability cell must be sufficiently high to prevent fluid leak.
- Specimen must be representative of the material.
- Outlet pressure must be well controlled, in particular for the low-pressure tests.

Thanks to a review of the literature, experimental data of SSWFT are gathered in Tables 4.12 and 4.13.

Other indirect measuring methods have been also proposed by Scherer *et al.* in the literature, *e.g.* beam bending (BB) tests [260], dynamic-pressurization (DP) [261] or thermopermeametry (TP) [262] . Experimental data chosen for this comparison are summarized in Table 4.14.

Figure 4.31 illustrates the liquid water permeability K_l values determined using the SSWFT and the BB, TP and DP methods (*cf.* Tables 4.12, 4.13 and 4.14). The linear tendency curves are recalled for the methods "Drying - Mua", "Imb.: $VG_w - k_{rl,d}^{Mua}$", K&T I, K&T II and "Direct methods (K_g)".

An high dispersion of SSWFT results is observed while similar experimental tests are performed. K_l values vary from 10^{-23} to 10^{-16} m^2 for a range of the water-to-binder (W/B) ratio between 0.2 and 0.9. Moreover, it is not possible to see the expected ascending evolution of the permeabilities in function of the W/B ratio. This large dispersion must put into question the SSWFT method to determine the liquid water permeability K_l of cementitious materials.

K_l values assessed using the BB, TP and DP methods are also illustrated in the Figure 4.31. They are consistent with the approach developed in this chapter : for a range of W/B ratio between 0.4 and 0.6, K_l

TABLE 4.12 – Review of the literature of the results of steady-state water flow tests - Part I.

Reference	**Cement type**	**Material**	**W/C**	**Age of the test**	**Curing condition**	**Liquid water permeability** (10^{-21} m^2)
Nyame and Illston [298]	Type I	Paste	0.47 0.71 1.0	21 d	Limewater	6.88 205 19700
Banthia and Mindess [299]	Type I	Paste	0.35	28 d	Water	89
	Type I & 10% SF	Paste	0.5			62
	Type I & 15% SF	Paste	0.5			32
	Type III	Paste	0.35			41
	Type III & 10% SF	Paste	0.5			8.6
	Type III & 15% SF	Paste	0.5			36
Cox [300]	Type 10	Concrete	0.9 0.64 0.64 0.45 0.45 0.32	8-9 m	-	24.6 18.1 11 3.80 14.7 11.8
	Type 10 & 5% SF	Concrete	0.32			44.9
	Type 10 & 10% SF	Concrete	0.32 0.32			8.00 32.7
	Type 10 & 15% SF	Concrete	0.32			61.4
	Type 10 & 20% SF	Concrete	0.65 0.28			2.80 32.6
Anqi *et al.* [301]	OPC	Concrete	0.45			7.10
	OPC & 6% SF	Concrete	0.45			0.80
	OPC & 8.5% SF	Concrete	0.45			0.71
	OPC	Concrete	0.55			0.80
	OPC & 6% SF	Concrete	0.55			0.50
	OPC & 8.5% SF	Concrete	0.55			0.80
	OPC & 11.5% SF	Concrete	0.55			0.50
	OPC & 14.5% SF	Concrete	0.55			0.80
El-Dieb and Hooton [302]	OPC	Concrete	0.69 0.49	12-16 m	Water	204 ± 22.9 3.72 ± 0.139
	OPC & 25% slag & 7% SF	Concrete	0.29 0.29			0.019 ± 0.0012
Aldea *et al.* [303]	Type I	Concrete	0.45 0.31	14 d	Water	3740 1510
		Paste	0.45			5840
		Mortar	0.45			2550
Picandet [276]	CEM I	Concrete	0.49 0.29	28 d	Water and Oven[a]	7000 - 8000 2000
Loosveldt *et al.* [96]	CEM I	Mortar	0.4	28 d	Limewater	803 ± 806
Ye [304]	CEM I	Paste	0.4 0.5 0.6	28 d	Sealed	9 133 1820

TABLE 4.13 – Review of the literature of the results of steady-state water flow tests - Part II.

Reference	**Cement type**	**Material**	**W/C**	**Age of the test**	**Curing condition**	**Liquid water permeability** (10^{-21} m^2)
Navarro *et al.* [305]	CEM I	Concrete	0.4	28 d	Water	263 ± 273
Nokken and Hooton [306]	Type I & 7% SF	Concrete	0.3	28 d	Limewater	40
	Type I & 35% slag	Concrete	0.4			200
	Type I & 20% FA	Concrete	0.4			1200
	Type I & 7% SF	Concrete	0.4			40
	Type I	Concrete	0.69			1300
			0.3			0.84
	Type I & 7% SF	Concrete	0.3			0.29
	Type I	Concrete	0.35			5.2
	Type I & 7% SF	Concrete	0.35			0.7
	Type I	Concrete	0.4			1.1
			0.4			5.90
			0.4			5.00
	Type I & 35% slag	Concrete	0.4			0.86
	Type I & 20% FA	Concrete	0.4			0.094
	Type I & 7% SF	Concrete	0.4			1.30
	Type I	Concrete	0.55			8.00
			0.69			0.55
			0.8			39.4
			0.9			0.379
Claisse *et al.* [307]	OPC	Mortar	0.38	28 d	Water	9000
			0.53			14400
			0.65			18600
			0.79			33000
Liu [252]	CEM I	Mortar	0.80	3 m	Water	1.50 - 8.88
	CEM V	Concrete	0.4			0.98 - 4.21
Kameche *et al.* [308]	CEM II/A Concrete		0.5	28 d	Water	57000

TABLE 4.14 – Review of the literature of results of other indirect methods to determine the liquid water permeability.

Reference	**Method**	**Cement type**	**Material**	**W/C**	**Age of the test**	**Curing condition**	**Liquid water permeability** (10^{-21} m^2)
Ai *et al.* [262]	Thermo-permeametry (TP)	White OPC & 6% SF	Paste	0.4	36 m	Limewater	0.023 - 0.0865
Vichit - Vadakan *et al.* [260]	Beam Bending (BB)	Type III	Paste	0.4	14 d	Limewater	1.36
				0.5	80 d		9.53 - 1.46
				0.6	21 d		7.08
Grasley *et al.* [261]	Dynamic Pressurization (DP)	Type III	Paste	0.4	14 d	Limewater	2.16
				0.5	80 d		7.56
				0.6	32 d		6.35
			Concrete	0.5	14 d		4.53

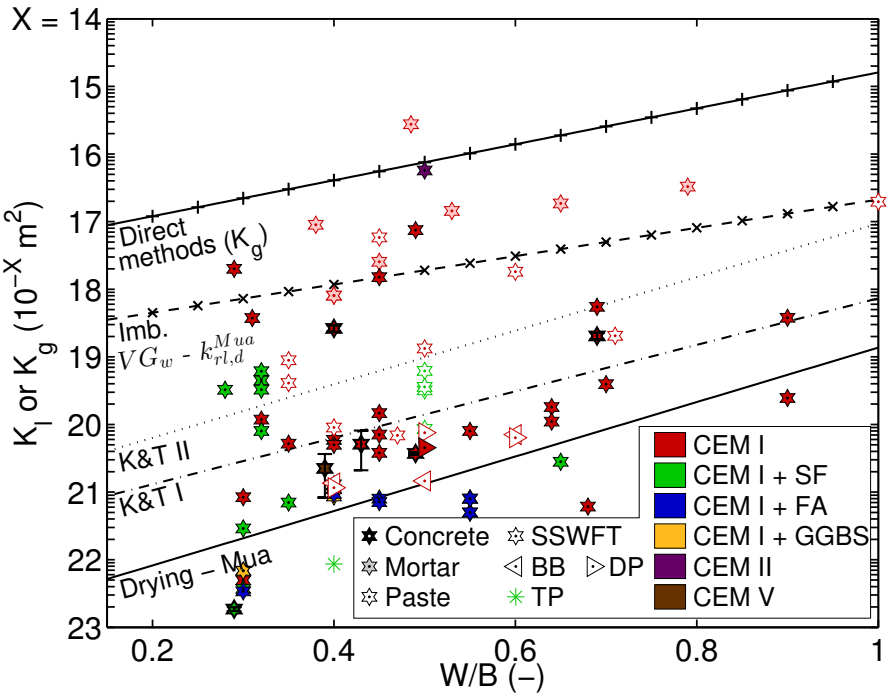


FIGURE 4.31 – Liquid K_l and gas K_g permeabilities in function of the water-binder ratio for different cementitious materials: direct measurements of K_l are added to the comparison.

values are lower than those determined with the Katz-Thompson methods seem as upper bounds and are in the same order of magnitude than results obtained by inverse analysis on drying experiments (method "Drying - Mua"). These results are encouraging, but it is required to confirm these methods for a larger range of materials, in particular materials using SCMs.

The inverse analysis using drying experiments seems a relevant approach to determine the liquid water permeability K_l since the dispersion of the results is limited and the results are consistent with methods of assessment acknowledged as robust (BB, TP and DP) since no aggressive for the microstructure. Moreover, this approach is adapted to determine K_l as the input data of multiphasic transport models (simplified or not).

Considering the linear tendency curves of the different methods to determine K_l or K_g, it is possible to propose an estimation of the permeability for a given concrete using only the W/B ratio (case of CEM I at this stage). It is also possible to convert the liquid water permeability K_l determined with a peculiar method to K_l, or even K_g, assessed with another method.

4.6 Conclusion

A comprehensive investigation of moisture transport models has been performed. First, a sensitivity analysis of two modelling tools (multiphasic models and models based on the Richards equation) has been presented. During a second step, the liquid water permeability, one of the key transport properties

of cementitious materials and durability model, has been assessed thanks to various methods. Inverse analysis has been considered by means of two types of experiments: mass loss monitoring during drying tests and monitoring of liquid water saturation profiles during imbibition tests. In order to make a critical analysis of the calibration results, a comparison has been performed with others assessment methods: direct measurement (gas or liquid), Katz-Thompson methods and indirect methods (other than inverse analysis and Katz-Thompson methods).

The following conclusions have been drawn from the above investigations:

- The sensitivity analysis confirms that in case of drying test, the desorption of the water vapour and the evaporation, described here with an isotherm, is a key phenomenon to predict moisture transport. At a second level, the liquid water permeability expressed as a function of the liquid water saturation must be considered as a key parameter. The description of the evolution of the liquid water permeability in function of the degree of saturation is essential. Consequently, a relevant relative liquid water permeability function must be chosen as well as the intrinsic value of permeability.
- The calibration of the liquid water permeability by inverse analysis can provide very different results depending on the considered experimental test. Values determined by inverse analysis performed on drying test are lower than values calibrated by inverse analysis performed on imbibition test (two orders of magnitude).
- In the framework of the calibration, three relative liquid water permeability functions have been studied. The Mualem a function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$, proposed by Mualem [94], an analytical equation (*cf.* Equation 1.36), is the most relevant for a durability modelling application. Indeed, others tested functions, which are not analytical, do not provide better results in terms of coefficient of determination (to qualify the success of calibration) or in order to find more physically acceptable values.
- The effect of hysteresis on water vapour sorption isotherm and even on the relative liquid water permeability function is investigated for results obtained through an imbibition test. The adopted description of hysteresis does not improve the success of calibration or do not allow finding more physically relevant values of the liquid water permeability. That is why the most simple description is chosen for water vapour sorption isotherm (*i.e.* no hysteresis) and for the relative liquid water permeability function (*i.e.* the analytical function $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$ proposed by Mualem [94]).
- A comprehensive comparison between methods of assessment and literature data confirms the reliable character of the inverse analysis method based on drying experiments. The data collected in this chapter and the tendency curves for CEM I materials provide acceptable ranges of permeability usable in multiphasic moisture transport models. Thus, whatever the studied CEM I concrete, an approximation of the gas and liquid permeability can be determined using the W/B ratio by means of tendency curves.

This study has investigated the behaviour of developed moisture transport models, offered a better understanding on the issue and shown its limits. Based on these conclusions, the modellers are more

comfortable to integrate moisture transport in durability predictive model. In particular, it is now possible to investigate a carbonation model integrating a relevant description of moisture transport.

Chapitre 5

Impact du transport en phase gazeuse sur la modélisation de la carbonatation des matériaux cimentaires

Résumé

Parmi les pistes d'évolution des modèles prédictifs de carbonatation, il a été souligné la nécessité de proposer une description plus complète du transport des espèces en phase gazeuse. Une diffusion couplée entre les différents composés gazeux a été ajoutée dans un modèle de carbonatation et a été confrontée à différents tests. Tout d'abord, une étude théorique a été réalisée afin de mettre en évidence, pour un essai de carbonatation accélérée, les modifications apportées par la nouvelle description des transferts en phase gazeuse sur l'avancement du processus délétère. Celle-ci a montré une modification des profils de pression de gaz (dépression) et de pression de dioxyde de carbone, qui peuvent impacter l'avancement du front de carbonatation. Par la suite, une calibration du modèle a été réalisée afin de mettre en cohérence les prédictions numériques avec les résultats expérimentaux de carbonatation accélérée. L'évaluation de la calibration a alors montré la réussite des prédictions des profils chimiques (teneurs en carbonate de calcium ou en portlandite), mais également les difficultés pour simuler les profils de saturation et de porosité. Une fois cette étape achevée, une analyse de sensibilité fiabiliste a été réalisée en considérant des essais de carbonatation accélérée pour des fractions extérieures de dioxyde de carbone, allant de 0,04 % (valeur de l'atmosphère) à 50 %, et une humidité relative extérieure contrôlée. Les résultats ont montré l'importance de la porosité, propriété décrivant la microstructure du matériau, de la teneur initiale en silicates de calcium hydratés (carbonatation à haute fraction extérieure de dioxyde de carbone) et des conditions hydriques extérieures (carbonatation à fraction extérieure de dioxyde de carbone atmosphérique). Au contraire, la perméabilité à l'eau liquide influence peu les prédictions. C'est également le cas de la saturation initiale pour les essais de carbonatation accélérée à fraction de dioxyde de carbone atmosphérique. Enfin, la carbonatation atmosphérique avec la prise en compte de cycles d'humidification-séchage a été simulée pour deux bétons. Les résultats obtenus soulignent l'existence de périodes au cours desquels

le front de carbonatation ne progresse pas. Celles-ci coïncident avec les périodes où l'humidité relative extérieure est élevée, entraînant une humidification importante du matériau cimentaire sur les premiers millimètres depuis la surface.

Sommaire

5.1 Introduction 229
5.2 Matériaux étudiés et détermination des données d'entrée 230
5.3 Étude théorique de l'influence de la diffusion ternaire 234
5.3.1 Profondeurs de carbonatation 236
5.3.2 Teneur en carbonate de calcium 238
5.3.3 Pression de dioxyde de carbone 238
5.3.4 Pression de gaz 241
5.3.5 Saturation en eau liquide 241
5.3.6 Flux massique d'eau 242
5.3.7 Flux massique de dioxyde de carbone 245
5.3.8 Conclusion partielle 245
5.4 Calibration et validation du modèle proposé 246
5.4.1 Objectifs de la calibration 246
5.4.2 Données expérimentales considérées pour la calibration 248
5.4.3 Méthode et résultat de la calibration 250
5.4.3.1 Première étape : calibration des paramètres de la loi Millington (diffusion en phase gazeuse) 251
5.4.3.2 Deuxième étape : calibration du temps caractéristique de la cinétique de carbonatation de la portlandite 253
5.4.3.3 Troisième étape : calibration du temps caractéristique de la cinétique de carbonatation des silicates de calcium hydratés 253
5.4.3.4 Résultats de la calibration 253
5.4.4 Validation de la calibration du modèle de carbonatation 255
5.4.4.1 Profils expérimentaux de teneurs en portlandite et en carbonate de calcium 255
5.4.4.2 Profils de saturation en eau liquide et de porosité 257
5.5 Analyse de sensibilité fiabiliste du modèle ternaire de carbonatation 259
5.5.1 Du modèle de carbonatation à la prédiction de la durée de vie 260
5.5.2 Description des données d'entrée probabilistes 261
5.5.3 Indice de fiabilité 263
5.5.4 Résultats de l'analyse de sensibilité fiabiliste 264
5.5.4.1 Cosinus directeurs 265
5.5.4.2 Élasticités par rapport à la moyenne 267
5.5.4.3 Élasticités par rapport à l'écart-type 270

5.5.4.4 Tableau récapitulatif de l'analyse de sensibilité 272
5.6 Exemples de modélisation de carbonatation atmosphérique en présence de cycles d'humidification-séchage 273
5.6.1 Rappels sur les matériaux considérés et présentation des conditions de la carbonatation atmosphérique 273
5.6.2 Résultats 275
5.7 Conclusions 278

5.1 Introduction

Le travail bibliographique mené dans la Section 1.4, dédié à la description de la carbonatation des matériaux cimentaires, a permis d'établir le modèle idéal capable de prédire cette dégradation suivant trois axes de travail : la chimie, le transport et les couplages (en reprenant l'analyse menée par Morandeau [2] *cf.* Section 1.4.3.3). Les modèles les plus sophistiqués [2, 3, 164, 181, 182] s'inscrivent partiellement dans ce cadre en menant un effort important pour décrire les processus chimiques ou l'effet des additions minérales sur la carbonatation. L'analyse bibliographique souligne également la nécessité de proposer une description plus complète du transport des espèces en phase gazeuse. Celle-ci doit tenir compte de l'effet des autres gaz présents sur la diffusion du dioxyde de carbone, ce qui jusqu'à présent n'a été que peu abordé dans la littérature. On peut présupposer l'existence de couplages entre les différents mouvements gazeux (dioxyde de carbone, vapeur d'eau, air sec), notamment en conditions accélérées à forte fraction de dioxyde de carbone ou lorsque le matériau connaît des transferts hydriques significatifs lors des cycles d'humidification-séchage.

Au vu de ce constat, les modèles de carbonatation développés à l'Ifsttar [2, 3] ont été adaptés dans la Section 1.4.4 afin de décrire la diffusion en phase gazeuse d'un mélange ternaire de gaz, composé d'air sec, de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone ainsi que l'advection de cette même phase. Avec comme priorité d'éclaircir le rôle des complexes en phase gazeuse, des cinétiques simples des équations-bilans de carbonatation de la portlandite et des silicates de calcium hydratés ont été adoptées dans un souci de limiter le temps de calcul. En effet, celui-ci ne doit pas être trop long afin de pouvoir mener une étude de sensibilité fiabiliste comme cela sera présentée ci-après. Cependant, adopter cette description simplifiée signifie qu'il est nécessaire de calibrer des paramètres, faute d'avoir retenu une description plus raffinée des processus chimiques réels.

La structure de ce chapitre se décompose de la manière suivante. Dans un premier temps, les données expérimentales retenues pour l'étude sont présentées. Deux pâtes de ciment, étudiées par Morandeau [2], appelées CN et CP, ainsi que deux bétons, M25 et B_Che (béton du pont de Cheviré, Nantes, France), étudiés par Thiéry et *al.* [3, 316], sont considérés. Par la suite, une étude théorique du modèle de carbonatation considéré dans ce chapitre est menée avec un focus sur les transferts. Pour faciliter la mise en évidence des modifications apportées sur la description des transferts, il sera supposé que les réactions

de carbonatation de la portlandite et des silicates de calcium hydratés sont instantanées. Dans un troisième temps, différents paramètres du modèle de carbonatation sont calibrés vis-à-vis des transferts et des cinétiques chimiques afin d'être en cohérence avec les résultats expérimentaux. Une fois la calibration effectuée, les prédictions numériques du modèle de carbonatation sont confrontées à des données expérimentales se distinguant de celles considérées pour la calibration. Ce chapitre se poursuit par une analyse de sensibilité fiabiliste. Les impacts de la moyenne et de l'écart-type pour chaque donnée d'entrée sont mesurés. Cette analyse de sensibilité a été réalisée en considérant un essai de carbonatation accélérée avec différentes fractions de dioxyde de carbone extérieure (0,04, 3, 10 et 50 %) et une humidité relative contrôlée à 63 %. Enfin, ce chapitre est conclu par une simulation numérique, pour les deux bétons M25 et B_Che, de la carbonatation atmosphérique avec des cycles d'humidification-séchage (au contraire de l'essai de carbonatation accélérée où l'humidité relative est contrôlée à une valeur favorable pour la carbonatation).

5.2 Matériaux étudiés et détermination des données d'entrée

Le béton M25 (*cf.* Tableau 2.3 pour la composition du béton) et les pâtes de ciment CN et CP (*cf.* Section 4.3.1), sont de nouveau considérés[10]. Le béton utilisé lors de la construction du pont de Cheviré (Nantes, France), nommé par la suite B_Che, est également pris en compte [316, 317]. Celui-ci a été formulé afin de résister à un environnement marin et à la carbonatation naturelle (avec une humidité relative modérée) à partir d'un ciment CEM II/A-LL 42,5 (contenant des fillers calcaire). Les granulats sont de nature siliceuse, tout comme le sable marin (avec des faibles quantités de calcite et d'argile). Des fillers supplémentaires, contenant essentiellement du quartz et des traces d'argile, sont ajoutés. Son rapport eau sur liant E/L est égal à 0,46 et la teneur en liant est de 400 kg/m^3. À l'échéance de 28 jours, la résistance à la compression du béton B_Che a été mesurée égale à 43 MPa.

Ces matériaux ont été retenus pour cette étude car leurs caractérisations en termes de microstructure, de propriétés de transport et de composition chimique sont disponibles [2, 3, 317]. Le Tableau 5.1 propose une synthèse de différentes propriétés de ces matériaux. Ces propriétés ont été obtenues pour des matériaux non carbonatés, également appelés matériaux sains.

Détaillons maintenant les méthodes expérimentales retenues pour déterminer ces différentes propriétés. La porosité accessible à l'eau ϕ_0 a été obtenue par pesée hydrostatique, d'après la norme française NF P18-459 [267]. La perméabilité à l'eau liquide K_l^{NC} de chaque pâte de ciment CN et CP, et du béton M25, a été calibrée en considérant les résultats de l'analyse inverse d'essais de séchage d'éprouvettes cylindriques (*cf.* Section 4.3.3). Pour le béton B_Che, la détermination de K_l^{NC} par analyse inverse n'a pas été effectuée. Néanmoins, en considérant les résultats de la Section 4.5, une estimation de la perméabilité à l'eau liquide K_l^{NC} peut être obtenue avec la Figure 4.28 et la courbe de tendance dédiée. Cette dernière a été calibrée pour des matériaux à base de CEM I uniquement, mais son utilisation peut être étendue pour des bétons formulés avec des fillers calcaire, comme cela est le cas avec le béton B_Che. Sachant

[10] La formulation de ces matériaux est également accessible dans l'Annexe D.

TABLEAU 5.1 – Propriétés des matériaux cimentaires utilisées comme données d'entrée du modèle de carbonatation [2, 3, 76, 253, 316].

Bétons // Pâtes de ciment			**M25**	**B_Che**	**CN**	**CP**
Porosité accessible à l'eau moyenne ϕ_0 (-) (age[a])			0,148 (90 j)	0,165 (16 a[b])	0,379 (90 j)	0,471 (90 j)
Perméabilité à l'eau liquide K_l^{NC} (10^{-21} m^2)			20,53	0,92	1,83	29,02
Perméabilité au gaz K_g (10^{-16} m^2)			3,69	0,76	0,1	0,1
Teneur initiale en CH[c] n^0_{CH} (mol/m^3)			992	1040	3900	2800
Teneur initiale en C-S-H[c] n^0_{CSH} (mol/m^3)			440	390	2400	2871
WVSI	Des.	a_d (10^6 MPa)	6,2	6,2	32,1	13,5
		n_d (-)	1,57	1,57	1,89	1,64
	Ads.	a_w (10^6 MPa)	1,31	1,31	2,01	0,78
		n_w (-)	1,51	1,51	1,41	1,35

[a] Pour les essais de porosité à l'eau, les éprouvettes ont été stockées dans l'eau pendant une période précisée entre parenthèses.

[b] Pour le béton B_Che, une carotte de matériau a été prélevée sur l'ouvrage. La porosité à l'eau est mesurée au cœur du béton d'après la norme française NF P18-459 [267].

[c] Seules les teneurs potentiellement carbonatables de CH et C-S-H sont considérées.

le rapport eau sur liant E/L du matériau est égal à 0,46, la valeur de la perméabilité à l'eau liquide K_l^{NC} est estimé à $0{,}9\times10^{-21}$ m^2.

En ce qui concerne la perméabilité au gaz K_g, cette propriété a seulement été mesurée expérimentalement pour le béton M25. La procédure AFPC-AFREM [268] a été utilisée pour déterminer les perméabilités au gaz apparentes pour différentes surpressions de gaz dans la cellule de mesure. La méthode de Klinkenberg [99] permet de déduire de ces mesures la perméabilité intrinsèque au gaz K_g [253]. Pour le second béton B_Che, aucune mesure de ce type n'est disponible. Néanmoins, en appliquant à nouveau les résultats de la Section 4.5, une estimation de la perméabilité au gaz K_g peut être obtenue avec la Figure 4.30 et la courbe de tendance dédiée. Pour les deux pâtes de ciment CN et CP, cette expérience n'a pas été conduite et une valeur par défaut (10^{-17} m^2), valable pour des pâtes de ciment, a été choisie comme cela a été proposé par Zhang [19]. Un tel choix a été confirmé par l'analyse de sensibilité des modèles de transferts d'humidité, menée dans la Section 4.2, qui a indiqué une faible influence de la perméabilité au gaz K_g sur les prédictions numériques.

Les isothermes principales de sorption d'eau (adsorption et désorption principales) pour les matériaux non carbonatés CN, CP et M25 ont été déterminées en utilisant la méthode des solutions salines [76]. L'équation de van Genuchten (*cf.* Équation 1.22) à deux paramètres a été calibrée par Zhang et *al.* [77] et les valeurs des paramètres a et n de cette équation sont indiquées dans le Tableau 5.1. Pour le béton B_Che, aucune donnée expérimentale n'est disponible. Les paramètres obtenus pour le béton M25 seront alors retenus du fait de valeurs de porosité accessible à l'eau similaires.

La teneur initiale en portlandite carbonatable n^0_{CH} est déterminée par analyse thermogravimétrique [2]

(ATG) d'échantillons sains et totalement carbonatés[11]. Les modèles de carbonatation qui vont être utilisés ne permettent pas de simuler une présence résiduelle de portlandite (CH) dans des matériaux supposés comme totalement carbonatés. Or, cela est observé expérimentalement par Thiéry [3] et par Morandeau [2]. Une soustraction est donc réalisée entre la teneur en portlandite en zones saine et carbonatée, ce qui permet de fixer la teneur initiale en portlandite carbonatable $n^0_{\mathtt{CH}}$. Dans le cas du béton B_Che, une carotte de matériau a été prélevée sur le pont de Cheviré. La partie correspondante au cœur du béton est supposée comme étant celle du matériau sain tandis que la partie en surface est supposée être totalement carbonatée (après 15 ans d'exposition).

Dans le cas de la pâte de ciment CN, et des bétons M25 et B_Che, la teneur initiale en silicates de calcium hydratés (C-S-H) $n^0_{\mathtt{CSH}}$ (de stœchiométrie $\mathtt{C}_{1,7}\mathtt{S}_1\mathtt{H}_1$) est prédite à l'aide d'un modèle d'hydratation [3]. L'utilisation d'un ciment CEM II/A-LL 42,5 pour le béton B_Che nécessite de tenir compte de l'activité pouzzolanique des additions minérales contenues dans le ciment [318]. Par un simple calcul, pour chaque matériau, la teneur maximale en carbonates de calcium ($\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}$) est déduite des teneurs initiales en CH $n^0_{\mathtt{CH}}$ (mesurée par ATG) et en C-S-H $n^0_{\mathtt{CSH}}$ (prédite par le modèle d'hydratation). Les valeurs obtenues concordent avec les résultats expérimentaux obtenus par ATG. Pour la pâte de ciment CP, la prédiction du modèle d'hydratation conduit à obtenir une teneur maximale en carbonates de calcium inférieure à celle observée expérimentalement par ATG. Pour remédier à cette différence, une stratégie plus simple a alors été adoptée pour la pâte CP. Celle-ci repose sur la soustraction de la teneur en $\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}$ d'un matériau totalement carbonaté par la teneur en portlandite carbonatable CH $n^0_{\mathtt{CH}}$ d'un matériau sain. Ces deux quantités ont été déterminées par ATG. Cette estimation revient à englober dans la carbonatation des C-S-H celles des autres phases telles les AFm et AFt.

En complément des propriétés du matériau, différents paramètres des modèles de carbonatation doivent être précisés (*cf.* Tableau 5.2). Conformément aux conclusions du Chapitre 4, la fonction de perméabilité relative à l'eau liquide $k^{\mathrm{Mua}}_{\mathrm{rl,d}}(S)$ (*cf.* Équation 1.37) est considérée avec des valeurs usuelles pour les paramètres l_{Mua} et q_{Mua} proposés par Mualem [94]. Pour la perméabilité relative au gaz, la fonction initialement proposée par Mualem [94], puis adaptée par Thiéry et *al.* [107], est retenue (*cf.* Équation 1.46). Pour la description de la diffusion, un facteur de résistance du milieu poreux à la diffusion $\phi(1-S)f(\phi,S)$ (*cf.* Équation 1.34) est introduit pour tenir compte de la tortuosité et de la connectivité du milieu poreux. Thiéry et *al.* [107] ont calibré les paramètres x_{D_1} et x_{D_2} en considérant des données expérimentales de diffusion du dioxyde de carbone et de dioxygène dans le cas de mortiers et de bétons, issues de Papadakis et *al.* [108]. Ils suggèrent alors la valeur de 1,74 pour x_{D_1} et 3,20 pour x_{D_2}. Ces valeurs seront retenues dans une première approche (elles seront réévaluées à partir de la Section 5.4).

Les cinétiques de la carbonatation de CH (*cf.* Équation 1.68) et des C-S-H (*cf.* Équation 1.69) introduisent également chacune trois paramètres. Les temps caractéristiques des cinétiques de réaction ($\tau_{\mathtt{CH}}$ et $\tau_{\mathtt{CSH}}$) sont deux paramètres à déterminer pour effectuer des simulations. Dans un premier temps, des valeurs faibles pour ces deux temps caractéristiques seront choisies (10^{-5} s) afin de considérer des réactions de carbonatation instantanée. Cette approche sera réévaluée à partir de la Section 5.4.

[11] Les caractéristiques des essais de carbonatation accélérée utilisés pour calibrer certains paramètres d'entrée des modèles de carbonatation seront introduits dans la Section 5.4.

TABLEAU 5.2 – Paramètres du modèle de carbonatation [2, 3, 76, 253, 316].

Paramètres du modèle		**Valeurs**
Perméabilité relative à l'eau liquide k_{rl}	l_{Mua} (-)	0,5
	q_{Mua} (-)	2
Perméabilité relative au gaz k_{rg}	$l_{k_{rg}}$ (-)	7,15
	$q_{k_{rg}}$ (-)	-8,02
	$\gamma_{k_{rg}}$ (-)	3,99
Paramètres du facteur de résistance	x_{D_1} (-)	1,74
	x_{D_2} (-)	3,20
Cinétique de la carbonatation de CH	α_{CH} (-)	1
	λ_{CH} (-)	1
	τ_{CH} (s)	10^{-5}
Cinétique de la carbonatation des C-S-H	α_{CSH} (-)	1
	λ_{CSH} (-)	1
	τ_{CSH} (s)	10^{-5}
Stœchiométrie des $C_xS_yH_z$	x (-)	1,7
	y (-)	1
	z (-)	1
Eau libérée par les C-S-H	t (-)	0
Variation de la porosité ϕ due à la carbonatation	ΔV_m^{CH} (10^6 m^3/mol)	-2
	ΔV_m^{CSH} (10^6 m^3/mol)	-11,74
Variation de K_l due à la carbonatation	Γ_{K_l} (-)	0,8
	ϕ_{K_l} (-)	0,7
Émissivité	E (10^{-8} s/m)	2,188

Deux autres paramètres sont présents dans l'expression des cinétiques. Le paramètre α_{CH} (respectivement, α_{CSH}) permet de contrôler l'influence de la fraction de dioxyde de carbone (CO_2) tandis que le paramètre λ_{CH} (respectivement, λ_{CSH}) permet de tenir compte de l'influence de la saturation en eau liquide S. L'approche retenue la plus simple est de considérer que les valeurs des quatre paramètres (α_{CH}, α_{CSH}, λ_{CH} et λ_{CSH}) des cinétiques sont prises égales à 1.

Rappelons également que la stœchiométrie des C-S-H, retenue dans cette étude est celle proposée par Morandeau [2] : $C_{1,7}S_1H_1$. En s'appuyant sur ces mêmes travaux, il sera considéré que la réaction de carbonatation des C-S-H n'entraîne pas la libération d'eau en solution (l'eau restant fixée dans le gel de silice formé). Seule, la carbonatation de CH libère de l'eau. De manière pratique, cela signifie que le paramètre t de cette réaction (*cf.* Équation 1.62), est pris égal à zéro.

Les paramètres des lois décrivant l'influence de la carbonatation sur la porosité sont également indiqués dans le Tableau 5.2. Concernant la variation de porosité due à la carbonatation (*cf.* Équation 1.75), la variation de volume molaire ΔV_m^{CH} entre la portlandite (CH) et le carbonate de calcium ($C\overline{C}$) (sous forme de calcite) est connue. La variation de volume molaire ΔV_m^{CSH} reste indéterminée puisque comme indiqué dans la Section 1.4.4.3, le volume molaire des C-S-H reste mal défini et évolue sans doute en fonction du rapport C/S des C-S-H. La variation ΔV_m^{CSH} peut être néanmoins être estimée à l'aide d'un essai de carbonatation accélérée[12] au cours duquel un suivi par gammadensimétrie [280] est réalisé. Une telle mesure

[12]Les caractéristiques des essais de carbonatation accélérée utilisés pour calibrer certains paramètres d'entrée des modèles de carbonatation seront introduits dans la Section 5.4.

permet d'accéder à des profils de porosité ϕ. L'impact de la carbonatation sur la porosité ϕ peut alors être mesuré et corrélé à la formation par carbonatation de carbonate de calcium $\mathtt{C\overline{C}}$ mesurée par analyses thermogravimétriques (ATG). En considérant l'Équation 1.75, il est alors possible de déterminer la valeur du paramètre $\Delta V_m^{\mathtt{CSH}}$ qui assure la cohérence entre les variations de porosité et le carbonate de calcium formés par les C-S-H. Cela a été réalisé pour les deux pâtes de ciment CN et CP. La valeur moyenne de $\Delta V_m^{\mathtt{CSH}}$ pour ces deux pâtes de ciment est considérée pour la suite de cette étude (*cf.* Tableau 5.2).

L'impact de la carbonatation sur la perméabilité à l'eau liquide $K_{\mathrm{l}}^{\mathrm{NC}}$ est également pris en compte grâce à la loi de Verma et Pruess [189] (*cf.* Équation 1.76). Le couple de paramètres ($\Gamma_{K_{\mathrm{l}}}$, $\phi_{K_{\mathrm{l}}}$) proposé par Morandeau [2] a été retenu (*cf.* Tableau 5.2)..

Enfin, le dernier paramètre du modèle à décrire est l'émissivité, paramètre qui intervient dans la formulation des conditions limites de type Neumann (*cf.* Équation 1.80) pour les pressions de CO_2 et de vapeur d'eau. La valeur proposée par Uno [114, 115] pour les transferts d'humidité (sans effet de la température et de la vitesse du vent) est retenue pour l'écriture des deux équations.

5.3 Étude théorique de l'influence de la diffusion ternaire

Cette section vise à étudier l'influence de la diffusion ternaire (*cf.* Équation 1.72) en phase gazeuse, et de l'advection de cette dernière, sur le processus de carbonatation. Cette description a été jusqu'alors peu considérée dans les modèles numériques. La diffusion ternaire exprime le flux d'un gaz (air sec, vapeur d'eau ou dioxyde de carbone) comme étant la somme de deux flux, l'un dû au gradient de la fraction de dioxyde de carbone (CO_2) ($f_{\mathrm{CO_2}} = \dfrac{P_{\mathrm{CO_2}}}{P_{\mathrm{g}}}$) dans la phase gazeuse et l'autre dû au gradient de la fraction de la vapeur d'eau ($f_{\mathrm{v}} = \dfrac{P_{\mathrm{v}}}{P_{\mathrm{g}}}$). Cela peut générer des compétitions entre les espèces, notamment en situation de carbonatation accélérée ou d'importants transferts hydriques.

Afin de mesurer l'influence de ces nouveaux phénomènes, une comparaison est menée entre différents modèles, présentés dans le Tableau 5.3. Le modèle de Papadakis est couramment employé [3, 181, 222,241,319] et offre une description simple de la carbonatation. Le modèle $\mathtt{Adv_l\ Dif_{CO_2}}$ correspond aux mécanismes de transport pris en compte dans le modèle de Thiéry-Morandeau [2, 3] : la mono-diffusion du CO_2 en phase gazeuse et l'unique advection de la phase liquide pour décrire les transferts hydriques. En considérant en plus la diffusion de la vapeur d'eau en phase gazeuse, le modèle $\mathtt{Adv_l\ Dif_{v\&CO_2}}$ est obtenu. Ces trois derniers modèles considèrent une pression de gaz constante dans le réseau poreux, égale à la pression atmosphérique. Pour le modèle $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{v\&a\&CO_2}}$, la diffusion de l'air sec et l'advection de la phase gazeuse sont ajoutés par rapport au modèle $\mathtt{Adv_l\ Dif_{v\&CO_2}}$. Dans ce cas, la pression totale de gaz peut varier. L'écriture des flux reste néanmoins plus simple que dans le cas de la diffusion ternaire puisque la diffusion de la vapeur et de l'air sec est générée uniquement par le gradient de la fraction de la vapeur d'eau f_{v} tandis que le moteur de la diffusion du dioxyde de carbone est le gradient de la fraction de CO_2 $f_{\mathrm{CO_2}}$. Le dernier modèle, nommé $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$, est celui décrit dans la Section 1.4 : il considère une diffusion ternaire dans la phase gazeuse (soit un couplage des diffusions entre les différents gaz). Il

représente une extension du modèle $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{v\&a\&CO_2}}$ dans sa forme la plus aboutie. Il est à noter que si la fraction de CO_2 tend vers 0 alors, il y a découplage des flux de gaz dans le modèle $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$ et celui-ci devient similaire au modèle $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{v\&a\&CO_2}}$. La comparaison de ces modèles deux à deux permet de mettre en évidence les phénomènes prépondérants en phase gazeuse.

TABLEAU 5.3 – Modèles considérés lors de l'étude théorique de l'influence de la diffusion ternaire.

Modèles	**Advection**		**Diffusion en phase gazeuse**		
	liquide	**gaz**	**vapeur**	**air sec**	CO_2
Papadakis					(Eq. 1.32)
$\mathtt{Adv_l\ Dif_{CO_2}}$	(Eq. 1.30)				(Eq. 1.32)
$\mathtt{Adv_l\ Dif_{v\&CO_2}}$	(Eq. 1.30)		(Eq. 1.32)		(Eq. 1.32)
$\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{v\&a\&CO_2}}$	(Eq. 1.30)	(Eq. 1.31)	(Eq. 1.32)	(Eq. 1.32)	(Eq. 1.32)
$\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$	(Eq. 1.30)	(Eq. 1.31)	(Eq. 1.71)	(Eq. 1.71)	(Eq. 1.71)

Un essai de carbonatation accélérée est considéré : une éprouvette cylindrique emballée sur toutes ces faces, à l'exception d'une seule (configuration d'un essai de carbonatation à une dimension), est supposée être initialement à une humidité relative RH homogène, égale à 63 %, et être totalement saine de carbonatation. Celle-ci est placée dans un environnement extérieur contrôlé, avec une humidité relative RH égale à 63 %, et une fraction de CO_2 égale à 10 %. Sans l'eau apportée par la carbonatation, l'éprouvette est, d'un point de vue hydrique, en équilibre avec l'environnement extérieur à chaque instant. Ces conditions correspondent aux essais de carbonatation accélérée, réalisés par Morandeau [2]. Les principales données de sortie des modèles seront étudiées pour les pâtes de ciment CN et CP (*cf.* Tableau 5.3).

Les profondeurs de carbonatation sont illustrées dans la Figure 5.1. Les Figures 5.2 et 5.3 détaillent différentes données de sortie des modèles, pour quatre échéances (initiale, 4, 8 et 16 semaines) : les teneurs en carbonate de calcium $\mathtt{C\overline{C}}$ $n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ (mol/m^3), les pressions de dioxyde de carbone CO_2 $P_{\mathrm{CO_2}}$ (Pa) et de gaz P_g (Pa), ainsi que la saturation en eau liquide S (-), pour les pâtes de ciment CN et CP.

Les flux massiques d'eau W_w (kg/(m^2.s)) et de dioxyde de carbone CO_2 $W_{\mathrm{CO_2}}$ (kg/(m^2.s)) sont également illustrés aux mêmes échéances (initiale, 4, 8 et 16 semaines) dans les Figures 5.4 et 5.5, avec pour objectif de proposer des explications aux quatre premières données prédites par le modèle ($n_{\mathtt{C\overline{C}}}$, $P_{\mathrm{CO_2}}$, P_g et S). Le flux d'eau W_w est défini comme étant la somme du flux advectif d'eau liquide $\rho_\mathrm{l} v_\mathrm{l}^{ad}$, du flux diffusif de vapeur d'eau $\rho_\mathrm{v} v_\mathrm{v}^{dif}$ et du flux advectif de la phase gazeuse $\rho_\mathrm{v} v_\mathrm{g}^{ad}$, si ces deux derniers phénomènes sont considérés par le modèle (*cf.* Tableau 5.3) :

$$W_\mathrm{l} = \rho_\mathrm{l} v_\mathrm{l}^{ad} + \rho_\mathrm{v} \left(v_\mathrm{g}^{ad} + v_\mathrm{v}^{dif} \right) \tag{5.1}$$

Le flux de CO_2 $W_{\mathrm{CO_2}}$ est défini comme étant la somme du flux diffusif du CO_2 $\rho_{\mathrm{CO_2}} v_{\mathrm{CO_2}}^{dif}$ en phase gazeuse, du flux diffusif du CO_2 $w_{\mathrm{CO_2}}$ en phase liquide et du flux advectif $\rho_{\mathrm{CO_2}} v_\mathrm{g}^{ad}$ de la phase gazeuse, si ce dernier phénomène est considéré par le modèle (*cf.* Tableau 5.3) :

$$W_{\mathrm{CO_2}} = \rho_{\mathrm{CO_2}} \left(v_{\mathrm{CO_2}}^{dif} + w_{\mathrm{CO_2}} + v_\mathrm{g}^{ad} \right) \tag{5.2}$$

5.3.1 Profondeurs de carbonatation

La Figure 5.1 compare les profils de profondeurs de carbonatation X_c (m) pour les cinq modèles étudiés, obtenus pour les deux pâtes de ciment CN et CP. Pour tous les modèles, à l'exception du modèle de Papadakis (où X_c est directement la donnée de sortie du modèle analytique), la profondeur de carbonatation X_c est déduite directement des profils de teneur en carbonate de calcium $n_{C\overline{C}}$ à différentes échéances. Les jeux de paramètres, considérés pour les cinétiques de carbonatation de portlandite (CH) et des silicates de calcium hydratés (C-S-H), conduisent à simuler des fronts raides pour $n_{C\overline{C}}$. Il est donc simple d'identifier la zone carbonatée de la zone non carbonatée, et donc la profondeur de carbonatation X_c. Comme attendu, au vu des rapports eau sur liant E/L entre les deux pâtes de ciment (*cf.* Annexe D), des valeurs de porosité observées pour les deux matériaux (*cf.* Tableau 5.1) et des teneurs en matière carbonatable (*cf.* Tableau 5.1), la profondeur de carbonatation est plus importante pour la pâte CP que pour la pâte CN.

Une fois cette comparaison entre matériaux effectuée, il est possible de s'intéresser aux cinq modèles de carbonatation. Des tendances similaires sont observées entre les deux pâtes de ciment CN et CP. Le modèle de Papadakis prédit les profondeurs de carbonatation X_c les plus avancées tandis que le modèle $\mathtt{Adv_l\ Dif_{CO_2}}$ est celui qui prédit les profondeurs de carbonatation X_c les plus faibles. Pour les trois autres modèles (modèles $\mathtt{Adv_l\ Dif_{v\&CO_2}}$, $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{v\&a\&CO_2}}$ et $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$), les prédictions de profondeurs de carbonatation X_c sont similaires avec une légère majoration par rapport au modèle $\mathtt{Adv_l\ Dif_{CO_2}}$.

De tels résultats montrent que l'état hydrique du matériau et les transferts d'eau à l'intérieur du matériau influent de manière significative l'avancement de la carbonatation. En effet, l'eau produite par le processus de carbonatation réduit l'espace disponible pour la phase gazeuse et donc ralentit la pénétration du dioxyde de carbone CO_2. Un tel constat est obtenu en comparant les modèles de Papadakis, qui ne tient pas compte de l'eau produite par carbonatation, et $\mathtt{Adv_l\ Dif_{CO_2}}$ (pour ce dernier, le transport d'humidité est décrit par l'advection de la seule phase liquide). Même si le modèle $\mathtt{Adv_l\ Dif_{CO_2}}$ tient compte des transferts hydriques pour évacuer l'eau produite par carbonatation, ce phénomène n'est pas assez rapide à l'échelle des temps d'un essai accéléré de carbonatation pour établir un équilibre entre le matériau et l'extérieur. Ceci confirme que la variation de l'état hydrique du matériau doit être pris en compte dans un modèle de carbonatation y compris dans des conditions de carbonatation accélérée.

La diffusion de la vapeur d'eau ne peut être négligée puisqu'un écart peut être observé entre les profils de X_c des modèles $\mathtt{Adv_l\ Dif_{CO_2}}$ et $\mathtt{Adv_l\ Dif_{v\&CO_2}}$. L'ajout de la diffusion de la vapeur d'eau favorise *a priori* l'évacuation de l'eau formée au droit du front de carbonatation. L'eau évacuée se trouve plus rapidement remplacée par la phase gazeuse à travers laquelle le dioxyde de carbone CO_2 diffuse. Cela explique une pénétration plus rapide du CO_2 et une profondeur de carbonatation X_c supérieure pour le modèle $\mathtt{Adv_l\ Dif_{v\&CO_2}}$ par rapport au modèle $\mathtt{Adv_l\ Dif_{CO_2}}$.

Les profils de X_c obtenus pour les trois modèles $\mathtt{Adv_l\ Dif_{v\&CO_2}}$, $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{v\&a\&CO_2}}$ et $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$ sont très similaires. Ainsi, une description plus complexe de la diffusion en phase gazeuse, ainsi que l'advection de cette même phase, n'impactent pas les profils de profondeur de carbonatation X_c. Le flux de

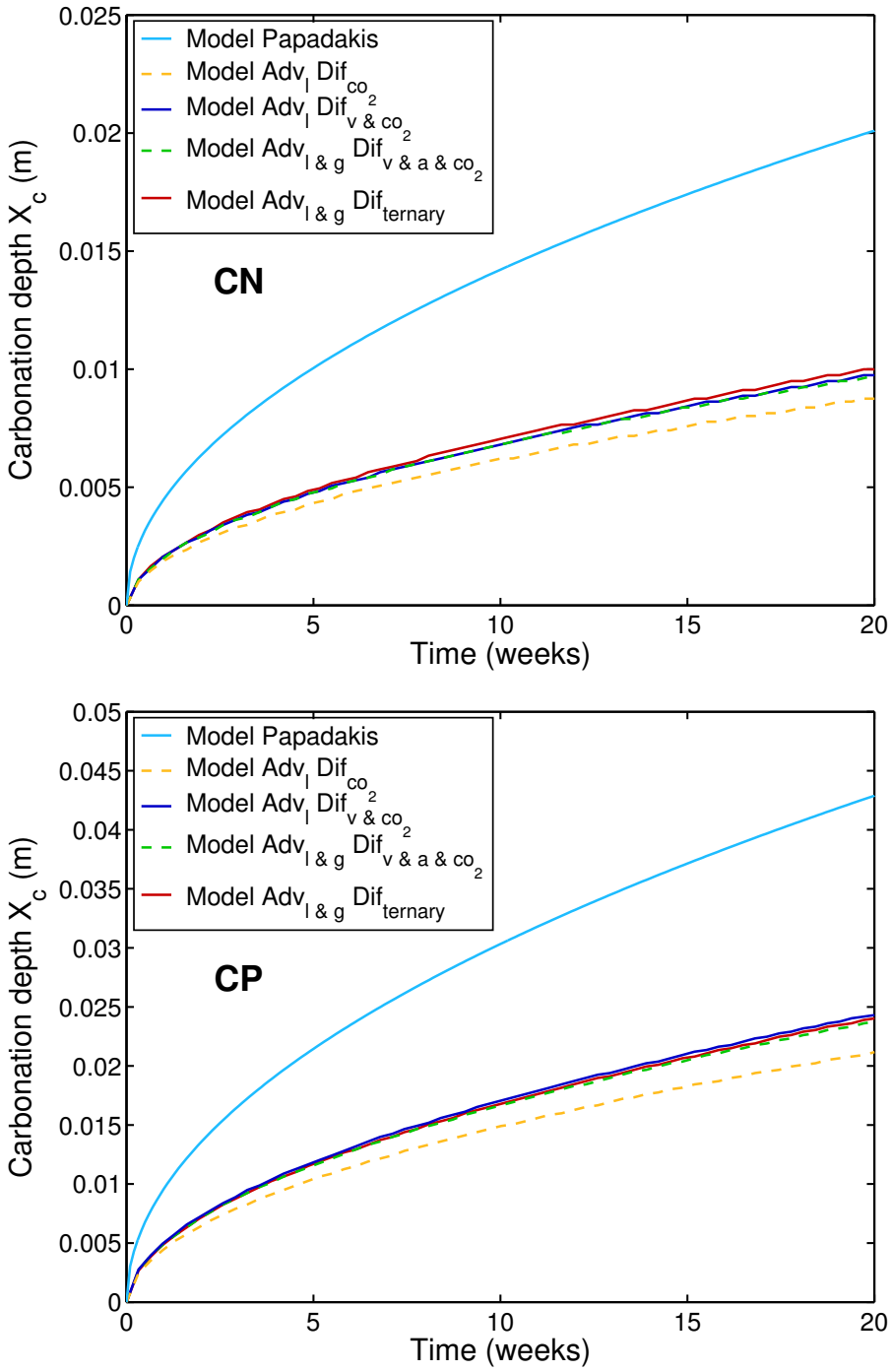


FIGURE 5.1 – Comparaison des profondeurs de carbonatation X_c pour les cinq modèles étudiées et pour les deux pâtes de ciment, CN (haut) et CP (bas).

CO_2 est donc principalement piloté par la contribution diffusive due au gradient de la fraction de CO_2 f_{CO_2}. Les deux autres termes composant le flux de CO_2, *i.e.* le flux advectif du gaz et la contribution diffusive due au gradient de la fraction de la vapeur d'eau f_v ont une influence limitée.

5.3.2 Teneur en carbonate de calcium

Les teneurs en carbonate de calcium $n_{C\overline{C}}$ (mol/m^3) sont les premiers profils présentés dans les Figures 5.2 et 5.3 (première ligne des figures). Ceux-ci ne font que confirmer les observations et discussions menées précédemment concernant la profondeur de carbonatation X_c en situation de cinétiques chimiques instantanées (front raide). Des profils identiques sont observés pour les modèles $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&CO}_2}$, $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&a\&CO}_2}$ et $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$ tandis que le front de carbonatation est plus reculé pour le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{CO}_2}$.

5.3.3 Pression de dioxyde de carbone

Les profils de pression de dioxyde de carbone (CO_2) P_{CO_2} sont les deuxièmes données de sortie du modèle tracées sur les Figures 5.2 et 5.3 (deuxième ligne). Il est nécessaire de rappeler que le modèle de Papadakis correspond à un profil parfaitement linéaire de P_{CO_2} dans la zone carbonatée (de la pression de CO_2 à l'interface avec l'extérieur à zéro au niveau de la profondeur de carbonatation) et une valeur nulle dans la zone non carbonatée.

La prise en compte de l'apport d'eau par carbonatation, et de son transfert vers l'extérieur et le cœur du matériau, ainsi que l'évolution des propriétés de transfert du matériau suite à sa carbonatation, conduisent à un flux de CO_2 non constant dans le matériau. Ainsi, le profil de P_{CO_2} n'est plus linéaire, ce qui est le cas pour les quatre autres modèles de la comparaison.

La comparaison des modèles $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{CO}_2}$ et $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&CO}_2}$ indique que, pour ce dernier, la pénétration du CO_2 est plus avancée. Cela est en accord avec les profondeurs de carbonatation observées précédemment (*cf.* Figure 5.1).

Les profils obtenus pour les modèles $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&CO}_2}$ et $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&a\&CO}_2}$ sont identiques.

La dernière comparaison entre les modèles $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&a\&CO}_2}$ et $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$ diffère entre les pâtes de ciment CN et CP. Aucune distinction ne peut être observée pour CN, tandis que, pour la pâte CP, la forme des profils est différente. Il est à noter que la profondeur maximale pour laquelle la pression de CO_2 diffère de 0 est la même pour les deux modèles. Le profil de P_{CO_2} obtenue avec le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&a\&CO}_2}$ est de forme plus bombée : cela signifie qu'à une profondeur donnée, la pression en CO_2 prédite par le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&a\&CO}_2}$ est supérieure à celle prédite par le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$. Une telle différence peut avoir des conséquences sur le front de carbonatation (profil $n_{C\overline{C}}$) puisque les réactions de carbonatation de `CH` et des `C-S-H` dépendent de la fraction de CO_2 à laquelle est soumis le matériau [138]. Cela a été décrit dans nos modèles par l'introduction, dans la cinétique des réactions de carbonatation de `CH` et des `C-S-H`, d'une dépendance à la fraction de CO_2.

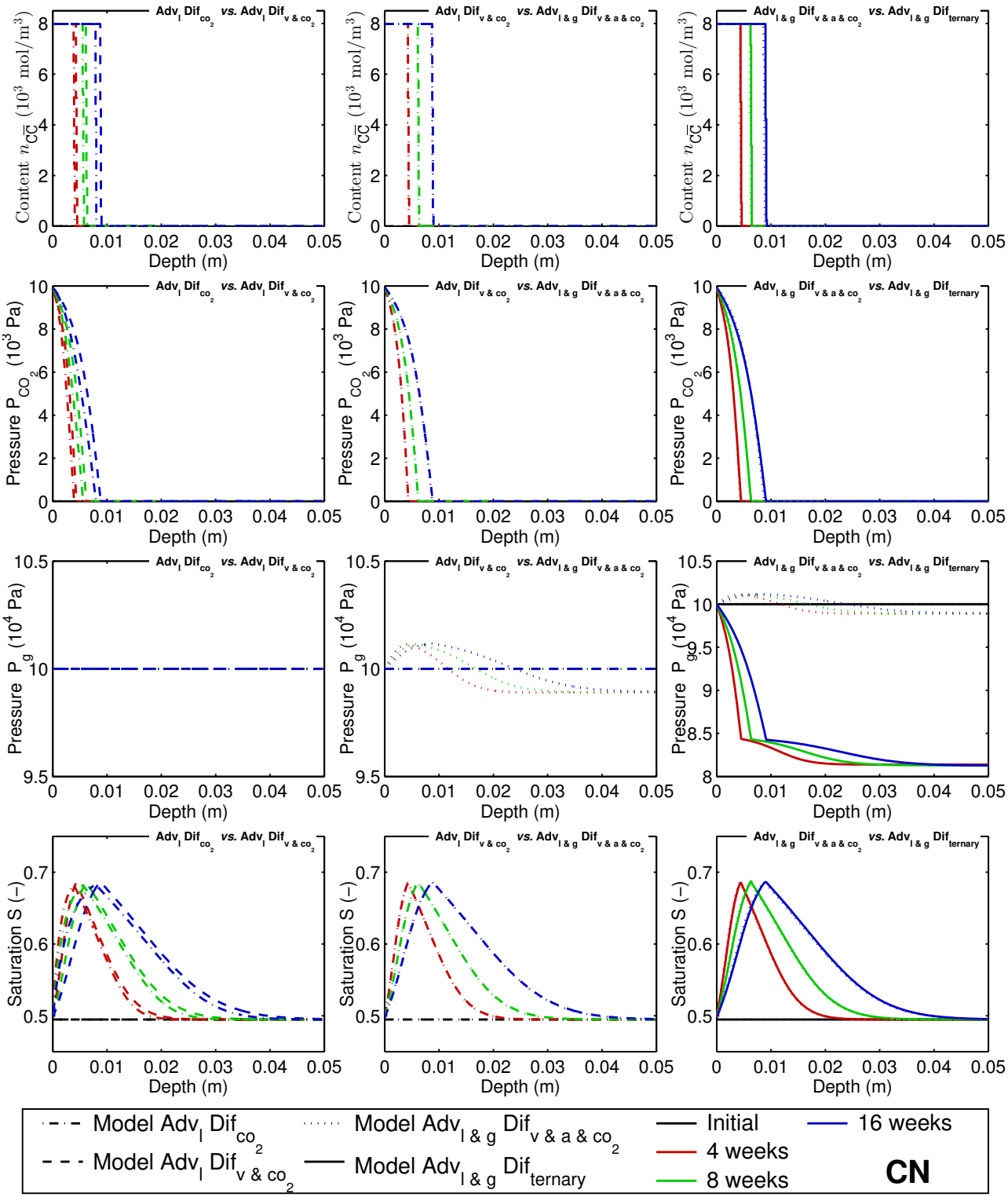


FIGURE 5.2 – Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CN (de haut en bas) : la teneur en carbonates de calcium $n_{C\overline{C}}$ (mol/m^3), la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} (Pa), la pression de gaz P_g (Pa) et la saturation en eau liquide S (-).

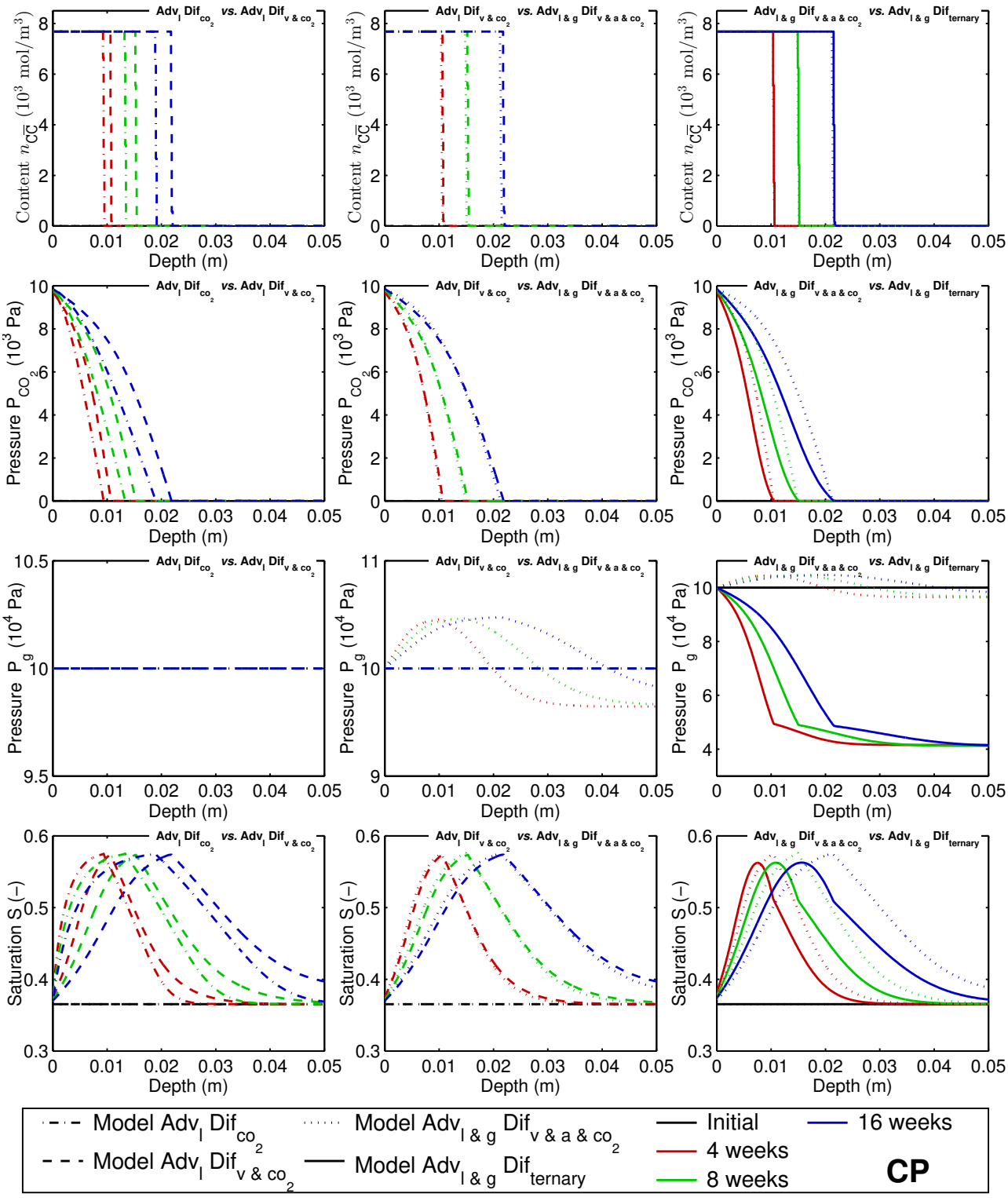


FIGURE 5.3 – Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CP (de haut en bas) : la teneur en carbonates de calcium $n_{C\overline{C}}$ (mol/m^3), la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} (Pa), la pression de gaz P_g (Pa) et la saturation en eau liquide S (-).

5.3.4 Pression de gaz

La troisième ligne des Figures 5.2 et 5.3 illustre les profils de pression de gaz P_g (Pa). Les deux modèles $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{CO}_2}$ et $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&CO}_2}$ ont pour hypothèse de considérer une pression de gaz constante à l'intérieur du matériau. Pour le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&a\&CO}_2}$, une variation de pression est observée : une surpression dans la partie carbonatée et une dépression dans la zone saine. La variation observée reste suffisamment faible pour la pâte CN pour conserver l'hypothèse d'une pression de gaz constante. Pour la pâte CP, la variation est plus significative (de l'ordre $\pm$ 5 kPa) et l'hypothèse de pression de gaz constante peut être remise en question. Il est à noter que cette variation serait bien plus élevée si les perméabilités au gaz et à l'eau liquide étaient du même ordre de grandeur [18, 19].

Dans le cas du modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$, une forte dépression est observée à l'intérieur du matériau et il n'est plus possible de conserver l'hypothèse d'une pression de gaz constante. Pour la pâte de ciment CN, la pression décroît pour atteindre une valeur plancher de 8×10^4 Pa au cœur de l'éprouvette, tandis que pour CP, la valeur plancher est autour de 4×10^4 Pa . La dépression de gaz n'a pas d'effet direct sur la profondeur de carbonatation dans le cadre de cette étude théorique (réactions de carbonatation instantanée). Néanmoins, pour la pâte de ciment CP, la forte dépression de gaz prédite par le modèle est liée à la modification de la forme du profil de pression de dioxyde de carbone (forme moins bombée). Dans le cas où des effets cinétiques sont pris en compte pour les réactions de carbonatation, la pénétration du CO_2 et la formation des carbonates de calcium seraient ralenties, ce qui aura pour conséquence une avancée plus lente du front de carbonatation.

5.3.5 Saturation en eau liquide

La saturation en eau liquide S est également une donnée de sortie intéressante à considérer (*cf.* la quatrième ligne des Figures 5.2 et 5.3). Quel que soit le modèle, les profils de saturation en eau liquide S ont une forme de cloche : cela correspond à la production d'eau par la réaction de carbonatation de la portlandite (CH) qui est plus ou moins rapidement évacuée. La valeur maximale de saturation est obtenue au droit du front de carbonatation (à l'exception du modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$ pour la pâte CP).

La comparaison des modèles $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{CO}_2}$ et $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&CO}_2}$ est la suivante : dans la zone carbonatée, la saturation en eau liquide prédite avec le premier modèle est plus élevée que celle simulée avec le second modèle, tandis que, dans la zone saine, l'inverse se produit. Pour la zone carbonatée, cela signifie que le séchage du matériau (évacuation de l'eau vers l'extérieur du matériau) est plus important pour le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&CO}_2}$ que pour le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{CO}_2}$. L'ajout du flux diffusif de vapeur joue un rôle crucial dans la valeur plus faible de saturation observée pour le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&CO}_2}$. En effet, dans la zone carbonatée, la loi de Verma et Pruess (*cf.* Équation 1.76) conduit à une valeur de perméabilité à l'eau liquide K_l^{NC} faible et, par conséquent, à un flux advectif d'eau liquide réduit (ce qui met alors d'autant plus en avant la prise en compte ou non du flux diffusif de vapeur d'eau). Dans la zone non carbonatée, l'écart en termes de saturation semble s'expliquer par la différence d'avancement du front de carbonatation entre les deux modèles (plus avancé pour $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&CO}_2}$ que pour $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{CO}_2}$) puisque les pentes des deux profils de saturation S sont similaires.

Ajouter la diffusion de l'air sec ne modifie pas les profils de saturation puisque les prédictions des modèles $\mathtt{Adv_l\ Dif_{v\&CO_2}}$ et $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{v\&a\&CO_2}}$ se superposent.

Enfin, la comparaison des modèles $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{v\&a\&CO_2}}$ et $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$ diffèrent entre les pâtes de ciment CN et CP. Des profils similaires de saturation sont obtenus pour CN, ce qui n'est pas le cas pour la pâte de ciment CP. Pour rappel, pour cette dernière, les profondeurs de carbonatation X_c et les profils de teneurs en carbonates de calcium sont identiques mais une forte dépression est observée au cœur du matériau. Pour le modèle $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$, le profil de saturation S a toujours une forme de cloche mais la saturation maximale est atteinte à une profondeur X_S, inférieure à X_c. Les zones carbonatées et saines se distinguent pour une rupture de pente dans la partie où la saturation S est une fonction décroissante de la profondeur. Dans la zone carbonatée, la saturation en liquide est plus élevée lorsque la diffusion ternaire est considérée jusqu'à la profondeur X_S, où cela s'inverse. Cette inversion perdure jusqu'au front de carbonatation, et au-delà, dans la zone saine du matériau.

La prise en compte de la diffusion ternaire peut entraîner des modifications sur la prédiction des profils de saturation en eau liquide S, ce qui peut également avoir des conséquences sur le processus de carbonatation de la portlandite et des silicates de calcium hydratés (pour rappel, dans la modélisation, les cinétiques chimiques prennent en compte l'effet de la saturation sur l'avancement des réactions).

5.3.6 Flux massique d'eau

Le flux d'eau W_w est illustré pour les pâtes de ciment CN et CP au niveau de la première ligne des Figures 5.4 et 5.5. Quelque soit le modèle, le flux d'eau W_w a une valeur négative en zone carbonatée (mouvement de l'eau vers l'extérieur de l'éprouvette) tandis que pour la partie saine du matériau, celui-ci est positif (mouvement de l'eau vers le cœur du matériau). En valeur absolue, la valeur du flux d'eau W_w est deux fois plus élevée dans la partie saine que dans la zone carbonatée (à l'exception du modèle $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$ pour la pâte de ciment CP). Un tel résultat s'explique par l'impact de la carbonatation sur le matériau cimentaire : la porosité est réduite et les propriétés de transport de l'eau, notamment la perméabilité à l'eau liquide, prennent des valeurs très faibles. Au contraire dans la zone saine, le flux W_w n'est pas impacté par la carbonatation et l'eau pénètre plus rapidement vers le cœur du matériau.

Les différences de résultats observées entre les modèles $\mathtt{Adv_l\ Dif_{CO_2}}$ et $\mathtt{Adv_l\ Dif_{v\&CO_2}}$, en termes de saturation en eau liquide S se retrouvent dans l'expression du flux d'eau W_w. La contribution du flux diffusif de vapeur est significative et renforce les mouvements d'eau vers l'extérieur et le cœur du matériau.

Aucune différence de résultat n'est observable entre les modèles $\mathtt{Adv_l\ Dif_{v\&CO_2}}$ et $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{v\&a\&CO_2}}$, ce qui est cohérent avec les résultats en termes de saturation en eau liquide S.

La dernière comparaison concerne les modèles $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{v\&a\&CO_2}}$ et $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$. Les flux d'humidité W_w sont identiques pour la pâte CN. Cela n'est pas le cas pour le matériau CP. Pour ce dernier, dans le cas du modèle $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$, le flux W_w est de même ordre de grandeur en zone saine et carbonatée (2×10^{-7} kg/(m^2.s)). En zone saine, le flux diffusif de vapeur d'eau est réduit (au vu de la

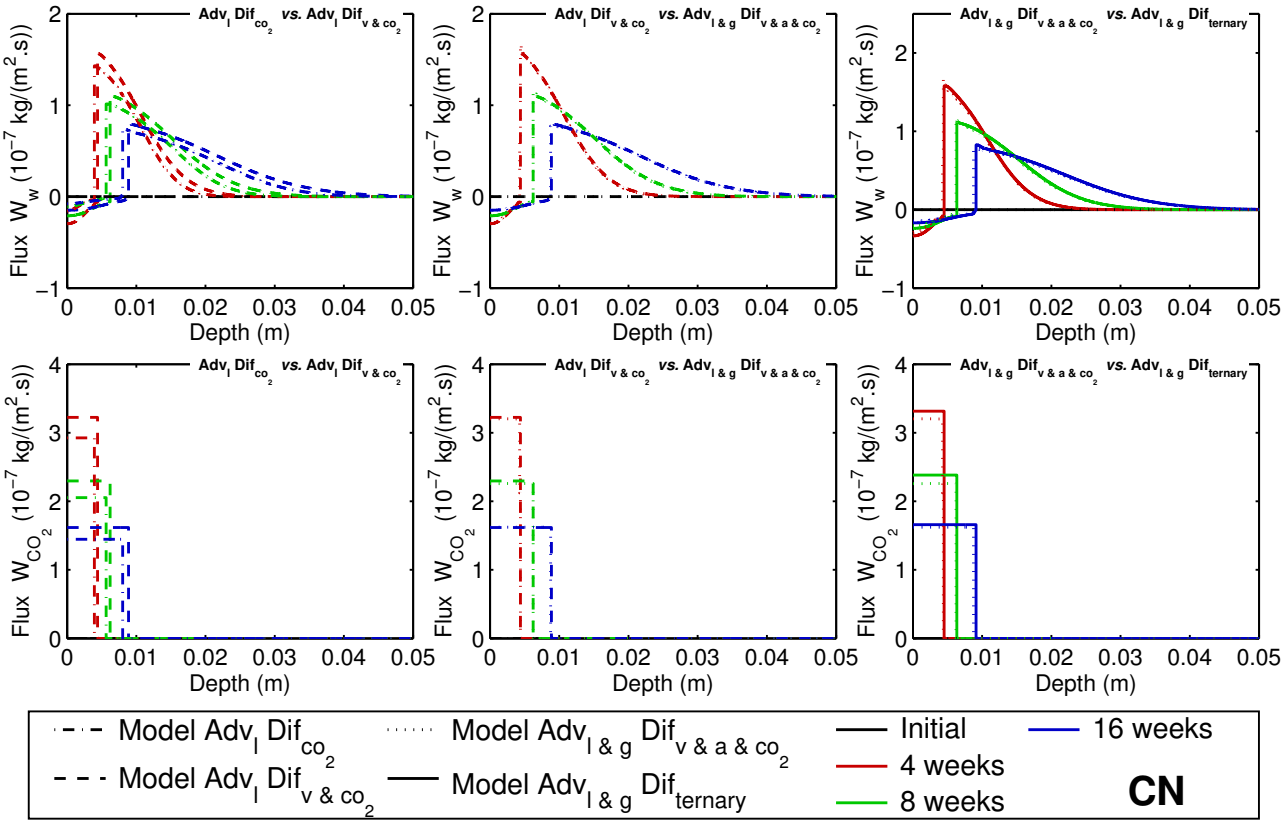


FIGURE 5.4 – Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CN (de haut en bas) : le flux d'eau (liquide et vapeur d'eau) W_w (kg/(m^2.s)) et le flux en CO_2 W_{CO_2} (kg/(m^2.s)).

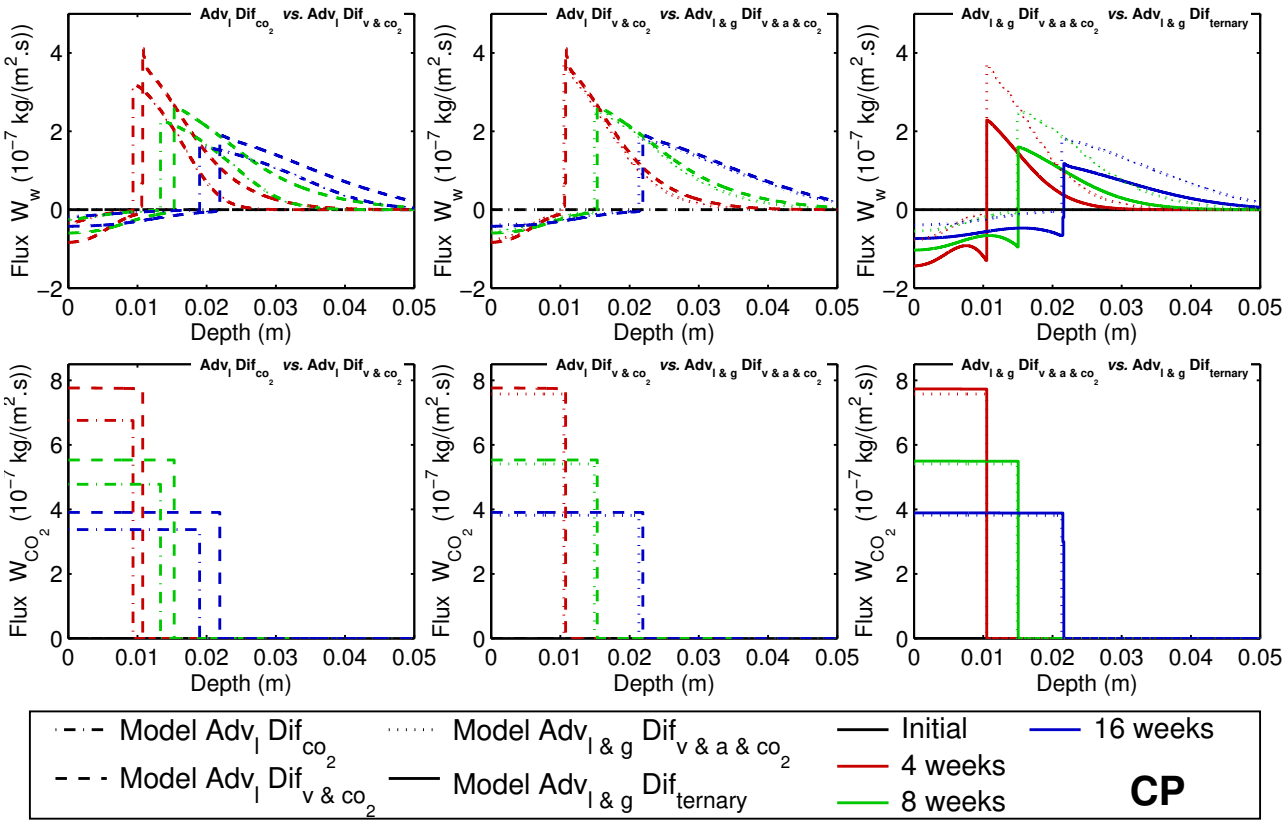


FIGURE 5.5 – Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CP (de haut en bas) : le flux d'eau (liquide et vapeur d'eau) W_w (kg/(m^2.s)) et le flux en CO_2 W_{CO_2} (kg/(m^2.s)).

différence observée avec le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&a\&CO}_2}$) et le mouvement d'eau est principalement piloté par l'advection de la phase liquide. En zone carbonatée, la diffusion de la vapeur d'eau est importante et pilote le flux global d'eau W_{w} (la contribution de l'advection de la phase liquide est limitée voir nulle du fait de la modification des propriétés de transport due à la carbonatation). La valeur minimale du flux W_{w} est observée à la profondeur X_{S}, ce qui explique la valeur maximale de saturation en eau liquide S observée à cette même profondeur X_{S}.

5.3.7 Flux massique de dioxyde de carbone

Le flux de dioxyde de carbone W_{CO_2} est également illustré sur la deuxième ligne des Figures 5.4 et 5.5. En considérant la comparaison des modèles $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{CO}_2}$ et $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&CO}_2}$, les flux W_{CO_2} simulés s'accordent avec les profils de pression de dioxyde de carbone (CO_2) observés précédemment (deuxième ligne des Figures 5.2 et 5.3). Le flux W_{CO_2} est plus élevé, et est non nul sur une profondeur plus importante lorsque la diffusion de la vapeur est considérée. Cela coïncide avec la pénétration du CO_2 décrite ci-avant comme plus avancée avec le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&CO}_2}$ que pour le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{CO}_2}$.

La forme du profil du flux W_{CO_2} prédit par le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$ diffère entre les pâtes de ciment CN et CP. Pour CN, le flux W_{CO_2} est non nul et croissant dans la zone carbonatée tandis que, dans la zone saine, celui-ci est quasi-nul. Ce n'est pas le cas pour CP : dans la zone carbonatée, ce flux est non nul, mais présente une forme de cloche ; au contraire, dans la zone saine, celui-ci est quasi-nul. Une telle différence explique les profils de pression de CO_2 différents entre les pâtes CN et CP : la forme moins bombée observée pour CP est en lien avec celle observée pour le flux de dioxyde de carbone W_{CO_2}.

5.3.8 Conclusion partielle

Une étude théorique complémentaire a été menée dans la Section E.1 de l'Annexe E. Seule, la fraction de pression de CO_2 extérieure a été modifiée pour être égale à 3 %. Les conclusions obtenues par l'étude des différents profils de données de sortie (la teneur en carbonates de calcium (mol/m^3), la pression de dioxyde de carbone (Pa), la pression de gaz (Pa), la saturation en eau liquide (-), le flux d'eau (liquide et vapeur d'eau) (kg/(m^2.s)) et le flux de dioxyde de carbone (kg/(m^2.s))) sont similaires à ceux établis dans cette section.

L'effet des nouveaux modes de transport en phase gazeuse en plus de ceux généralement pris en compte dans la littérature (advection de la phase d'eau liquide et mono-diffusion du dioxyde de carbone en phase gazeuse) sur les principales données de sorties du modèle de carbonatation a été étudié. Les réactions de carbonatation de portlandite et des silicates de calcium hydratés ont été considérées comme instantanées (front raide de carbonatation) afin de se focaliser sur les nouveaux modes de transport considérés (diffusion ternaire en phase gazeuse et advection de cette même phase).

La prise en compte de la diffusion de la vapeur d'eau aboutit à prédire un front de carbonatation plus avancée. Les autres phénomènes de transport nouvellement pris en compte n'ont pas eu d'incidence.

À un second niveau, l'étude s'est également intéressée à d'autres données de sortie des modèles. La prise en compte de la diffusion de la vapeur d'eau conduit à des modifications sur les profils de saturation en eau liquide, de pression de dioxyde de carbone et de teneur en carbonates de calcium.

L'introduction de la diffusion ternaire a eu un impact significatif sur le profil de pression de gaz. Une dépression est observée dans le cœur du matériau. Celle-ci est sans conséquence sur les autres données prédites pour la pâte de ciment CN (E/C = 0.45).

Pour la pâte de ciment CP (E/C = 0.60), la diffusion ternaire a un impact sur la forme des profils de pression de dioxyde de carbone (profil moins bombé). Lorsque les cinétiques des réactions de carbonatation de CH et des C-S-H seront introduites, des conséquences apparaîtront sur le profil de teneur en carbonates de calcium et donc sur le front de carbonatation. De plus, la diffusion ternaire entraîne également des modifications des profils de saturation en eau liquide. La diffusion de la vapeur est renforcée en zone carbonatée ce qui conduit à une évacuation plus importante de molécules d'eau vers l'extérieur du matériau. En zone saine, la diffusion de la vapeur est moins importante et le flux d'eau vers le cœur du matériau est réduit. Ce comportement du matériau CP peut s'expliquer par son caractère bien plus poreux que la pâte de ciment CN, et donc une valeur élevée de porosité. Cela a également pour conséquence des propriétés de transport avec des valeurs élevées (perméabilité à l'eau liquide, coefficient de diffusion à travers le réseau poreux, *etc.*). À humidité relative constante, la pâte de ciment CP a également tendance à moins adsorber d'eau (*cf.* Figure 4.8) que la pâte CN. Cela a également son importance dans le comportement singulier de la pâte CP.

5.4 Calibration et validation du modèle proposé

Dans la suite de ce chapitre, seul le modèle $\mathtt{Adv}_{\mathtt{l\&g}}\,\mathtt{Dif}_{\mathtt{ternary}}$ sera considéré.

5.4.1 Objectifs de la calibration

L'étude théorique précédente a été menée avec des valeurs par défaut pour les propriétés de transfert liées à la diffusion en phase gazeuse et pour les paramètres des cinétiques des réactions de carbonatation. En considérant les données d'entrée des quatre matériaux étudiés (*cf.* Tableaux 5.1 et 5.2) et les essais de carbonatation accélérée de Morandeau [2] (exposition des éprouvettes à une fraction de dioxyde de carbone égale à 10 % avec une humidité relative contrôlé à 63 %), le modèle de carbonatation $\mathtt{Adv}_{\mathtt{l\&g}}\,\mathtt{Dif}_{\mathtt{ternary}}$, qui sera considéré pour la suite de ce chapitre, prédit une carbonatation plus lente eu égard aux données expérimentales (*cf.* Tableau 5.4). Il est nécessaire de mettre en place une stratégie afin d'augmenter la vitesse de carbonatation, en calibrant les paramètres du facteur de résistance x_{D_1} et x_{D_2} (*cf.* Équation 1.34) intervenant dans l'expression de la diffusion du dioxyde de carbone.

De plus, les profils chimiques de teneurs en carbonate de calcium et en portlandite révèlent un front de carbonatation non raide (*cf.* Figure 5.6). Afin d'obtenir des simulations numériques conformes à la réalité expérimentale, les temps caractéristiques $\tau_{\mathtt{CH}}$ et $\tau_{\mathtt{CSH}}$ des cinétiques des réactions chimiques de carbonatation (*cf.* Équations 1.68 et 1.69) pourront également être déterminés.

TABLEAU 5.4 – Comparaison des profondeurs de carbonatation pour les pâtes de ciment CN et CP [2,3], mesurées expérimentalement et prédites par le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$ non calibré.

CN	X_c (mm)		CP	X_c (mm)	
t (j)	Expérimentale	Numérique	t (j)	Expérimentale	Numérique
14	11	3	21	19	9
28	17	4	28	21	10
63	20	7	56	28	15
112	31	9	112	44	21

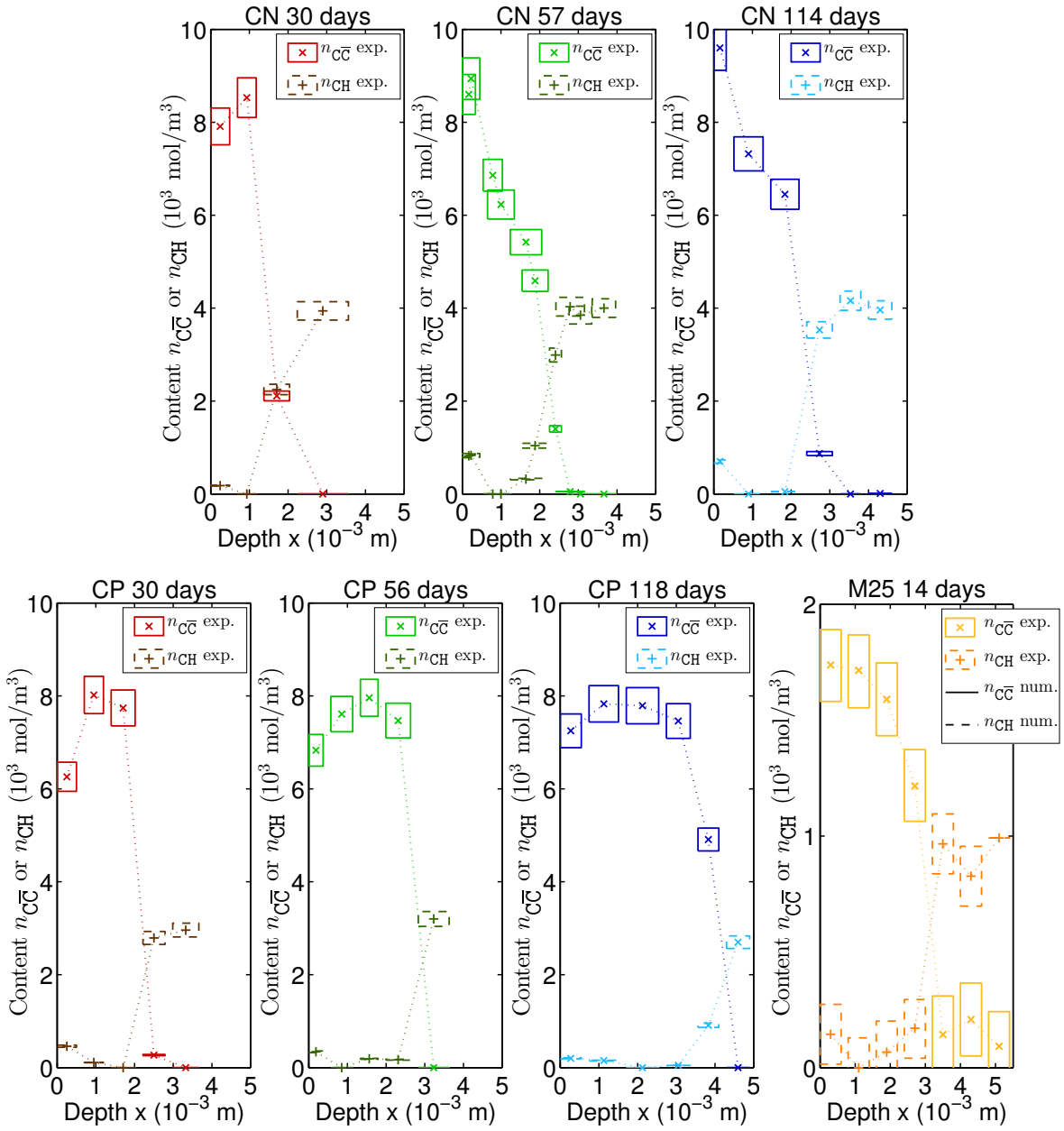


FIGURE 5.6 – Profils des teneurs $\texttt{CH}$ et $\texttt{C}\overline{\texttt{C}}$ obtenus expérimentalement par ATG pour les pâtes de ciment CN et CP (4, 8 et 16 semaines) et le béton M25 (14 jours) [2, 3].

5.4.2 Données expérimentales considérées pour la calibration

Cette section vise à présenter les essais de carbonatation accélérée utilisés pour la calibration du modèle par analyse inverse, puis pour la validation de cette dernière. La cure des éprouvettes et les pré-traitements mis en place sont également décrits dans cette section.

Les pâtes de ciment CN et CP ont été formulées et étudiées par Morandeau [2]. Les matériaux cimentaires frais ont été coulés dans des bouteilles plastiques qui ont été par la suite scellées. Un dispositif de rotation a été utilisé afin de limiter la ségrégation dans les éprouvettes. Ces deux pâtes de ciment ont alors suivi un cure endogène de 90 jours. À la fin de la cure, les bouteilles sont sciées pour obtenir les échantillons souhaités. Un prétraitement de 56 jours dans une étuve ventilée à la température de 45 $\pm$ 5°C, suivi de 56 jours à 20°C et 63 $\pm$ 5% d'humidité relative imposée, est mis en place. Les éprouvettes sont alors emballées à l'aide d'un adhésif en aluminium, à l'exception d'une des deux faces de l'éprouvette qui est laissé à nu. L'essai de carbonatation accélérée est lancé en imposant les conditions extérieures suivantes : une humidité relative de 63 $\pm$ 5% et une fraction de dioxyde de carbone (CO_2) extérieure de 10 %.

Pour le béton M25 [3], une fois le matériau coulé, une cure sous eau pendant 90 jours a été mise en place pour les éprouvettes. Par la suite, un pré-traitement a été effectué par un étuvage à 45°C pendant une durée de 1 mois, puis durant un mois supplémentaire, les cylindres ont été placés dans un incubateur où l'humidité relative RH est contrôlée à 53 $\pm$ 5 %. Les éprouvettes sont emballées à l'aide d'un adhésif en aluminium à l'exception d'une des deux faces de l'éprouvette qui est laissée à nu. Par la suite, l'essai de carbonatation accélérée est réalisé avec les conditions suivantes : une humidité relative extérieure contrôlée à 53 $\pm$ 5 % et une fraction en CO_2 extérieure imposée à 50 %.

Thiéry [3] et Morandeau [2] ont mené des suivis similaires au cours de leurs essais. Un premier type d'expérience a consisté à suivre le front d'avancement de la carbonatation par projection de phénolphtaléine sur éprouvette fendue à différentes échéances de temps. Le Tableau 5.5 propose une synthèse de leurs résultats obtenus pour les pâtes de ciment CN et CP, et le béton M25. Pour les pâtes de ciment CN et CP, les valeurs médianes sur douze essais ont été considérées tandis que, pour le béton M25, il s'agit de la moyenne arithmétique sur 32 essais (à chaque échéance). Les valeurs minimales et maximales à chaque échéance sont également indiquées. La vitesse de pénétration du CO_2 pour la pâte de ciment CP est plus grande que celle de la pâte de ciment CN. Cela s'explique par le fait qu'en comparant la pâte de ciment CN avec la pâte de ciment CP, la porosité de cette dernière est supérieure, sa microstructure plus grossière et sa teneur en portlandite (CH) inférieure (*cf.* Tableau 5.1). Ces éléments favorisent la pénétration du dioxyde de carbone vers le cœur du matériau ainsi que les mouvements de l'eau produite par la carbonatation, ce qui à terme renforce également le transport du CO_2 en libérant de l'espace en phase gazeuse.

En complément, des mesures par analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur des échantillons à différentes échéances. Un traitement des données obtenues est alors réalisé par Morandeau [2] et Thiéry [3], et les teneurs en carbonate de calcium ($C\overline{C}$) formées et en portlandite (CH) sont déterminées à différentes positions dans l'éprouvette et à différentes échéances. Ces profils forment le

TABLEAU 5.5 – Profondeur de carbonatation pour les pâtes de ciment CN et CP et le béton M25, mesurée par projection de phénolphtaléine, au millimètre près [2, 3].

CN	X_c **(mm)**			**CP**	X_c **(mm)**			**M25**	X_c **(mm)**		
t (j)	**méd.**	**min.**	**max.**	**t (j)**	**méd.**	**min.**	**max.**	**t (j)**	**moy.**	**min.**	**max.**
14	11	8	13	21	19	16	19	3	10	13	16
28	17	15	18	28	21	18	22	7	18	22	26
63	20	18	22	56	28	22	29	10	24	25	27
112	31	29	32	112	44	43	46	14	27	30	32
								21	30	33	37
								28	39	40	42

second type de données expérimentales, obtenues lors du suivi de l'essai de carbonatation accélérée. Il est observé, parmi les résultats expérimentaux, de la portlandite résiduelle y compris pour des états stabilisés de carbonatation. Comme évoqué lors de la détermination de la teneur initiale en CH, une correction est alors effectuée pour ramener à zéro le minimum de CH, et ainsi obtenir la quantité de CH réellement carbonatable. Une correction similaire est effectuée sur les profils de carbonate de calcium. Par ce biais, le carbonate de calcium présents avant l'essai de carbonatation accéléré (soit initialement présent dans le ciment soit formé par carbonatation naturelle lors de la préparation des échantillons) n'est plus considéré. Les mesures ATG ont été menées pour la pâte de ciment CN aux échéances de 30, 57 (deux essais réalisés) et 114 jours ; pour la pâte de ciment CP, aux échéances de 30, 56 et 118 jours ; et pour le béton 25, à l'échéance de 14 jours (*cf.* Figure 5.6). Les valeurs obtenues sont indiquées à l'aide des symboles ($\times$) et (+) tandis que les rectangles correspondent aux erreurs à la fois en termes de profondeur et en termes de teneurs en composés solides.

L'analyse des profils obtenus par Morandeau [2] et repris dans la Figure 5.6 peut se résumer de la manière suivante. De la portlandite résiduelle est observée au bord de l'éprouvette, même pour de longues échéances où l'avancement des réactions de carbonatation est maximal. Ce phénomène est également observé pour le béton M25. Les conditions particulières de carbonatation pour les premiers millimètres de l'éprouvette peuvent expliquer ces résultats.

D'une part, l'exposition au CO_2 est maximale (10 % ou 50 %), ce qui n'est pas le cas dans le cœur de l'éprouvette (un gradient de la pression de CO_2 est observé dans l'éprouvette dans la partie totalement ou partiellement carbonatée). Du fait d'une concentration très élevée en surface, des carbonates de calcium vont se former très rapidement réduisant l'accessibilité aux cristaux de portlandite et empêchant la carbonatation d'une partie de ceux-ci.

D'autre part, cette zone de l'éprouvette est potentiellement plus sèche à cause du prétraitement mis en place avant l'essai de carbonatation accélérée (cette hypothèse est confirmée en considérant les Figures 5.10 et 5.11 portant sur le taux de saturation). Ainsi, les premiers millimètres du matériau trop sec serait peu propice à la dissolution du dioxyde de carbone dans la solution interstitielle. La réaction de carbonatation de la portlandite serait ralentie, voir stoppée. Ce raisonnement peut être critiquable car l'apport en eau par carbonatation (même réduite) devrait compenser ce phénomène. Néanmoins, les essais de carbonatation accélérée menés pas Saillio [153] permettent d'appuyer l'idée avancée. Ceux-ci

considéraient une fraction en CO_2 extérieure de 1,5 % et une humidité relative fixée à 65 %. Malgré une concentration en CO_2 plus faible, de la portlandite résiduelle est également observée au bord de l'éprouvette pour des états de carbonatation stabilisés.

En conclusion, la formation de gangues de carbonates de calcium réduisant l'accessibilité à la portlandite semble moins convaincante qu'un état hydrique trop sec pour justifier les résidus observés.

Concernant les profils de teneur en carbonate de calcium $n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ (*cf.* Figure 5.6), pour la pâte de ciment CP et la pâte CN à l'échéance de 4 semaines, un maximum est observé à environ 10 mm de profondeur. Le phénomène s'atténuant avec le temps, il semble s'agir d'un simple effet de freinage de la carbonatation de portlandite (CH) et des silicates de calcium hydratés (C-S-H). Celui-ci peut être provoqué par un bord de matériau trop sec et/ou par le blocage de la carbonatation de CH. Pour la pâte CN aux échéances de 8 et 16 semaines de carbonatation accélérée, la valeur maximale de carbonates de calcium ($\mathtt{C\overline{C}}$) est observée au bord de l'éprouvette. Celle-ci a augmenté entre les deux échéances tandis que la quantité de portlandite n'a pas bougé. Cette augmentation peut donc être attribuer à la carbonatation des C-S-H.

Enfin, Morandeau [2] observe que la carbonatation de CH et des C-S-H ont lieu simultanément du fait que le front d'avancement de la teneur en $\mathtt{C\overline{C}}$ est composé d'une unique pente (un effet d'épaulement indiquerait une non-simultanéité de ces réactions). Au vu des choix de modélisation retenue dans ce chapitre, les temps caractéristiques $\tau_{\mathtt{CH}}$ et $\tau_{\mathtt{CSH}}$ des cinétiques de carbonatation devront avoir un ordre de grandeur similaire pour respecter ces observations des résultats expérimentaux.

Au cours de l'essai de carbonatation accélérée, Morandeau [2] et Thiéry [3] ont également réalisé des essais de gammadensimétrie sur les matériaux. Les données brutes issues de l'essai sont transformées en utilisant les équations détaillées par Villain et *al.* [280]. Ceux-ci donnent accès aux profils de saturation en eau liquide S et de porosité ϕ à différentes échéances. Pour la pâte de ciment CN, ces profils sont accessibles pour trois échéances, l'état initial, 57 et 106 jours de carbonatation accélérée tandis que pour la pâte de ciment CP, seuls deux échéances sont disponibles, l'état initial et 111 jours. Pour le béton M25, seul l'état initial a été considéré. On notera que les états initiaux, en termes de saturation en eau liquide S pour les trois matériaux, sont utilisés comme données d'entrée du modèle, afin de décrire au mieux l'état hydrique au début de l'essai de carbonatation accélérée.

5.4.3 Méthode et résultat de la calibration

Pour la détermination des paramètres x_{D_1} et x_{D_2} du facteur de résistance et des temps caractéristiques $\tau_{\mathtt{CH}}$ et $\tau_{\mathtt{CSH}}$ des cinétiques de carbonatation de la portlandite et des silicates de calcium hydratés, la méthode des moindres carrées non linéaire a été retenue. Celle-ci considère différents profils expérimentaux, obtenus lors d'essais de carbonatation accélérée (*cf.* Section 5.4.2).

TABLEAU 5.6 – Paramètres du facteur de résistance $\phi(1-S)f(\phi,S)$ calibrés sur les profils de profondeurs de carbonatation X_c.

Matériaux de l'étude	x_{D_1}	x_{D_2}	$R^2_{c,adj}$
CN	0,20	2,20	0,909
CP	0,81	2,81	0,956
M25	1,10	3,10	0,955

5.4.3.1 Première étape : calibration des paramètres de la loi Millington (diffusion en phase gazeuse)

Une première étape a consisté à déterminer, par analyse inverse d'un profil de profondeur de carbonatation $X_c(t)$, les paramètres x_{D_1} et x_{D_2} du facteur de résistance (*cf.* Équation 1.34) représentant la diffusion du dioxyde de carbone (CO_2). Il sera supposé que les deux paramètres respectent la condition $x_{D_2} = x_{D_1} + 2$, proposée par Millington [106] et reprise par Zhang [19]. Les réactions de carbonatation de `CH` et de `C-S-H` restent jusque là quasi-instantanées, avec des temps caractéristiques égaux à 10^{-5} s. Pour cette calibration, les données expérimentales utilisées ont été présentées dans le Tableau 5.5.

Les résultats de la calibration peuvent être observées grâce à la Figure 5.7 où les données expérimentales et les prédictions numériques sont confrontées. Les barres représentent le minimum et le maximum des résultats expérimentaux observées pour une échéance donnée. Les résultats de calibration sont globalement satisfaisants puisque pour les trois matériaux considérés (CN, CP et M25), l'écart entre les données expérimentales et les données numériques reste limité, et les tendances sont bien traduites. Ces observations sont confirmées quantitativement en considérant le coefficient de détermination ajusté et centré[13] $R^2_{c,adj}$ (*cf.* Tableau 5.6). Les valeurs obtenues pour $R^2_{c,adj}$ sont supérieures à 0,9 ce qui indique une bonne correspondance entre les profils numériques et les résultats expérimentaux.

Considérons maintenant les valeurs obtenues pour les paramètres x_{D_1} et x_{D_2} à l'issue de cette calibration (*cf.* Tableau 5.6). Les valeurs obtenues pour les trois matériaux sont loin d'être identiques puisque la variation est de l'ordre de l'unité. Le modèle de Millington reste insuffisant pour proposer une description intrinsèque (*i.e.* indépendante du matériau) de la diffusion en phase gazeuse dans un milieu aussi complexe qu'est une matrice cimentaire. Il est également nécessaire de rappeler que ces paramètres ont été déterminés en considérant des cinétiques des réactions de carbonatation instantanée.

Les valeurs obtenues pour le béton M25 peuvent être comparées avec celles proposées par Thiéry [3] (x_{D_1} = 1,74 / x_{D_2} = 3,20) pour la diffusion de dioxyde de carbone et de dioxygène à travers des mortiers sur la base des essais de Papadakis [108]). La différence entre les résultats est limitée et semble confirmer la pertinence des résultats trouvés pour M25.

Les résultats obtenus pour les pâtes de ciment CN et CP peuvent être directement comparées aux valeurs obtenues par Zhang [19] pour ces mêmes matériaux dans le cas de la diffusion de la vapeur d'eau (avec prise en compte des effets de Knudsen) : pour CN, il obtient le couple (x_{D_1} = 1,39 / x_{D_2} = 3,39) tandis que pour CP, ses travaux conduisent à un couple (x_{D_1} = 1,83 / x_{D_2} = 3,83). Les écarts observés sont

[13] Pour rappel, le coefficient de détermination ajusté et centré $R^2_{c,adj}$ a été défini dans la Section 4.3.1 (*cf.* Équation 4.5).

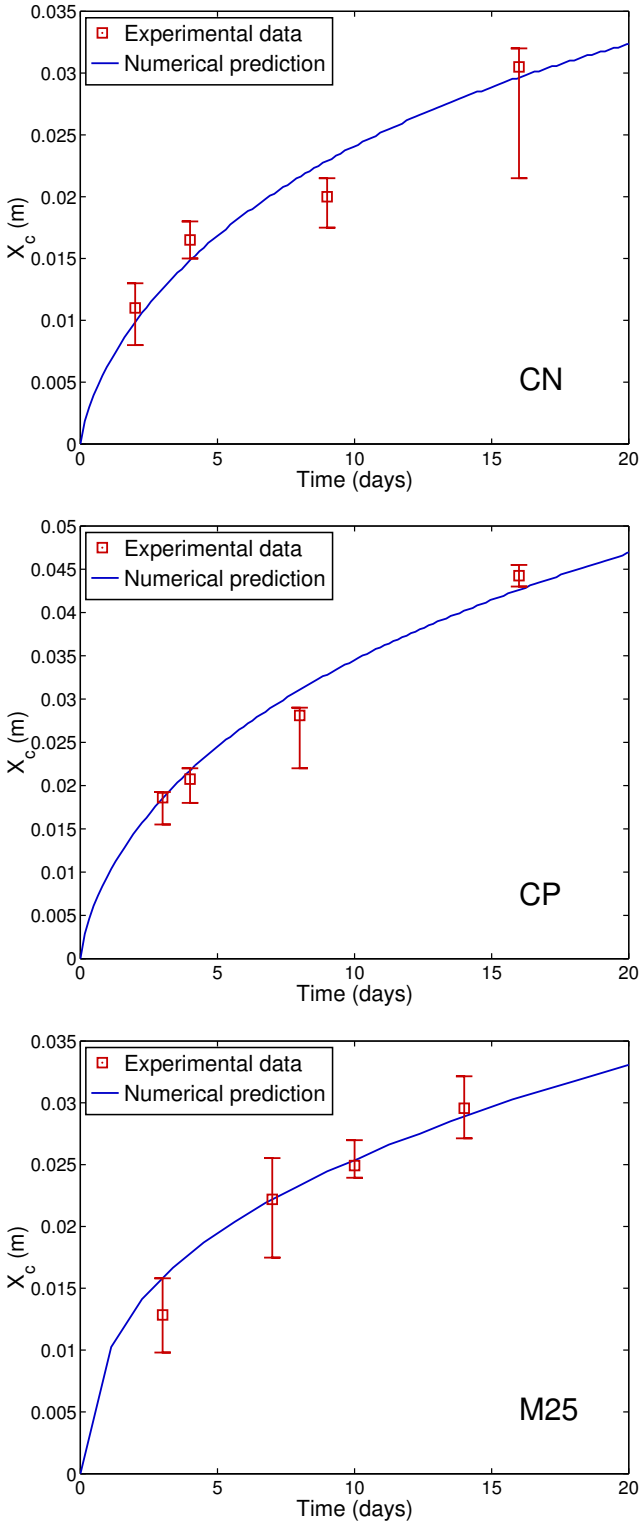


FIGURE 5.7 – Calibration des paramètres de la loi Millington (diffusion en phase gazeuse) à partir de résultats expérimentaux des profondeurs de carbonatation X_c des pâtes de ciment CN et CP et du béton M25.

importants (de l'ordre de l'unité) et soulignent la difficulté de trouver des valeurs intrinsèques pour ces paramètres.

5.4.3.2 Deuxième étape : calibration du temps caractéristique de la cinétique de carbonatation de la portlandite

Dans un second temps, le temps caractéristique de la cinétique de carbonatation de la portlandite $\tau_{\mathtt{CH}}$ est calibré par analyse inverse d'un profil de teneur en portlandite $n_{\mathtt{CH}}$. Le temps caractéristique de la cinétique de carbonatation des C-S-H $\tau_{\mathtt{CSH}}$ est supposé être toujours égal à 10^{-5} s, tandis que les valeurs obtenues dans la première étape de la calibration pour les paramètres (x_{D_1} et x_{D_2}) du facteur de résistance sont choisies pour chaque matériau (*cf.* Tableau 5.6). Les profils expérimentaux à disposition pour les matériaux CP et M25 (déterminés par ATG) possèdent trop peu de points pour décrire avec précision la pente de la teneur en portlandite $n_{\mathtt{CH}}$ dans la zone partiellement carbonatée (*cf.* Figure 5.7). Réaliser une analyse inverse avec de telles données ne permet pas de converger vers une valeur pertinente du temps caractéristique $\tau_{\mathtt{CH}}$. Un problème similaire apparaît pour la pâte de ciment CN, aux échéances de 30 et 114 jours. Néanmoins, à l'échéance de 57 jours, l'analyse thermogravimétrique a été réalisée deux fois pour la pâte de ciment CN. Les données expérimentales rassemblée dans un seul profil sont suffisantes pour évaluer la pente de la teneur en portlandite $n_{\mathtt{CH}}$. Le temps caractéristique de la cinétique de carbonatation de CH $\tau_{\mathtt{CH}}$ est alors calibré sur ce profil.

5.4.3.3 Troisième étape : calibration du temps caractéristique de la cinétique de carbonatation des silicates de calcium hydratés

Dans un troisième temps, le temps caractéristique de la cinétique de carbonatation des C-S-H $\tau_{\mathtt{CSH}}$ est calibré par analyse inverse d'un profil de teneur en carbonate de calcium $n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}$. Une discussion similaire à celle menée pour les profils de teneur en portlandite $n_{\mathtt{CH}}$, à propos du nombre de points expérimentaux disponibles, peut être engagée et les mêmes conclusions sont obtenues. Le temps caractéristique de la cinétique de carbonatation de C-S-H $\tau_{\mathtt{CSH}}$ est calibré sur le profil de la teneur en carbonate de calcium $n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}$ à 57 jours pour la pâte de ciment CN (combinaison des données expérimentales pour deux éprouvettes). Les valeurs des paramètres (x_{D_1} et x_{D_2}) du facteur de résistance considérées sont celles obtenues à la première étape (*cf.* Tableau 5.6) et la valeur de $\tau_{\mathtt{CH}}$ est celle précédemment calibrée à la deuxième étape.

5.4.3.4 Résultats de la calibration

Les deuxièmes et troisièmes étapes (calibration des temps caractéristiques $\tau_{\mathtt{CH}}$ et $\tau_{\mathtt{CSH}}$) sont répétées plusieurs fois, en tenant compte des valeurs calibrées précédemment (x_{D_1}, x_{D_2}, $\tau_{\mathtt{CH}}$ ou $\tau_{\mathtt{CSH}}$) afin de converger vers la solution la plus proche des données expérimentales, à la fois du profil de teneur en portlandite $n_{\mathtt{CH}}$, mais également du profil de teneur en carbonates de calcium $n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}$. La Figure 5.8 (au centre, pour l'échéance de 57 jours) propose une comparaison entre les profils de teneurs en carbonate de calcium $n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}$ et en portlandite $n_{\mathtt{CH}}$, calibrés à l'aide du modèle de carbonatation et les données expérimentales. Les

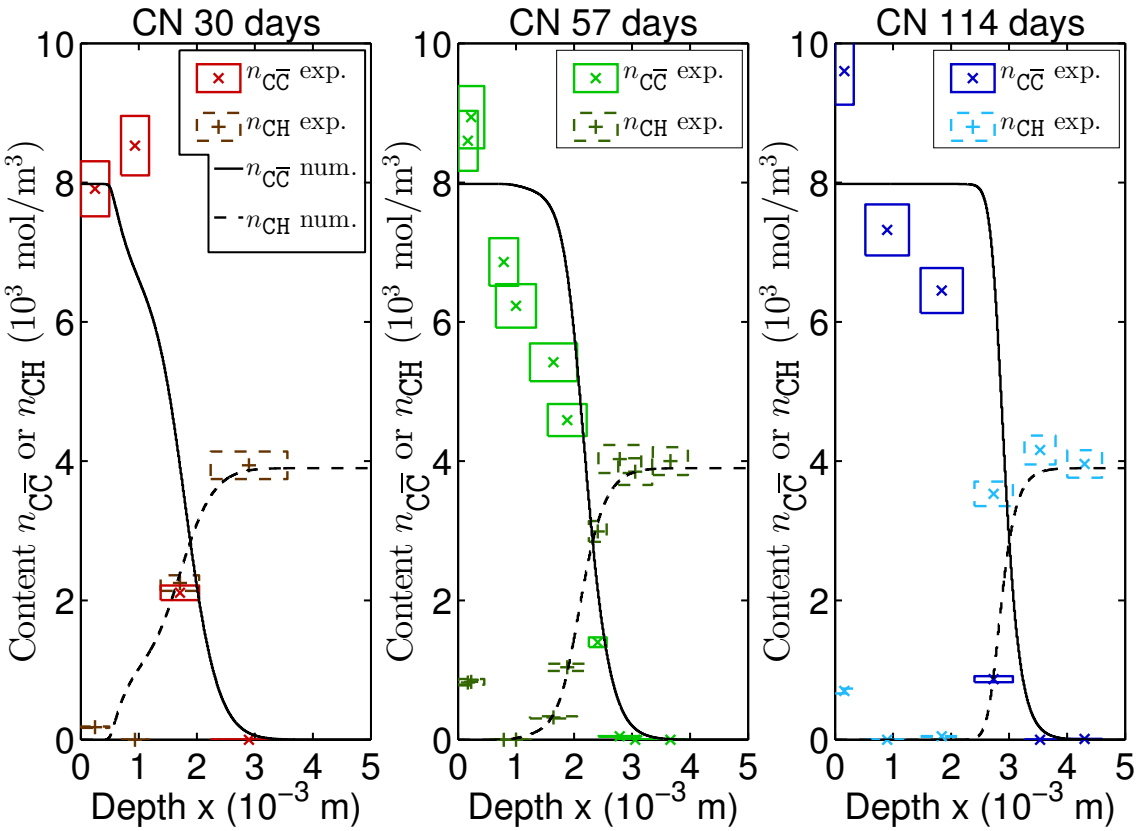


FIGURE 5.8 – Profils des teneurs en portlandite et en carbonates de calcium, comparaison des résultats expérimentaux obtenus par ATG et des prédictions du modèle pour la pâte de ciment CN. Les profils à 57 jours sont utilisés la calibration. Les valeurs obtenues expérimentalement sont indiquées à l'aide des symboles (×) et (+) tandis que les rectangles correspondent aux erreurs à la fois en termes de profondeur et en termes de teneurs en composés solides.

résultats numériques obtenus sont très cohérents avec les données expérimentales puisque dans la zone partiellement carbonatée, les pentes des profils expérimentaux de $n_{C\overline{C}}$ et de n_{CH} sont bien décrits par le modèle.

Les valeurs obtenues pour les temps caractéristiques τ_{CH} et τ_{CSH} sont indiquées dans le Tableau 5.7 ainsi que le coefficient de détermination ajusté et centré $R^2_{c,adj}$ afin d'évaluer la qualité de la calibration. Pour le profil de teneur en portlandite n_{CH}, la valeur de $R^2_{c,adj}$ est de 0,928, ce qui signifie un résultat de calibration très satisfaisant. Dans le cas de la teneur en carbonate de calcium $n_{C\overline{C}}$, le coefficient de détermination ajusté et centré $R^2_{c,adj}$ a une valeur plus faible ($R^2_{c,adj}$ = 0,827). Un tel résultat peut s'expliquer par l'écart existant entre le profil numérique et les données expérimentales dans les premiers millimètres depuis le bord de l'éprouvette (pour une profondeur comprise entre 0 et 20 mm). Néanmoins, au vu de la Figure 5.8 (profil de la pâte de ciment CN à 57 jours), il est possible de conclure que l'identification reste satisfaisante pour prédire les fronts de carbonatation de la portlandite et celui de la formation des carbonates de calcium.

Concernant les temps caractéristiques τ_{CH} et τ_{CSH} des cinétiques des réactions de carbonatation (*cf.* Ta-

bleau 5.7), les valeurs obtenues ont le même ordre de grandeur, ce qui est cohérent avec les résultats expérimentaux de Morandeau [2] qui indiquait des réactions simultanées de carbonatation de CH et des C-S-H. La valeur de τ_{CSH} obtenue dans ce chapitre est proche de celle calibrée par Thiéry [3] qui avait trouvé un temps caractéristique de 3000 s en considérant des expériences de carbonatation de C-S-H de synthèse.

5.4.4 Validation de la calibration du modèle de carbonatation

5.4.4.1 Profils expérimentaux de teneurs en portlandite et en carbonate de calcium

Seuls, les profils de teneurs en carbonate de calcium $n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ et de portlandite $n_{\mathtt{CH}}$ pour la pâte de ciment CN, à l'échéance de 57 jours, ont été utilisés pour la calibration. Dans la Section 5.4.2, il a été précisé que des profils ont également été déterminés à d'autres échéances pour la pâte de ciment CN, mais également pour la pâte de ciment CP et le béton M25. Il est donc possible de comparer les profils prédits par le modèle de carbonatation avec ces données expérimentales en considérant les paramètres identifiés précédemment. Les temps caractéristiques $\tau_{\mathtt{CH}}$ et $\tau_{\mathtt{CSH}}$ calibrés pour CN, seront appliqués aux matériaux CP et M25. Ceci constituera une forme de validation si les prédictions numériques sont similaires aux profils expérimentaux. Les Figures 5.8 et 5.9 permettent d'illustrer la comparaison entre les prédictions numériques et les données expérimentales pour les trois matériaux CN, CP et M25.

Considérons tout d'abord les échéances complémentaires pour la pâte de ciment CN, soit 30 et 114 jours (*cf.* Figure 5.8). De manière qualitative, en observant les profils numériques illustrés sur la Figure 5.8, la calibration a permis de capturer de manière globale la position du front de carbonatation à ces deux échéances. Néanmoins, des écarts résiduels n'ont pas pu être totalement comblés par la calibration. Par exemple, pour les profils de teneur en portlandite $n_{\mathtt{CH}}$, la teneur résiduelle mesurée au bord de l'éprouvette ne peut être prise en considération par le modèle.

Les prédictions des teneurs en portlandite (CH) et en carbonates de calcium ($\mathtt{C\overline{C}}$) ont également été réalisées pour la pâte de ciment CP aux échéances de 30, 56 et 118 jours. La Figure 5.9 permet d'observer une prédiction pertinente du front de carbonatation pour toutes les échéances. Des écarts sont toutefois observés entre les prédictions numériques et les données expérimentales. De nouveau, la présence de portlandite résiduelle au bord de l'éprouvette de béton n'est pas décrite par le modèle. De plus, le modèle ne prend pas en compte de manière satisfaisante le ralentissement de la carbonatation dans la zone du bord de l'éprouvette dû à une pâte de ciment CP sans doute trop sèche à l'état initial.

TABLEAU 5.7 – Valeurs calibrées des temps caractéristiques des cinétiques de carbonatation de la portlandite et des silicates de calcium, et estimation du succès de cette calibration à l'aide du coefficient de détermination ajusté et centré $R^2_{\mathrm{c,adj}}$.

CN - 57 jours			
$\tau_{\mathtt{CH}}$ (s)	4923	$R^2_{\mathrm{c,adj}}$ (-)	0,928
$\tau_{\mathtt{CSH}}$ (s)	2691	$R^2_{\mathrm{c,adj}}$ (-)	0,827

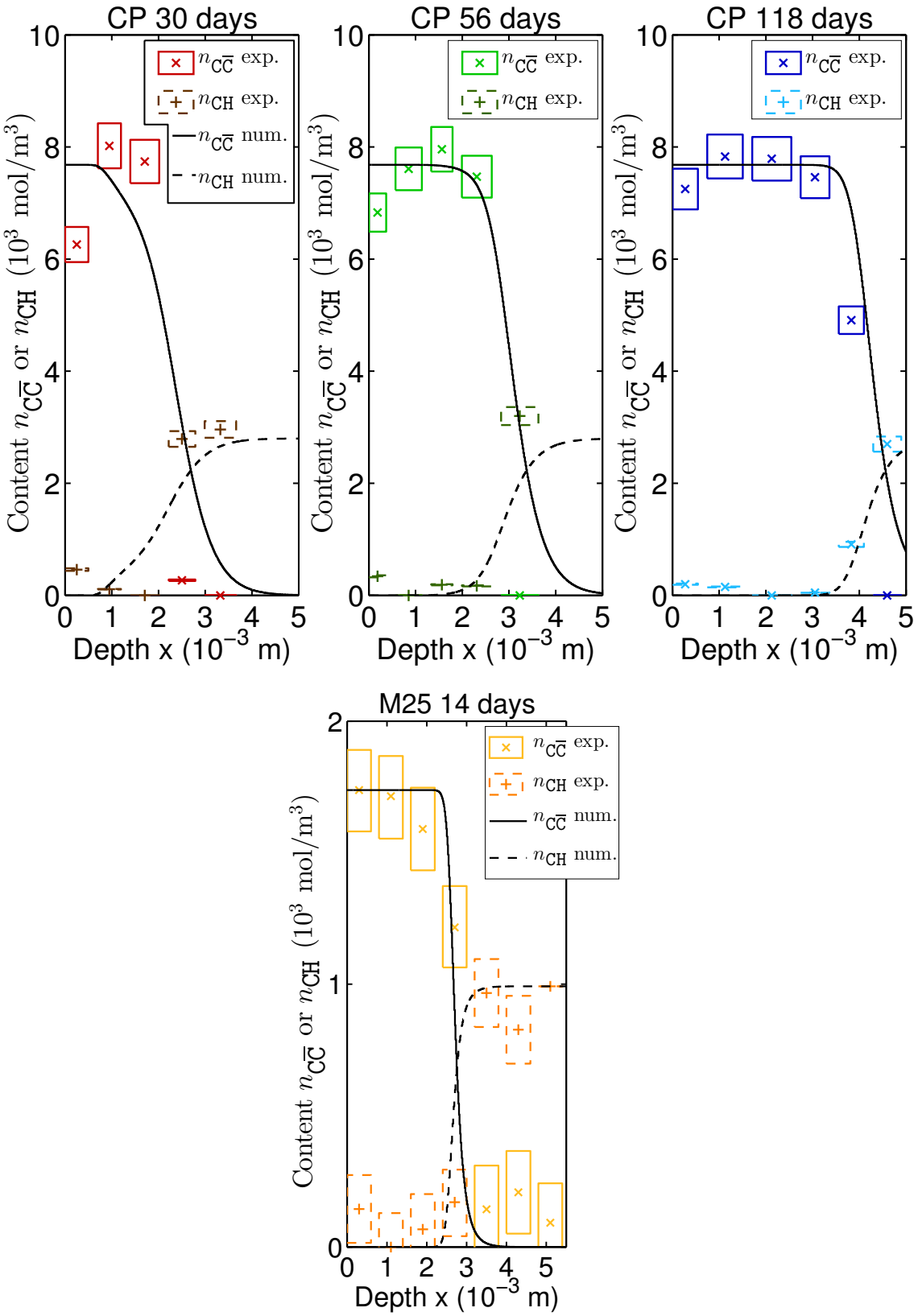


FIGURE 5.9 – Profils des teneurs en portlandite et en carbonates de calcium, comparaison des résultats expérimentaux obtenus par ATG et des prédictions du modèle pour la pâte de ciment CP et le béton M25. Les valeurs obtenues expérimentalement sont indiquées à l'aide des symboles (×) et (+) tandis que les rectangles correspondent aux erreurs à la fois en termes de profondeur et en termes de teneurs en composés solides.

Enfin, les prédictions des teneurs en CH et en $\overline{\text{CC}}$ pour le béton M25 à l'échéance de 14 jours sont également comparées aux données expérimentales déduites des ATG. La Figure 5.9 permet de mener qualitativement cette comparaison et conduit à penser que la prédiction est satisfaisante. Ce résultat positif laisse supposer un caractère « intrinsèque » aux temps caractéristiques τ_{CH} et τ_{CSH}. Ceux-ci, déterminés pour la carbonatation accélérée à une fraction de dioxyde de carbone extérieure de 10 % de la pâte de ciment CN, sont capables de prédire le comportement du béton M25 soumis à une autre fraction de CO_2 plus élevée (50 %).

5.4.4.2 Profils de saturation en eau liquide et de porosité

Le suivi des essais de carbonatation accélérée regroupe également la détermination de profils de saturation et de porosité pour les deux pâtes de ciment CN (trois échéances : état initial, 57 et 106 jours) et CP (deux échéances : état initial et 111 jours). Les Figures 5.10 et 5.11 illustrent la comparaison entre les prédictions numériques et les données expérimentales pour CN et CP, respectivement. Les incertitudes expérimentales (barres d'erreur) sur la porosité et sur la saturation ont été calculées [280] et sont reportées sur les deux figures. Les profondeurs de carbonatation expérimentales aux échéances des profils de saturation en eau liquide et de porosité sont également indiquées.

Les profils expérimentaux de saturation en eau liquide (S) et de porosité (ϕ), issus de mesures gammadensimétriques, sont à manipuler avec précaution. Ceux-ci ont été obtenus à partir d'éprouvettes pour lesquelles une re-saturation sous vide et un séchage à 105°C ont été réalisés. L'effet du séchage sur la microstructure est non négligeable, et a donc des répercussions sur les valeurs de la saturation et de porosité. De plus, une incertitude est associée à la méthode gammadensimétrique (valeurs et position des points), comme cela est représentée sur les Figures 5.10 et 5.11.

On note très clairement que les différents profils de S et de ϕ n'ont pas été correctement prédits, à l'exception du profil de porosité pour la pâte CP à l'échéance de 111 jours. Il est néanmoins important d'identifier si certaines tendances, qui émergent dans les profils expérimentaux, se retrouvent dans les prédictions numériques.

Les profils expérimentaux de porosité illustrent clairement la diminution de porosité provoquée par la carbonatation. Dans le cas de la pâte de ciment CN, la propagation du front de carbonatation est observée entre 57 et 106 jours. Les résultats concordent avec ceux obtenus par projection de phénolphtaléine. Pour la pâte de ciment CP, une remontée du profil de porosité au bord de l'éprouvette est observée, cohérent avec la portlandite résiduelle observée dans cette zone. La carbonatation est maximale à environ 10 mm du bord et conduit à observer les porosités les plus fiables à cette profondeur.

La prédiction de la porosité obtenue pour la pâte de ciment CP est convaincante et est proche des valeurs obtenues par gammadensimétrie, à l'exception de la remontée de porosité au bord de l'éprouvette. Cette exception était attendue car le modèle de carbonatation utilisée dans cette section ne traite pas de ce phénomène. Dans le cas de la pâte de ciment CN, la chute de porosité est cohérente, mais ne se positionne pas à la bonne profondeur pour les échéances de 57 et 106 jours. Les prédictions numériques surestiment la profondeur pour laquelle la porosité a chuté.

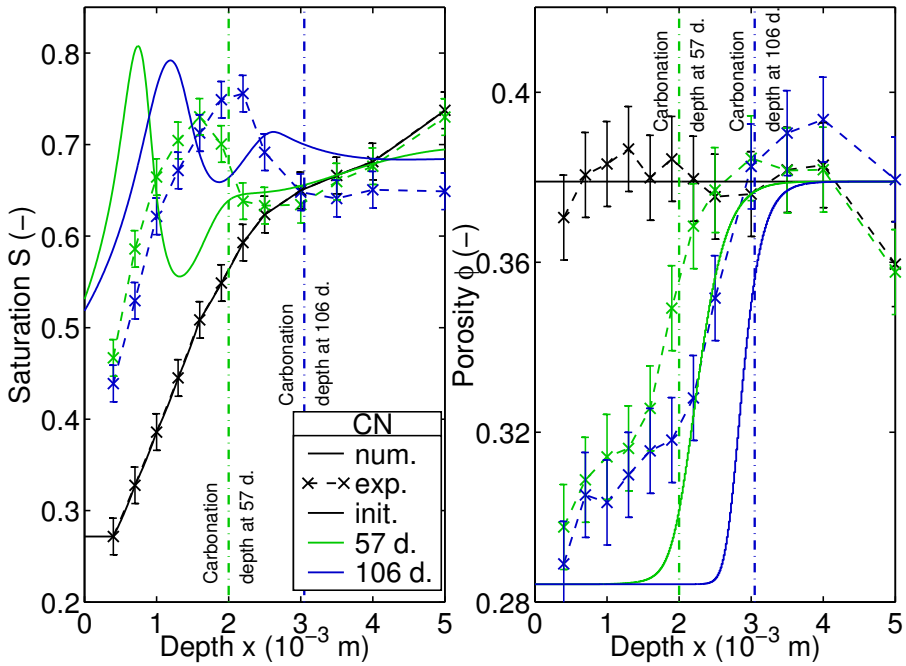


FIGURE 5.10 – Profils de taux de saturation en eau liquide et de porosité, comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la pâte de ciment CN.

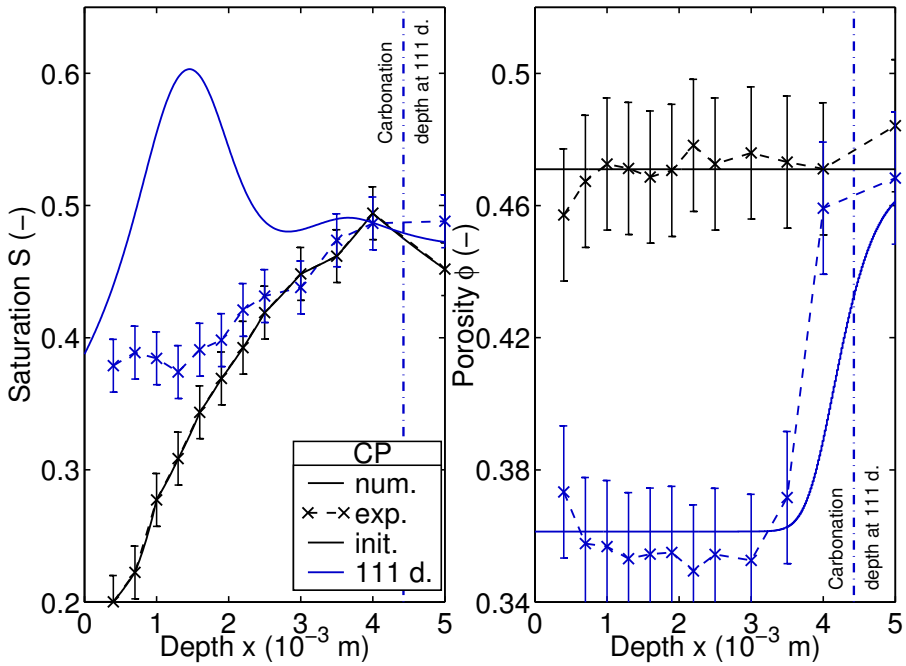


FIGURE 5.11 – Profils de taux de saturation en eau liquide et de porosité, comparaison des résultats expérimentaux et numériques pour la pâte de ciment CP.

Considérons ensuite les profils de saturation en eau liquide expérimentaux obtenus pour les pâtes de ciment CN et CP. Pour les deux matériaux, l'état initial est loin d'être homogène malgré le prétraitement utilisé (*cf.* Section 5.4.2). Il est donc nécessaire de tenir compte de ces gradients d'humidité présents initialement lors de la simulation numérique des essais de carbonatation accélérée. Pour la pâte CN, les courbes en forme de cloche obtenue aux échéances de 57 et 106 jours soulignent deux phénomènes simultanés : l'eau relarguée par la carbonatation et la réduction de la porosité. L'eau crée par carbonatation a tendance à ne pas se répartir vers le cœur du matériau car les profils de saturation en zone non carbonatée de l'état initial et après 57 jours de carbonatation se superposent. Pour la pâte CP, la libération d'eau par carbonatation est également observée (en simultanée de la réduction de la porosité).

Pour les deux pâtes de ciment, les prédictions numériques ont un pic de saturation en eau liquide dans la zone carbonatée. Pour la pâte de ciment CN, un léger décalage de profondeur, ainsi qu'une différence de hauteur, sont observés avec les données expérimentales. La différence de hauteur s'explique sans doute par la différence de porosité observée entre les prédictions numériques et les données expérimentales (*cf.* Figure 5.11). Pour ces dernières, une variation de porosité subsistent dans la zone supposée totalement carbonatée. Cela n'est pas décrit par notre modèle et crée un premier écart. De plus, on observe un écart avec la porosité de la zone carbonatée simulée et la valeur minimale de porosité déterminée expérimentalement. Cette écart est dû à la méthode employée pour déterminer la variation de volume molaire entre les silicates de calcium hydratés et les carbonates de calcium. Une valeur moyenne a été retenue pour les deux pâtes de ciment CN et CP. Un tel pic de saturation S n'apparaît pas dans les données expérimentales de CP. Cette différence entre la simulation numérique et les données expérimentales ne peut être imputée à la porosité (les profils numériques et expérimentaux sont très proches) mais plutôt à un relargage d'eau dans le modèle trop important. Une autre explication peut également être proposée. La description de l'advection de l'eau liquide dans la zone carbonatée n'est peu-être pas adéquat à la pâte de ciment CP. Il aurait sans doute fallu prendre en compte l'accroissement possible de perméabilité avec la création de macropores.

Le modèle de carbonatation prédit également une zone de saturation en eau liquide plus faible à proximité du pic de saturation vers le cœur du matériau. Cette zone n'existe pas dans les données expérimentales. Ce résultat est dû à la prise en compte de la diffusion ternaire des trois gaz, air sec, vapeur d'eau et dioxyde de carbone. La Figure 5.12 illustre cela en comparant les profils obtenus pour les modèles $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&a\&CO}_2}$ et $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$ avec les mêmes données d'entrée (celle de l'essai de carbonatation accélérée de Morandeau [2]). Pour rappel, ces modèles ont été défini dans la Section 5.3 et diffèrent seulement par leur écriture de la diffusion des trois gaz. La zone de faible saturation n'est pas observée pour le modèle $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&a\&CO}_2}$, ce qui confirme que l'influence du couplage de la diffusion du dioxyde de carbone avec celle de la vapeur d'eau.

5.5 Analyse de sensibilité fiabiliste du modèle ternaire de carbonatation

L'analyse de sensibilité fiabiliste du modèle de carbonatation $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$ va considérer un essai de carbonatation accélérée pour les pâtes de ciment CN et CP. L'essai de carbonatation accélérée considéré

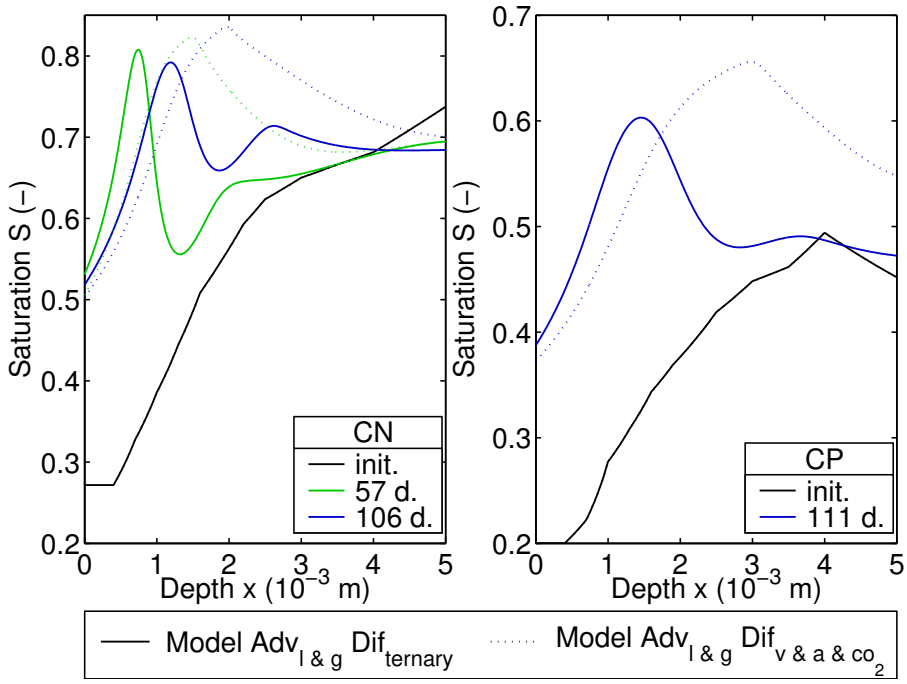


FIGURE 5.12 – Comparaison des profils de saturation en eau liquide pour les modèles $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{v\&a\&CO}_2}$ et $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$ pour les pâtes de ciment CN et CP.

impose, du point de vue hydrique, un équilibre initial de l'éprouvette avec l'extérieur à une humidité relative égale à 63 %. Il s'agit d'un cas d'étude car les résultats expérimentaux montrent qu'il est difficile dans un temps raisonnable d'obtenir un état homogène par un séchage à une telle humidité. La fraction de dioxyde de carbone (CO_2) de l'environnement est imposée à différentes valeurs, 0,04 %, 3 %, 10 % et 50 % de la pression atmosphérique. La valeur de 50 % correspond à celle recommandée par la norme française [122] pour les essais de carbonatation accélérée, tandis que la valeur de 10 % est celle qui a été retenue par Morandeau [2]. La valeur de 3 %, utilisée par Bertin [266], est une des valeurs mises en discussion dans le projet de norme expérimentale européenne pour les essais de carbonatation accélérée. Enfin, la valeur de 0,04 % correspond à la valeur moyenne du CO_2 dans l'atmosphère [120].

L'accélération de la carbonatation porte également sur les conditions d'humidité relative puisque les cycles d'humidification-séchage ne sont pas pris en compte et l'humidité relative est contrôlée à une valeur pour laquelle la carbonatation est optimale. Une telle analyse de sensibilité a pour objectif de déterminer les paramètres de l'essai à maîtriser (humidité relative dans l'enceinte, taux de dioxyde de carbone, *etc.*) et d'identifier les propriétés des matériaux les plus influentes.

5.5.1 Du modèle de carbonatation à la prédiction de la durée de vie

Le modèle de carbonatation $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\ \texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$ (*cf.* Section 5.3) considéré ne permet pas de prédire le pH de la solution interstitielle à toute échéance de temps et à toute profondeur. Or, d'après la Section 1.4, la corrosion induite par la carbonatation résulte d'une baisse de celui-ci au droit des armatures, entraînant la

dépassivation de ces dernières. Dans la littérature, il est couramment admis, comme critère discriminant, que la corrosion peut être initiée une fois une valeur critique de pH atteinte (entre 9 et 13). Malgré les données de sortie limitées du modèle, il reste possible d'évaluer la zone où la baisse de pH a lieu en considérant le profil de teneur en carbonate de calcium $n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}$. Dans la zone totalement carbonatée, $n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}$ est maximale et le pH est inférieur à 9, tandis que, dans la zone saine, cette dernière est nulle et le pH y est très basique (autour de 13-13,5), comme usuellement pour les matériaux cimentaires. Entre ces deux parties, une certaine épaisseur du matériau est partiellement carbonatée, *i.e.* la zone où le pH diminue et $n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}$ augmente. La valeur critique de pH pour laquelle la corrosion peut s'initier doit donc correspondre à une valeur spécifique de $n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}$ (cette teneur est une des données de sortie du modèle). Faute de résultats disponibles dans la littérature permettant de statuer sur la valeur seuil du pH et son équivalent en termes de teneur en $\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}$, il a été choisi de retenir un seuil par défaut pour $n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}$, correspondant à la moitié de la valeur maximale. Ainsi, le scénario de défaillance d'une structure en béton armé vis-à-vis de la corrosion induite par carbonatation est défini par la fonction d'état-limite suivant :

$$G(\mathbf{X},t) = e - x_{n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}=\frac{1}{2}n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}^{max}}(\mathbf{X},t) \tag{5.3}$$

où $x_{n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}=\frac{1}{2}n_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}}^{max}}$ est la profondeur maximale pour laquelle la moitié du maximum de carbonates de calcium a été formée. e est l'épaisseur d'enrobage pour le premier lit d'armatures.

En considérant l'environnement le plus sévère pour la corrosion induite par la carbonatation (XC4), défini par la norme européenne EN 206 [13], une valeur minimale de l'enrobage e est égale à 3,5 cm. Cette valeur sera retenue pour l'analyse de sensibilité fiabiliste.

5.5.2 Description des données d'entrée probabilistes

Le Tableau 5.8 propose une synthèse des lois statistiques retenues pour les différentes données d'entrée du modèle. Il est à noter que ce tableau précise également celles qui ont été considérées comme déterministes.

Les premières données d'entrée probabilisées sont des propriétés des matériaux. Pour la porosité accessible à l'eau ϕ_0, la loi statistique, utilisée dans les Sections 3.4 et 4.2.2, a été considérée en s'appuyant sur les mêmes données de la littérature [61,211,212,244]. Aït-Mokhtar *et al.* [244] avait proposé pour la perméabilité au gaz une distribution log-normale avec un coefficient de variation proche de 10 %. Cette loi statistique est choisie pour la perméabilité à l'eau liquide $K_{\mathrm{l}}^{\mathrm{NC}}$, faute de données de la littérature. Au contraire, la perméabilité au gaz K_{g} a été considérée comme déterministe parmi les propriétés des matériaux. Ce choix suit les conclusions de l'analyse de sensibilité des modèles de transport d'humidité (*cf.* Section 4.2). Cette dernière avait révélé que K_{g} influait peu sur les transferts d'humidité. Les paramètres de l'équation de van Genuchten utilisée pour décrire l'isotherme principale de désorption sont décrits par une loi log-normale avec un coefficient de variation égal à 10 % (choix arbitraire). Cette distribution statistique est adaptée pour décrire la variabilité de nombreux phénomènes physiques (le coefficient de variation restant à déterminer suivant les connaissances des experts). Ce choix repose principalement sur le fait que cette loi statistique est très simple et son support est limité aux réels positifs.

De plus, la valeur de 10 % pour le coefficient de variation est significative sans toutefois être disproportionnée. L'approche mise en place dans cette section pourra être renouvelée dans le cas où des essais expérimentaux auront été réalisés pour mieux décrire les distributions statistiques de ces propriétés. Les teneurs initiales en portlandite (CH) et en silicates de calcium hydratés (C-S-H) sont également des propriétés du matériau à considérer. Celles-ci correspondent à la quantité de matière carbonatable dans le matériau qui représentent la résistance du matériau à la carbonatation. Une loi log-normale de coefficient de variation égal à 10 % a été retenue par défaut pour les teneurs initiales en CH et en C-S-H, faute de données expérimentales.

Les conditions initiales et limites de l'essai sont également à considérer. Lors d'un essai de carbonatation accéléré, l'état hydrique initial est un des éléments les plus influents sur la pénétration du dioxyde de carbone (CO_2). Les données expérimentales de Morandeau [2] et de Thiéry [3] ont montré qu'il était difficile d'avoir une saturation en eau liquide initiale homogène par pré-traitement. C'est pourquoi cette

TABLEAU 5.8 – Lois statistiques considérées pour les données d'entrée du modèle de carbonatation.

Données d'entrée				**Loi statistique**	**Coefficient de variation**
Propriétés du matériau	Porosité moyenne accessible à l'eau ϕ_0 (-) (age[a])			LN	10%
	Perméabilité à l'eau liquide K_l^{NC} (10^{-22} m^2)			LN	10%
	Perméabilité au gaz K_g (10^{-16} m^2)			D	-
	Teneur initiale en CH n^0_{CH} (mol/m^3)			LN	10%
	Teneur initiale en C-S-H n^0_{CSH} (mol/m^3)			LN	10%
	WVSI	Désorption	a_d (10^6 Pa)	LN	10%
			n_d (-)	LN	10%
Conditions initiales			S (-)	LN	10%
			P_g (10^5 Pa)	D	-
			$P^{ext}_{CO_2}$ (10^5 Pa)	D	-
Conditions limites			RH (-)	LN	10%
			P_g (10^5 Pa)	D	-
			$P^{ext}_{CO_2}$ (10^5 Pa)	LN	10%
Paramètres du modèle	Paramètres du facteur de résistance		x_{D_1} (-)	D	-
			x_{D_2} (-)	D	-
	Perméabilité relative à l'eau liquide $k^{Mua}_{rl,d}(S)$		l_{Mua} (-)	D	-
			q_{Mua} (-)	D	-
	Perméabilité relative au gaz $k^{Mu}_{rg}(S)$		$l_{k_{rg}}$ (-)	D	-
			$q_{k_{rg}}$ (-)	D	-
			$\gamma_{k_{rg}}$ (-)	D	-
	Variation de la porosité ϕ due à la carbonatation		ΔV_m^{CH} (10^6 m^3/mol)	D	-
			ΔV_m^{CSH} (10^6 m^3/mol)	D	-
	Variation de K_l due à la carbonatation		Γ_{K_l} (-)	D	-
			ϕ_{K_l} (-)	D	-
	Émissivité		E (10^{-8} s/m)	D	-

Les lois statistiques sont indiquées en utilisant des abréviations : distributions log-normale (LN), uniforme (U) et déterministe (D).

[a] Pour les expériences de porosité à l'eau, les éprouvettes ont suivi une cure dans de l'eau pendant une période indiquée entre parenthèses.

donnée d'entrée sera considérée comme une variable aléatoire de loi statistique log-normale et de coefficient de variation égal à 10 %. Deux autres conditions initiales existent et concernent la pression de gaz P_g et celle du dioxyde de carbone P_{CO_2}. Celles-ci vont être considérées comme déterministes, car la pression de gaz à l'intérieur du matériau est à l'équilibre avec la pression atmosphérique et P_{CO_2} est supposée être nulle à l'état initial.

Les conditions limites de l'essai sont de trois types : l'humidité relative RH contrôlée au sein de l'enceinte de carbonatation, la pression de gaz et la fraction de dioxyde de carbone $f_{CO_2}^{ext}$ à laquelle le matériau cimentaire est exposé. Lors de l'essai de carbonatation accélérée, l'humidité relative extérieure RH^{ext} est maintenue constante dans le dessiccateur avec une marge d'erreur de 5 %. De telles conditions amènent à considérer pour cette donnée d'entrée, une loi log-normale avec un coefficient de variation égal à 10 % (celui-ci majore la variation de 5 % de l'humidité relative RH garantie par la solution saline). Pour la fraction de CO_2 imposée dans l'enceinte de carbonatation, les essais de carbonatation accélérée, menés par Morandeau [2], Thiéry [3] et Saillio [153], montrent qu'il est difficile de maintenir une fraction constante de CO_2, du fait de l'ouverture de l'incubateur pour manipuler les éprouvettes. C'est pourquoi cette donnée d'entrée est considérée comme une variable aléatoire avec une loi statistique choisie par défaut, *i.e.* une loi log-normale avec un coefficient de variation égal à 10 %. La dernière condition limite est celle qui concerne la pression de gaz P_g, qui sera considérée comme déterministe et prise égale à la pression atmosphérique.

Enfin, parmi les données d'entrée du modèle, il reste à considérer les paramètres du modèle de carbonatation . Ceux-ci dépendent de la description adoptée pour chacune des lois auxquelles ils sont associés (*cf.* Section 1.3.4.2). Il est difficile de donner un sens aux distributions statistiques de ces paramètres et ceux-ci seront donc considérés dans cette analyse de sensibilité comme déterministes. L'objectif poursuivi par cette analyse de sensibilité fiabiliste vise en effet prioritairement à établir l'influence des propriétés des matériaux et des conditions initiales et extérieures de l'essai.

5.5.3 Indice de fiabilité

L'objectif de cette section est de réaliser une analyse de sensibilité fiabiliste. L'indice de fiabilité β a donc peu de sens vis-à-vis d'un calcul de durée de vie d'une structure en béton armé car des conditions de carbonatation accélérée sont considérées.

La Figure 5.13 illustre les profils de l'indice de fiabilité β (appelé ci-après β-courbes) pour les pâtes de ciment CN et CP, pour différentes conditions d'exposition en dioxyde de carbone CO_2 : la fraction f_{CO_2} est prise égale à 0,04 %, 3 %, 10 % et 50 %. Ces calculs ont été réalisés en considérant l'approche fiabiliste *FORM*. La valeur de 1,5 pour l'indice de fiabilité β est indiquée à l'aide d'une ligne en pointillée noir, afin de déterminer la durée pour laquelle l'analyse de sensibilité fiabiliste est réalisée.

Pour des fractions de CO_2 extérieures similaires, la comparaison entre les deux pâtes de ciment CN et CP en termes d'indice de fiabilité s'accorde avec la microstructure, les propriétés de transport des matériaux et les teneurs initiales en matériau carbonatable puisque les valeurs de β sont moins élevées pour CP que pour CN. Pour un même matériau, il est possible de comparer les indices de fiabilité pour

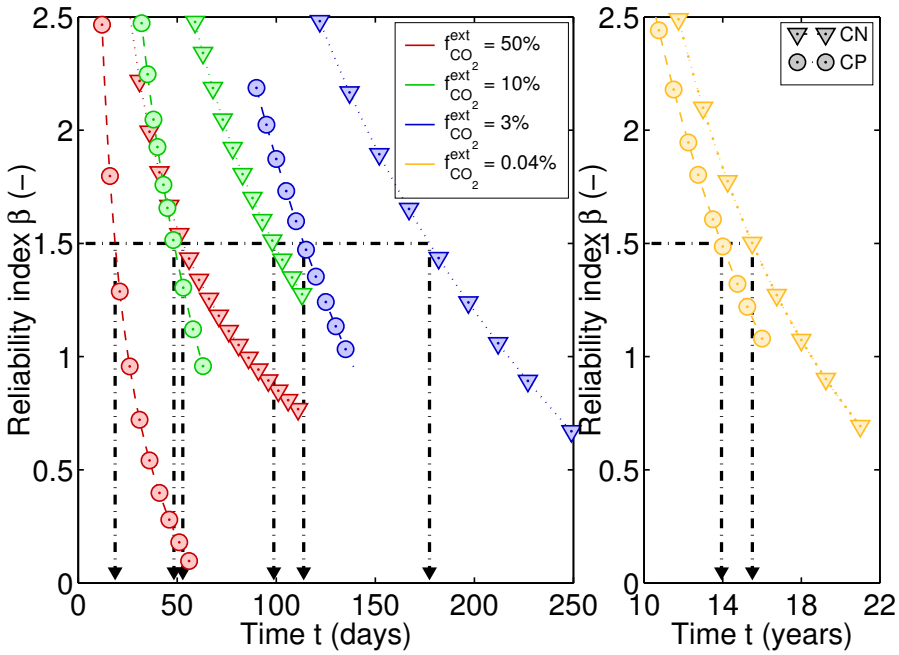


FIGURE 5.13 – Profils de l'indice de fiabilité β des deux pâtes de ciment CN et CP étudiées pour différents essais de carbonatation (carbonatation accélérée à 0,04 %, 3 %, 10 % et 50 % de fraction de dioxyde de carbone et à une humidité relative extérieure contrôlée à 63 %).

TABLEAU 5.9 – Détermination du temps τ pour lequel l'analyse de sensibilité est réalisée pour différentes conditions d'exposition en CO_2 : 50 %, 10 %, 3 % et 0,04 %.

Pâtes de ciment	$f^{ext}_{CO_2}$ **= 50 %**	$f^{ext}_{CO_2}$ **= 10 %**	$f^{ext}_{CO_2}$ **= 3 %**	$f^{ext}_{CO_2}$ **= 0,04 %**
CN	53 j	99 j	177 j	15,5 a
CP	19 j	48 j	114 j	14 a

différentes fractions de CO_2 d'exposition. Les β-courbes se classent logiquement suivant la fraction de CO_2 à laquelle est soumis le matériau cimentaire : 50 %, 10 %, 3 % et 0,04 %.

5.5.4 Résultats de l'analyse de sensibilité fiabiliste

L'analyse de sensibilité fiabiliste est menée aux temps τ pour lequel l'indice de fiabilité β est égal à 1,5. Le Tableau 5.9 synthétise les valeurs de τ obtenues pour les deux pâtes de ciment et les différentes fractions de dioxyde de carbone (CO_2) auxquelles le matériau cimentaire est exposé. Cette section s'organise de la manière suivante : une analyse de sensibilité fiabiliste globale est réalisée à l'aide des cosinus directeurs α ; par la suite, une analyse plus fine est mise en œuvre en utilisant les élasticités par rapport à la moyenne ε_m et à l'écart-type ε_σ.

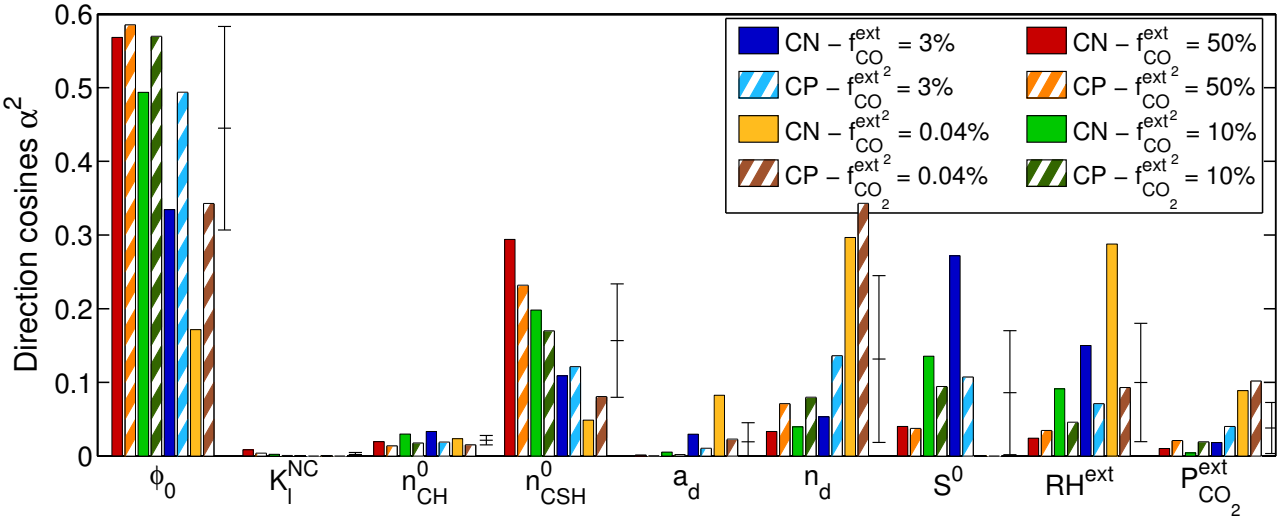


FIGURE 5.14 – Carrés des cosinus directeurs α^2 des données d'entrée variabilisées pour les deux pâtes de ciment CN et CP étudiées et pour différentes fractions extérieures de dioxyde de carbone (0,04 %, 3 %, 10 % et 50 % de fraction de CO_2).

5.5.4.1 Cosinus directeurs

La Figure 5.14 illustre les carrés des cosinus directeurs α^2 pour chaque donnée d'entrée, en considérant différentes fractions extérieures de dioxyde de carbone ($f^{ext}_{CO_2}$). Pour une fraction $f^{ext}_{CO_2}$ donnée, des tendances similaires sont observées entre les deux pâtes de ciment.

Contrairement aux précédentes études sensibilités (pénétration des ions chlorure, *cf.* Section 3.6, et transferts d'humidité, *cf.* Section 4.2), un nombre important de données d'entrée du modèle présente un cosinus directeur différent de zéro. Toutes les données d'entrée semblent donc influer sur les prédictions du modèle de carbonatation. Pour mener à bien l'analyse de sensibilité, il est nécessaire de distinguer parmi les essais de carbonatation, l'essai où l'éprouvette est exposée à la fraction de dioxyde de carbone atmosphérique ($f^{ext}_{CO_2}$ = 0,04 %) des autres essais ($f^{ext}_{CO_2}$ = 3 %, 10 % ou 50 %).

Essais de carbonatation accélérée - $f^{ext}_{CO_2}$ = 3 %, 10 % ou 50 %

Pour ces trois essais, la valeur la plus élevée du carré du cosinus directeur est obtenue pour la porosité ϕ_0 (valeur comprise entre 0,32 et 0,6). Cette dernière intervient dans les équations-bilan du modèle de carbonatation (*cf.* Équation 1.79) pour écrire la variation temporelle des quantités de matière (eau liquide, air sec, vapeur d'eau et dioxyde de carbone), mais également dans l'expression de la condition limite de type flux (*cf.* Équation 1.80) et dans l'expression de la diffusion des gaz (air sec, vapeur d'eau et dioxyde de carbone) en milieu poreux (*cf.* Équation 1.71). Dans ce dernier cas, la porosité ϕ_0 est prise en compte à travers l'écriture du facteur de résistance $\phi(1-S)f(\phi,S)$ (*cf.* Équation 1.32). Le poids de la porosité dans cette analyse de sensibilité souligne l'importance de deux phénomènes au cours de la carbonatation : d'une part, la réduction de porosité due à la carbonatation et d'autre part, la diffusion en phase gazeuse du dioxyde de carbone qui est le principal moteur de son transport. Ce résultat diffère des analyses de

sensibilité précédemment menées (ions chlorure et humidité), pour lesquelles un impact négligeable de la porosité avait été révélé sur les prédictions numériques. Dans le cas des modèles dédiés au transfert hydrique, la diffusion de la vapeur d'eau s'écrivait également en fonction de la porosité mais n'était pas un mode prépondérant du transport de l'eau. Dans le cas de l'essai de carbonatation accélérée, on peut alors supposer que la diffusion de la vapeur d'eau (en particulier, en zone carbonatée) est un phénomène d'importance. On notera également que l'influence de la porosité décroît lorsque la fraction de CO_2 extérieure diminue.

La seconde valeur la plus élevée parmi les carrés des cosinus directeurs est celle obtenue pour la teneur initiale en C-S-H $n^0_{\mathtt{CSH}}$ (comprise entre 0,1 et 0,3). Une décroissance de $\alpha^2(n^0_{\mathtt{CSH}})$ est également observée lorsque $f^{ext}_{CO_2}$ diminue. La teneur initiale en C-S-H décrit, avec la teneur initiale en portlandite $n^0_{\mathtt{CH}}$, la quantité de matière carbonatable dans les matériaux. Il est donc intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour la portlandite CH. $\alpha^2(n^0_{\mathtt{CH}})$ est inférieur à 0,05, indiquant une influence limitée de cette propriété sur la prédiction de l'avancement de la carbonatation. L'ensemble de ces résultats peut s'expliquer par la différence d'impact sur la microstructure entre la carbonatation de CH et celle des C-S-H. En effet, la différence de volume molaire entre les C-S-H et le carbonate de calcium est cinq fois plus grande que la différence de volume molaire entre la portlandite et le carbonate de calcium. Il a été montré ci-dessus l'influence de la microstructure (par le biais de la porosité) sur les prédictions de la carbonatation. En conséquence, la teneur initiale en C-S-H est une seconde propriété du matériau qui vient souligner cette influence. De plus, les C-S-H ont tendance à fixer plus de dioxyde de carbone que la portlandite (dans le cas de modèle, il s'agit de 1,7 fois plus). Cette explication appuie également les résultats obtenus au cours de cette analyse de sensibilité pour $n^0_{\mathtt{CSH}}$ et $n^0_{\mathtt{CH}}$.

Pour une fraction extérieure de CO_2 égale à 3 %, $\alpha^2(n_\mathrm{d})$, $\alpha^2(S^0)$ et $\alpha^2(RH^{ext})$ ont le même ordre de grandeur que $\alpha^2(n^0_{\mathtt{CSH}})$. Les deux dernières données d'entrée traitent des conditions limites et initiales en terme hydrique du matériau. Un tel résultat souligne l'importance de l'état hydrique du matériau sur l'avancement de la carbonatation (celui-ci est également conditionné par l'eau relarguée par carbonatation). La troisième donnée d'entrée à ce niveau d'importance est la puissance n_d de la fonction de van Genuchten décrivant l'isotherme principale de désorption. Ce résultat met en avant à un deuxième niveau d'importance les transferts hydriques.

Pour des fractions extérieure de CO_2 plus élevées (10 % et 50 %), $\alpha^2(n_\mathrm{d})$, $\alpha^2(S^0)$ et $\alpha^2(RH^{ext})$ sont inférieurs à 0,1, ce qui indique une influence moindre de ces données d'entrée par rapport à la porosité et la teneur initiale en C-S-H. L'état hydrique semble donc jouer un rôle moins important pour les essais de carbonatation à 10 % et 50 % de CO_2.

Pour la pression extérieure de CO_2, les résultats en termes de cosinus directeurs conduisent à des valeurs inférieures à 0,05, mais non nulles. Cette donnée d'entrée est donc peu influente sur la prédiction de l'avancement de la carbonatation. Parmi les conditions limites d'un essai de carbonatation, l'influence de $P^{ext}_{CO_2}$ est donc réduite en comparaison de RH^{ext}, ce qui aurait difficilement pu être prédit.

Enfin, les deux dernières propriétés du matériau, à considérer au cours de cette analyse de sensibilité, sont le paramètre a_d de la fonction de van Genuchten, décrivant l'isotherme principale de désorption et la perméabilité à l'eau liquide $K^{\mathrm{NC}}_\mathrm{l}$. Les valeurs obtenues sont très faibles (proche de 0), ce qui indique

un faible impact de ces données d'entrée sur les prédictions numériques. L'importance de $K_{\mathrm{l}}^{\mathrm{NC}}$ est sans doute minimisée par le poids pris par le paramètre n_{d} de l'isotherme principal de désorption. Cela peut également s'expliquer par le fait qu'en zone carbonatée, l'advection de la phase liquide est très limitée et que les transferts hydriques sont principalement dus à la diffusion de la vapeur d'eau. Il est donc probable que cette constatation appuie les valeurs faibles de cosinus directeurs observées pour $K_{\mathrm{l}}^{\mathrm{NC}}$. En effet, la définition de la perméabilité relative à l'eau liquide $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}$ (*cf.* Équation 1.37) s'appuie sur l'expression de l'isotherme principale de désorption.

Essais de carbonatation accélérée - $f_{\mathrm{CO_2}}^{ext}$ = 0,04 %

Les résultats obtenus, en termes de cosinus directeurs, pour l'essai de carbonatation accélérée pour une fraction de dioxyde de carbone égale à celle de l'environnement, diffèrent des observations indiquées ci-dessus. L'influence de la porosité ϕ_0 est réduite et est de même niveau que celle de l'humidité relative extérieure RH^{ext} et celle de la puissance n_{d} de l'isotherme principale de désorption. Pour ces deux dernières données d'entrée, leur influence est renforcée en comparaison des discussions menées précédemment pour les essais de carbonatation accélérée où $f_{\mathrm{CO_2}}^{ext}$ est égal à 3 %, 10 % ou 50 %. Les potentiels transferts d'humidité, dus à une variation de l'humidité relative extérieure, ont un impact non négligeable. La valeur $\alpha^2(n_{\mathrm{d}})$ ne fait que renforcer cette idée, puisque la sorption est à prendre en compte pour décrire les transferts d'humidité. De plus, ce paramètre intervient dans l'expression de la fonction de perméabilité relative à l'eau, permettant l'écriture du flux advectif d'eau liquide dans le milieu poreux. La discussion menée précédemment en début de section pour la porosité ϕ_0 reste valable.

À un second niveau d'importance, on retrouve la pression de CO_2 extérieure, la teneur initiale en C-S-H et le paramètre a_{d} de l'isotherme de désorption. Un renforcement du poids de a_{d} est observé par rapport aux résultats des essais de carbonatation accélérée avec des fractions de CO_2 plus élevées, ce qui confirme l'importance des transferts d'humidité pour des conditions naturelles. L'influence de $n_{\mathtt{CH}}^0$ reste faible, et au même niveau que dans les essais de carbonatation accélérée. La comparaison proposée ci-dessus entre $n_{\mathtt{CH}}^0$ et $n_{\mathtt{CSH}}^0$ reste pertinente.

Enfin, les cosinus directeurs de la perméabilité à l'eau liquide $K_{\mathrm{l}}^{\mathrm{NC}}$ et de la saturation en eau initiale S^0 sont nuls. Pour $K_{\mathrm{l}}^{\mathrm{NC}}$, deux hypothèses peuvent être avancées. D'une part, un basculement complet du poids de l'advection a lieu sur le paramètre n_{d} de l'isotherme de désorption, qui est intégrée à la fonction de perméabilité relative à l'eau liquide. D'autre part, comme en zone carbonatée l'advection de la phase liquide est quasi-nulle, l'influence de $K_{\mathrm{l}}^{\mathrm{NC}}$ s'en retrouve limitée. Pour la saturation initiale, un tel résultat est facilement compréhensible du fait que l'analyse de sensibilité fiabiliste a été réalisée à une échéance d'une quinzaine d'année. Au cours de cette période, l'état hydrique du matériau a été influencé par l'eau créée par la carbonatation et l'humidité relative extérieure. Il dépend donc peu de son état initial.

5.5.4.2 Élasticités par rapport à la moyenne

Cette première analyse de sensibilité fiabiliste, basée sur l'étude des cosinus directeurs, peut être affinée à l'aide de deux outils : les élasticités par rapport à la moyenne et à l'écart-type. La Figure 5.15 illustre les

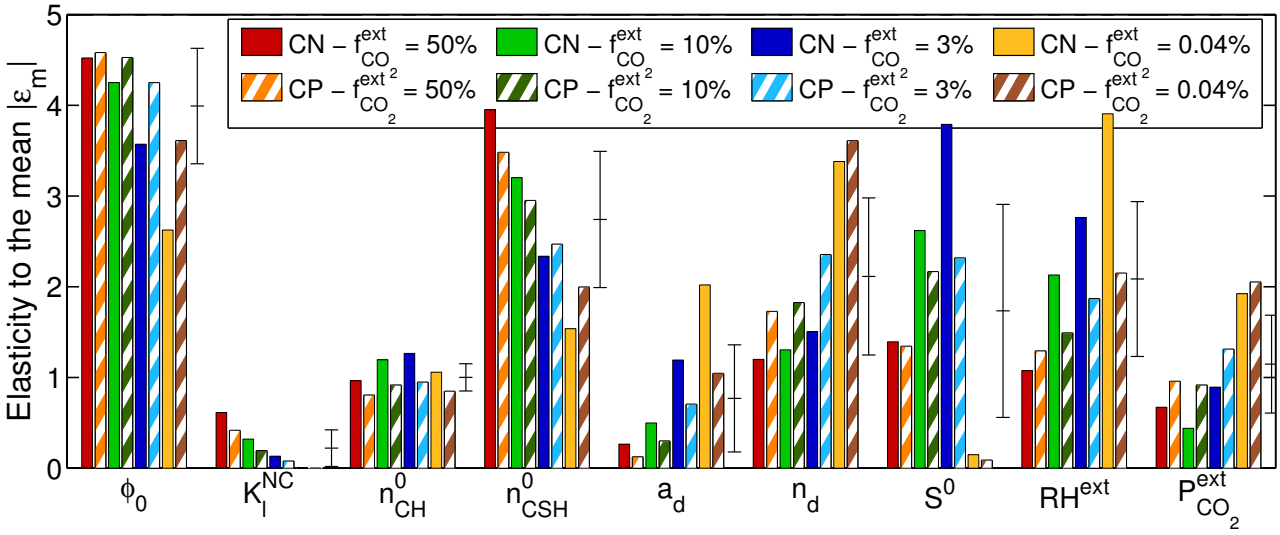


FIGURE 5.15 – Valeurs absolues des élasticités par rapport à la moyenne $|\varepsilon_m|$ des données d'entrée variabilisées pour les deux pâtes de ciment CN et CP étudiées et pour différentes fractions extérieures de dioxyde de carbone (0,04 %, 3 %, 10 % et 50 % de concentration de CO_2).

valeurs absolues des élasticités par rapport à la moyenne de chaque donnée d'entrée variabilisée. Choisir de représenter les valeurs absolues permet de mener une étude comparative entre les différents données d'entrée du modèle et distinguer celles qui sont les plus influentes. Pour une fraction de CO_2 extérieure donnée (0,04 %, 3 %, 10 % ou 50 %), des tendances similaires sont observées entre les deux pâtes de ciment CN et CP (en termes d'ordre d'importance des données d'entrée du modèle). De nouveau, il est nécessaire de séparer les résultats obtenus pour les essais de carbonatation accélérée de ceux de l'essai de carbonatation naturelle.

Essais de carbonatation accélérée - $f^{ext}_{CO_2}$ = 3 %, 10 % ou 50 %

La comparaison menée entre les différentes données d'entrée conduit au même classement d'importance que celui établi pour les cosinus directeurs. L'élasticité par rapport à la porosité ϕ_0 est la valeur la plus forte parmi les données d'entrée (valeurs comprises entre 3,5 et 4,5). Il est donc nécessaire de déterminer avec précision la valeur de cette donnée d'entrée. Un tel résultat signifie également que les mécanismes associés à cette variable jouent un rôle significatif sur la prédiction de la carbonatation. Au vu de la précédente discussion menée dans la Section 5.5.4.1, il s'agit principalement de la diffusion en phase gazeuse à travers le réseau poreux et de la variation de la porosité due à la carbonatation.

La teneur initiale en C-S-H n^0_{CSH} est la seconde donnée d'entrée en termes d'élasticité par rapport à la moyenne (valeurs comprises entre 2 et 4). Dans le cas où $f^{ext}_{CO_2}$ est égal à 50 %, les élasticités par rapport à la moyenne de n^0_{CSH} et ϕ_0 ont le même ordre de grandeur. Il est donc important de déterminer avec précision la valeur moyenne de n^0_{CSH}. Néanmoins, dans le cadre de cette étude, celle-ci a été soit obtenue à l'aide d'un modèle d'hydratation, soit déduite des teneurs en carbonates de calcium ($C\overline{C}$) et en portlandite (CH). Il est donc nécessaire de trouver une méthode de détermination la plus robuste possible

au vu de l'importance de la moyenne de cette donnée d'entrée dans le modèle de carbonatation. Il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus pour la teneur initial en portlandite $n^0_{\mathtt{CH}}$. Des valeurs plus faibles (autour de 1) sont observées pour l'élasticité par rapport à la moyenne de cette donnée d'entrée. Cela est cohérent avec la comparaison menée pour ces deux données d'entrée avec les cosinus directeurs. L'importance de la teneur initiale en C-S-H dans le calcul de la variation de porosité lui confère un rôle clef dans la prédiction de la carbonatation et cela se traduit par des valeurs de cosinus directeurs et d'élasticités par rapport à la moyenne élevées.

Lorsque la fraction en CO_2 extérieure est prise égale à 3 %, les élasticités par rapport à la moyenne des données d'entrée n_{d}, S^0 et RH^{ext} prennent des valeurs du même ordre de grandeur que celle de $n^0_{\mathtt{CSH}}$. Pour les autres conditions de carbonatation accélérée ($f^{ext}_{\mathrm{CO_2}}$ = 10 % ou 50 %), les valeurs observées pour les élasticités de ces trois données d'entrée sont comprises entre 1 et 2,5, ce qui est inférieure aux valeurs de $|\varepsilon_m(n^0_{\mathtt{CSH}})|$. Le processus de désorption et les conditions limites et initiales en terme d'hydrique ont donc une influence de second ordre en comparaison de la porosité ϕ_0 et de la teneur initiale en C-S-H. Rappelons également que la puissance n_{d} de la fonction de van Genuchten intervient également dans l'expression de la fonction de perméabilité relative à l'eau liquide, et donc dans l'expression du flux advectif de l'eau liquide. De tels résultats soulignent l'importance de l'état hydrique du matériau et de ses modifications sur l'avancement de la carbonatation.

Des valeurs plus faibles (autour de 1) sont observées pour l'élasticité par rapport à la moyenne pour $P^{ext}_{\mathrm{CO_2}}$. L'importance de la condition limite en dioxyde de carbone est donc moindre en comparaison des conditions limite et initiale en termes d'état hydrique.

Deux données d'entrée sont encore à considérer dans cette analyse de sensibilité fiabiliste : la perméabilité à l'eau liquide $K^{\mathrm{NC}}_{\mathrm{l}}$ et le paramètre a_{d} de la fonction de van Genuchten. Dans le cas d'une fraction de CO_2 extérieure égale à 3 %, la valeur absolue de l'élasticité par rapport à la moyenne de a_{d} est du même ordre de grandeur que celle de $P^{ext}_{\mathrm{CO_2}}$ et $n_{\mathtt{CH}}$. Pour les autres essais de carbonatation accélérée ($f^{ext}_{\mathrm{CO_2}}$ = 10 % ou 50 %), les valeurs des élasticités par rapport à la moyenne sont bien plus faibles. Une estimation de a_{d} (par des équations analytiques simples ou par comparaison avec un matériau similaire) pourrait donc suffire dans le cadre d'utilisation du modèle de carbonatation $\mathtt{Adv_{l\&g}\ Dif_{ternary}}$. Cela est à relativiser du fait que la puissance n_{d} a une importance plus forte et qu'il sera difficile de dissocier la détermination des deux paramètres de la fonction de van Genuchten pour l'isotherme de désorption. Pour la perméabilité à l'eau liquide $K^{\mathrm{NC}}_{\mathrm{l}}$, des valeurs par défaut pour chaque matériau peuvent être choisies. Par exemple, la méthode d'estimation de la perméabilité à l'eau liquide proposée dans la Section 4.5 peut être utilisée.

Essais de carbonatation accélérée - $f^{ext}_{\mathrm{CO_2}}$ = 0,04 %

Lorsque la fraction de CO_2 extérieure est égale à celle de l'atmosphère (0,04 %), les résultats diffèrent de la carbonatation accélérée, mais restent cohérents avec l'analyse des cosinus directeurs établie dans la précédente section. Les valeurs absolues des élasticités par rapport à la moyenne se classent en effet de la manière suivante, par ordre décroissant d'importance :

- Celles de la porosité ϕ_0, de la puissance de la fonction de van Genuchten pour l'isotherme principale de désorption n_d et de la condition limite hydrique exprimée en terme d'humidité relative du milieu dans lequel est placé le matériau cimentaire RH^{ext} (valeurs comprises entre 2,5 et 4). Ces trois données d'entrée doivent être déterminées avec précision ;

- Celles de la pression de CO_2 extérieure $P_{\mathrm{CO_2}}$, de la teneur initiale en C-S-H $n^0_{\mathtt{CSH}}$ et du second paramètre de la fonction de van Genuchten pour l'isotherme principale de désorption a_d (valeurs comprises entre 1,5 et 2) ;

- Celle de la teneur en portlandite $n^0_{\mathtt{CH}}$ (valeurs autour de 1) ;

- Celles de la saturation en eau liquide initiale S^0 (valeurs proches de zéro) et de la perméabilité à l'eau liquide K_l^NC (valeurs nulles). Un tel résultat conduit à considérer pour ces données d'entrée, des valeurs par défaut ou approchées, comme cela a déjà été évoqué dans la discussion sur la carbonatation accélérée.

Dans le cas de la carbonatation naturelle, au vu des données d'entrée les plus influentes, les mécanismes associés à prendre en compte pour la prédiction de la carbonatation sont la variation de la porosité due à la carbonatation, la diffusion en phase gazeuse des différents gaz, le processus de désorption et le contrôle de l'humidité relative dans laquelle est plongé le matériau. Les trois derniers mécanismes sont associés à la description de l'état hydrique du matériau et son évolution.

À l'opposé, les valeurs absolues des élasticités par rapport à la moyenne de la saturation en eau liquide initiale S^0 et de la perméabilité à l'eau liquide K_l^NC sont très proches de zéro. L'advection de la phase liquide semble donc jouer un rôle mineur dans le processus de carbonatation accélérée avec la fraction $f^{ext}_{\mathrm{CO_2}}$ égale à 0,04 %. Cela est logique pour la zone carbonatée où celle-ci est réduite voir rendue nulle par la considération de la loi de Verma et Pruess [189] (*cf.* Équation 1.76). Dans la zone saine, l'advection de l'eau liquide est possible et est sûrement un mode prépondérant de transport de l'eau. Le poids de K_l^NC a sans doute été transféré vers le paramètre n_d de l'isotherme de désorption qui intervient dans l'écriture de la perméabilité relative à l'eau liquide.

Entre ces deux extrêmes, les autres données d'entrée ($P_{\mathrm{CO_2}}$, $n^0_{\mathtt{CSH}}$, a_d et $n^0_{\mathtt{CH}}$) qui ont été variabilisées, ont une influence non négligeable, mais plus limitée que ϕ_0, n_d et RH^{ext}.

5.5.4.3 Élasticités par rapport à l'écart-type

L'analyse de sensibilité fiabiliste menée à l'aide des élasticités par rapport à la moyenne se complète à l'aide des élasticités par rapport à l'écart-type. Pour chaque donnée d'entrée variabilisée, les valeurs absolues de ces dernières sont illustrées dans la Figure 5.16. Aucune différence en terme d'ordre entre les différentes variables ne peut être observée entre les pâtes de ciment CN et CP. Il faut séparer les résultats obtenus pour une carbonatation accélérée à forte fraction de CO_2 ($f^{ext}_{\mathrm{CO_2}}$ = 3 %, 10 % ou 50 %) de ceux obtenus pour une carbonatation accélérée à fraction de CO_2 atmosphérique.

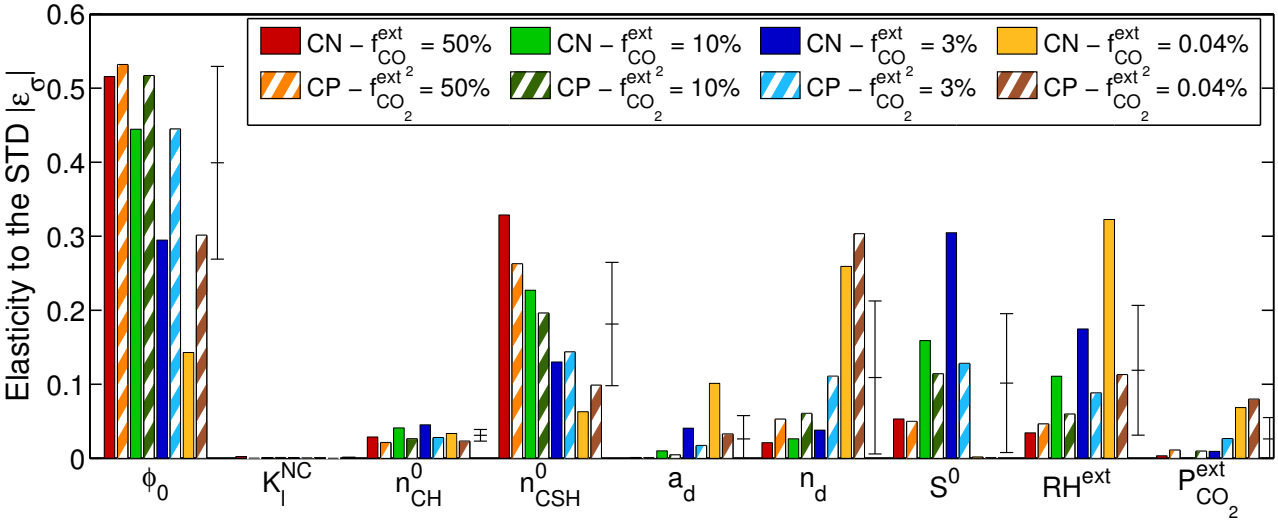


FIGURE 5.16 – Valeurs absolues des élasticités par rapport à l'écart-type $|\varepsilon_\sigma|$ des données d'entrée variabilisées pour les deux pâtes de ciment CN et CP étudiées et pour différentes fractions extérieures de dioxyde de carbone(0,04 %, 3 %, 10 % et 50 % de concentration de CO_2).

Essais de carbonatation accélérée - $f^{ext}_{CO_2}$ = 3 %, 10 % ou 50 %

Considérons tout d'abord les résultats obtenus pour la carbonatation accélérée avec une fraction de dioxyde de carbone (CO_2) extérieure égale à 3, 10 ou 50 %, en terme d'élasticité par rapport à l'écart-type. La porosité ϕ_0 est la donnée d'entrée ayant la valeur la plus haute pour cette indicateur (valeurs comprises entre 0,3 et 0,55). Il est donc essentiel de maîtriser au mieux la variabilité de cette propriété afin d'assurer la durabilité la plus longue du béton armé vis-à-vis de la carbonatation. Pour une fraction de CO_2 extérieure égale à 3 %, l'élasticité par rapport à l'écart-type de la saturation initiale S^0 est du même ordre de grandeur que celle de la porosité. Pour les autres fractions de CO_2 (10 ou 50 %), la saturation initiale S^0, la teneur initiale en C-S-H ainsi que l'humidité relative extérieure RH^{ext} ont des élasticités $|\varepsilon_\sigma|$ de même ordre de grandeur (valeurs comprises entre 0,05 et 0,3), mais qui restent inférieures à celle de la porosité. Il est donc également important de maîtriser la variabilité de ces trois données d'entrée. Contrairement à la porosité ϕ_0, dont la variabilité est bien documentée dans la littérature, les distributions statistiques retenues pour S^0, n^0_{CSH} et RH^{ext} l'ont été par défaut. Il est donc pertinent d'orienter prioritairement les déterminations des lois de variabilité vers ces trois données d'entrée. On notera notamment la simplification retenue dans ce modèle où la saturation initiale a été choisie comme homogène dans l'ensemble du matériau alors qu'expérimentalement, de fort gradient hydrique sont présents à l'état initial d'un essai de carbonatation. Cette constatation ne peut que renforcer l'influence de cette donnée d'entrée sur la prédiction de la carbonatation.

À un second niveau d'importance, on retrouve les écart-types de la teneur initiale n^0_{CH} et du paramètre de l'isotherme principale de désorption n_d (valeurs des élasticités comprises entre 0,05 et 0,1). Pour une fraction de CO_2 extérieure égale à 3 %, l'élasticité par rapport à l'écart-type du paramètre a_d de l'isotherme principale de désorption atteint le même ordre de grandeur que celles de n^0_{CH} et n_d. Les valeurs obtenues pour les élasticités par rapport à l'écart-type de ces trois données d'entrée ne permettent pas de

TABLEAU 5.10 – Synthèse des résultats de l'analyse de sensibilité.

Importance des données d'entrée		$f^{ext}_{CO_2}$ = 50 %	$f^{ext}_{CO_2}$ = 10 %	$f^{ext}_{CO_2}$ = 3 %	$f^{ext}_{CO_2}$ = 0,04 %
Moyenne	**Très forte (++)**	ϕ_0 & $n^0_{\mathtt{CSH}}$	ϕ_0	ϕ_0	ϕ_0, n_d & RH^{ext}
	Forte (+)		$n^0_{\mathtt{CSH}}$	$n^0_{\mathtt{CSH}}$, n_d, S^0 & RH^{ext}	
	Faible (–)	K_l^{NC} & a_d	K_l^{NC} & a_d	K_l^{NC}	K_l^{NC} & S^0
Écart-type	**Forte (++)**	ϕ_0	ϕ_0	ϕ_0 & S^0	ϕ_0, n_d & RH^{ext}
	Forte (+)	$n^0_{\mathtt{CSH}}$			
	Faible (–)	K_l^{NC}, a_d & $P^{ext}_{CO_2}$	K_l^{NC}, a_d & $P^{ext}_{CO_2}$	K_l^{NC} & $P^{ext}_{CO_2}$	K_l^{NC} & S^0

les considérer comme déterministes. Néanmoins, l'influence de ces écart-types reste limitée.

Enfin, les données d'entrée restantes peuvent être considérées comme déterministes : la perméabilité à l'eau liquide K_l^{NC}, la pression extérieure $P^{ext}_{CO_2}$ et le paramètre a_d de l'isotherme de désorption (pour les fractions extérieures en CO_2 de 10 et 50 %). En effet, les élasticités par rapport à l'écart-type obtenues pour ces données d'entrée s'approchent de zéro.

Essais de carbonatation accélérée - $f^{ext}_{CO_2}$ = 0,04 %

Pour l'essai de carbonatation accélérée avec une fraction de dioxyde de carbone (CO_2) extérieure égale à 0,04 %, les résultats diffèrent de ceux présentés ci-dessus. Comme cela a été évoqué précédemment, l'état hydrique influence de manière plus significative les prédictions de l'avancement de la carbonatation. Parmi les données d'entrée, les résultats obtenus indiquent qu'il est nécessaire de contrôler la variabilité de la porosité ϕ_0, du paramètre n_d de l'isotherme principale de désorption, de l'humidité relative extérieure RH^{ext} et, dans une moindre mesure, la pression de CO_2 extérieure $P^{ext}_{CO_2}$ la teneur initiale en C-S-H $n^0_{\mathtt{CSH}}$ et le paramètre a_d de l'isotherme de désorption. Au contraire, la perméabilité à l'eau liquide K_l^{NC} et l'état de saturation initiale S^0 peuvent être considérés comme déterministe puisque leurs élasticités par rapport à l'écart-type s'approchent de zéro.

5.5.4.4 Tableau récapitulatif de l'analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité menée ci-dessus peut se résumer à l'aide du Tableau 5.10. On notera que les résultats diffèrent suivant la fraction de dioxyde de carbone à laquelle est exposée le matériau, notamment pour celle de l'environnement (0,04 %). Néanmoins, un résultat est constant : la porosité ϕ_0 est la donnée d'entrée du modèle dont l'influence est la plus importante sur la prédiction de la carbonatation. On peut sans doute identifier l'importance de cette donnée d'entrée à celle de sa variation due à la carbonatation. Cela est renforcé par le poids porté par la teneur initiale en C-S-H (rappelons que les C-S-H contribue très largement aux variations de porosité lors de la carbonatation).

Les conclusions de l'analyse de sensibilité décrites dans cette section ne considèrent pas des potentielles corrélations entre données d'entrée du modèle. Avec ces informations, l'analyse de sensibilité pourra être menée à nouveau afin d'établir des conclusions encore plus pertinentes.

5.6 Exemples de modélisation de carbonatation atmosphérique en présence de cycles d'humidification-séchage

Dans cette section, l'objectif est de prédire la profondeur de carbonatation prédite par le modèle numérique $\texttt{Adv}_{\texttt{l\&g}}\,\texttt{Dif}_{\texttt{ternary}}$, dans les conditions de la carbonatation atmosphérique. Il est également intéressant de considérer d'autres données de sortie du modèle telles la teneur en carbonate de calcium $\texttt{C}\overline{\texttt{C}}$, la pression de CO_2, la pression de gaz ou la saturation en eau liquide.

5.6.1 Rappels sur les matériaux considérés et présentation des conditions de la carbonatation atmosphérique

Pour cette étude visant à réaliser des simulations de carbonatation naturelle, les bétons M25 et B_Che sont considérés. Pour ces deux bétons, les propriétés du matériau utilisées comme données d'entrée ont été précisées dans le Tableau 5.1 (pour rappel, les paramètres du modèle sont indiqués dans le Tableau 5.2). La carbonatation naturelle du béton M25 devrait être plus rapide que celle du béton B_Che.

La carbonatation atmosphérique se traduit dans le modèle de carbonatation par des conditions limites en termes de pression de gaz, de pression de dioxyde de carbone (CO_2) et d'humidité relative. De manière simple, il sera supposé que la pression de gaz est la pression atmosphérique moyenne (10^5 Pa). En moyenne, dans l'air ambiant, la fraction de CO_2 est de l'ordre de 0,04 %. Pour la dernière condition limite, l'humidité relative extérieure RH^{ext} varie au cours du temps, notamment suivant les saisons. La Figure 5.17 rassemblent les données météorologiques d'humidité relative extérieure enregistrées sur le site du pont de Cheviré. Outre les variations de semaine en semaine, il est possible d'observer une tendance globale où un minimum d'humidité relative est atteint pendant l'été, tandis que la valeur maximale a lieu au cours de l'hiver. Une fonction sinusoïdale a été choisie par Thiéry et *al.* [316] pour décrire la variation de RH sur une année. Cette fonction se définit de la manière suivante :

$$RH^{ext}(t) = \frac{RH^{ext}_{max} + RH^{ext}_{min}}{2} + \frac{RH^{ext}_{max} - RH^{ext}_{min}}{2}\cos\left(\frac{2\pi}{\tau_{RH}}t\right) \tag{5.4}$$

où RH^{ext}_{max} et RH^{ext}_{min} sont les humidités relatives extérieures maximales et minimales observées sur une période d'une année. Les valeurs minimale et maximale sont, respectivement, de 53,5 % et 99,9 %. Cette période d'une année est notée τ_{RH} dans l'Équation 5.4. Cette fonction sinusoïdale traduit bien les variations d'humidité relative observée à l'échelle d'une année (*cf.* Figure 5.17), mais en négligeant les variations hebdomadaires.

Pour une structure *in situ*, le matériau cimentaire est coulé sur place et il est naturel de considérer qu'il est initialement totalement saturé en eau liquide S et totalement sain (non carbonaté). Pour les simulations numériques réalisées dans cette section, les effets au jeune âge, avec la prise du matériau cimentaire, ne seront pas considérées car le temps caractéristique de l'hydratation du matériau est bien plus faible que celui de la carbonatation. Ainsi, les propriétés des matériaux, utilisées comme données d'entrée du modèle de carbonatation, ont été déterminées pour des matériaux matures.

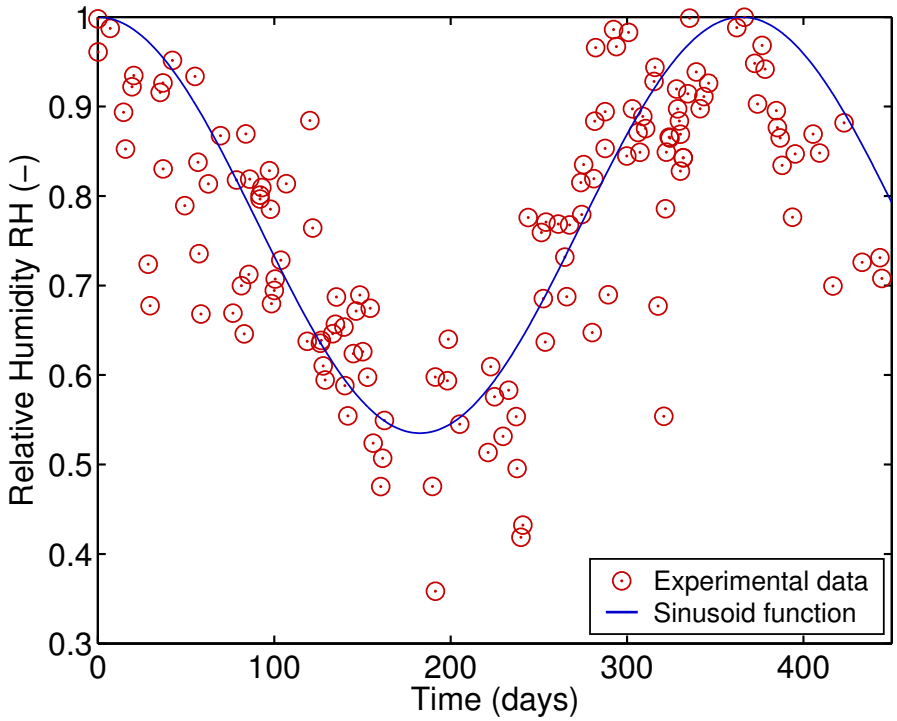


FIGURE 5.17 – Données météorologiques d'humidité relative extérieure enregistrées sur le site du pont de Cheviré (Nantes, France). Modélisation de l'évolution annuelle de l'humidité relative à partir d'une loi sinusoïdale.

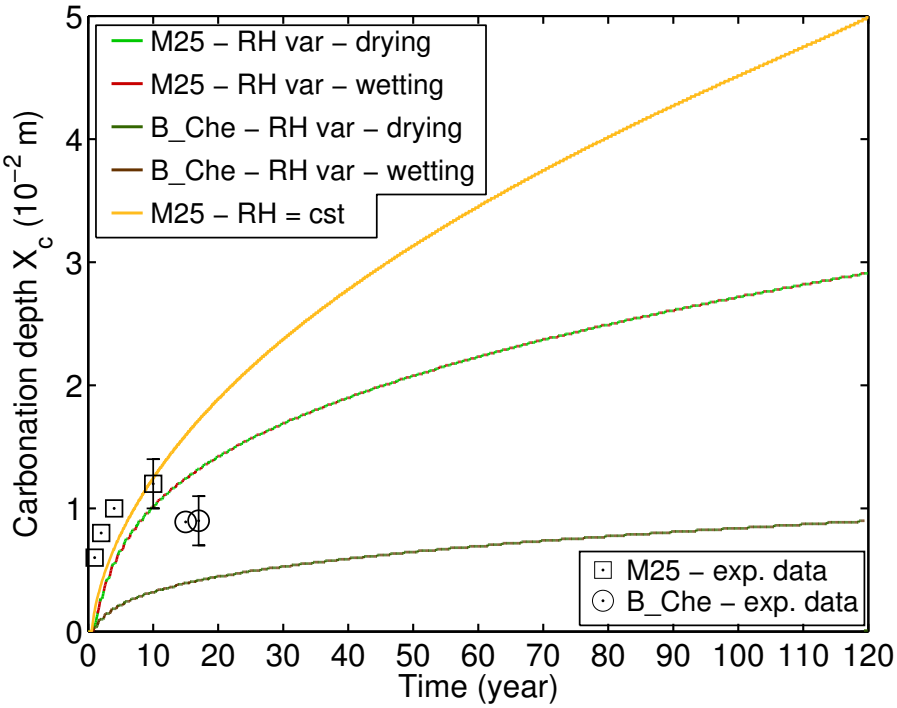


FIGURE 5.18 – Profondeurs de carbonatation obtenues pour les bétons M25 et B_Che pour des conditions de carbonatation atmosphérique, avec ou sans prise en compte des cycles d'humidification-séchage.

5.6.2 Résultats

La Figure 5.18 illustre les profondeurs de carbonatation obtenues pour les bétons M25 et B_Che pour des conditions de carbonatations atmosphérique ("M25 -*RH* var" et "B_Che - *RH* var", respectivement). Comme précédemment dans la Section 5.5, la profondeur de carbonatation a été fixée comme étant la profondeur maximale pour laquelle la moitié de carbonates de calcium totaux a été formée. Lorsque les cycles d'humidification-séchage sont pris en compte, il est indiqué si le matériau est soumis à des conditions extérieures de type séchage ou humidification (*cf.* les profils "M25 -*RH* var" et "B_Che - *RH* var"). Dans une optique de comparaison, le profil de profondeur de carbonatation $X_c(t)$ pour le béton M25 soumis à une fraction de dioxyde de carbone (CO_2) extérieure atmosphérique sans cycle d'humidification-séchage est également illustré (noté "M25 - *RH* = cst"). L'humidité relative extérieure retenue est la valeur moyenne du minimum et du maximum d'humidité relative.

Dans le cas du scenario "M25 - *RH* = cst", une évolution en racine carré du temps est observée pour la profondeur de carbonatation. Lorsque les cycles d'humidification-séchage sont pris en compte pour ce même matériau, à l'aide de l'Équation 5.4, l'avancement de la profondeur de carbonatation $X_c(t)$ est réduite (*cf.* le profil "M25 - *RH* var"). Cela s'explique par le fait qu'à la suite de chaque période d'humidification, la zone du béton située à proximité de la surface atteint une saturation en eau liquide élevée, ce qui signifie une phase gazeuse réduite et une diffusion du CO_2 gazeux ralentie. La dernière courbe tracée sur la Figure 5.18 concerne le béton B_Che (*cf.* le profil "B_Che - *RH* var'). La comparaison des

courbes obtenues entre les bétons M25 et B_Che permet d'évaluer la différence existante entre une formulation dédiée à un ouvrage *in situ* (béton B_Che) et une formulation à très fort rapport eau sur ciment E/C dédiée aux essais de laboratoire (béton M25).

Afin de mettre en perspective les profondeurs $X_c(t)$ prédites par le modèle de carbonatation, il est nécessaire d'évaluer la durée pour atteindre le premier lit d'armatures. Pour rappel, conformément à l'environnement le plus sévère pour la corrosion induite par la carbonatation (XC4), défini par la norme européenne EN 206 [13], l'enrobage en béton de protection des armatures doit être de 3,5 cm. Dans le cas du scénario "M25 - RH = cst", cette profondeur est atteinte au bout de 60 ans tandis que pour les deux profils où les cycles d'humidification-séchage sont pris en compte, la profondeur de 3,5 cm n'est pas atteinte durant la période considérée : à l'échéance de 120 ans, le front de carbonatation a atteint 3 cm pour le béton M25, tandis que pour le béton B_Che, celui-ci est légèrement inférieur à 1 cm. De tels résultats semblent sous-estimer l'avancement de la carbonatation pour des conditions *in-situ*.

Les données expérimentales disponibles de profondeur de carbonatation pour les bétons M25 et B_Che sont reportées sur la Figure 5.18 [121, 317]. Pour le béton M25, la profondeur de carbonatation ne semble pas suivre une évolution en racine carré du temps car une légère inflexion dans la profondeur de carbonatation est observée à l'échéance de 10 ans. Les prédictions numériques sont assez proches des données expérimentales mais, comme les échéances sont assez courtes, il est difficile d'évaluer la réelle pertinence de notre modèle. Pour le béton B_Che, les prédictions numériques ne s'accordent pas avec les données expérimentales (sous-estimation).

Différents choix réalisés au cours de ce chapitre peuvent expliquer les difficultés des simulations à être cohérentes avec les données expérimentales. Une description simplifiée a été retenue pour les processus de carbonatation de la portlandite et des C-S-H. Cette description a été calibrée sur la base de résultats de carbonatation accélérée. Les cycles d'humidification-séchage retenus dans cette section sont saisonniers et négligent les variations journalières existantes dans des conditions de carbonatation naturelle.

La profondeur de carbonatation a été déduite de l'avancée du front de carbonatation, qui est visible sur la Figure 5.19 (haut) où la teneur en carbonate de calcium $\mathrm{C\overline{C}}$ est représentée pour le béton M25. La gradation des couleurs froides aux couleurs chaudes permet de visualiser l'avancement du temps, sur une période de 20 ans.

La Figure 5.19 (bas) permet également d'étudier la variation de pression de gaz à l'intérieur du béton M25, soumis à la carbonatation atmosphérique. De nouveau, la gradation des couleurs froides aux couleurs chaudes permet de visualiser l'avancement du temps, sur une période de 20 ans. Les résultats obtenus montrent que la variation de pression existante est négligeable (de l'ordre de 1 % autour de la pression atmosphérique). Il est donc possible de considérer un modèle à pression de gaz constant, pour prédire la carbonatation atmosphérique en présence de cycles d'humidification-séchage. Dans le cas des essais de carbonatation accélérée menée dans la Section 5.3 (avec une fraction extérieure de CO_2 de 3 ou 10 %), une forte dépression de gaz avait été observée au cœur de l'éprouvette. Si les résultats des simulations numériques se confirment (quant à la dépression), les essais de carbonatation accélérée s'éloigne des conditions *in-situ*.

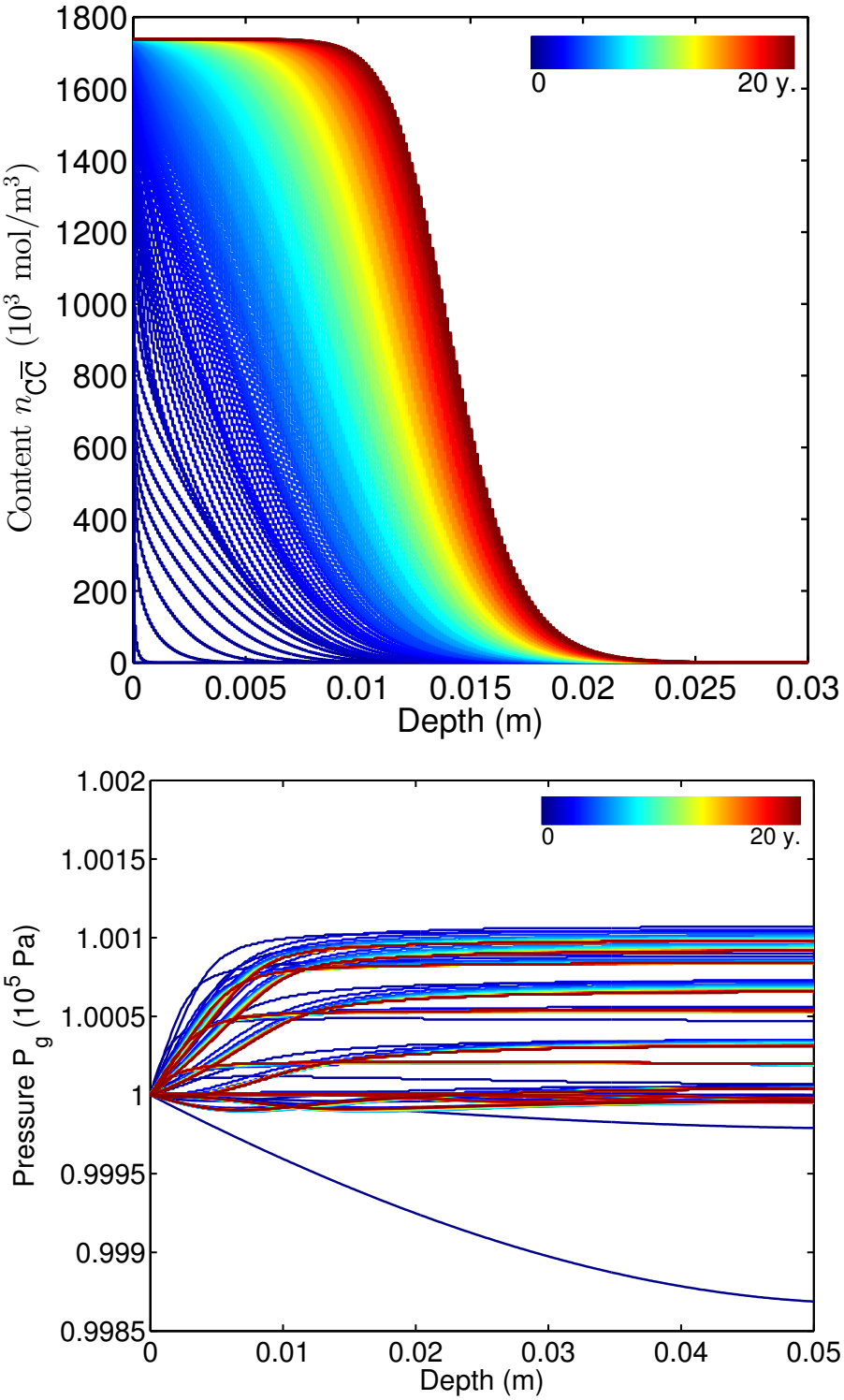


FIGURE 5.19 – Profils des teneurs en carbonate de calcium $n_{C\overline{C}}$ (haut) et des pressions de gaz P_g (bas), tracés pour tous les mois durant 20 ans pour le béton M25. La gradation des couleurs froides aux couleurs chaudes permet de visualiser l'avancement du temps au cours des vingts ans simulés.

En complément des profils précédemment observés, ceux de la saturation en eau liquide S sont illustrés dans la Figure 5.20. Pour chacune de ces vignettes, les profils de S pour chaque premier jour du mois sont tracés (ainsi que le profil du premier janvier de l'année suivante). Au cours d'une année, les six premiers mois de l'année correspondent au séchage, tandis que les six mois suivant se poursuivent par une humidification du matériau cimentaire. Initialement, le béton M25 était saturé. Au bout de trois années d'exposition à la carbonatation naturelle, les profils de saturation en eau liquide se stabilisent : au cours d'une année, les profils tracés pour chaque mois de l'année coïncident avec les profils du même mois à l'année suivante. Au bord de l'éprouvette, la saturation S varie alors entre 0,2 et 0,8, tandis qu'à une profondeur de 3 cm, celle-ci varie entre 0.55 et 0,65. La variation de l'état hydrique du matériau se concentre sur les premiers centimètres du matériau. Des figures complémentaires (*cf.* Figures E.8 et E.9) sont disponibles dans l'Annexe E.2 et permettent d'observer les profils de pression de CO_2 sur une plus longue période (18 ans).

D'autres résultats peuvent être prédits par le modèle de carbonatation, notamment les pressions de dioxyde de carbone P_{CO_2} (*cf.* Figure 5.21). La Figure 5.21 se décompose en différentes vignettes correspondantes à une année de prédiction. À l'instar des profils de saturation en eau liquide S (*cf.* Figure 5.21), chaque vignette correspond à une année de prédiction. Pour chacune de ces vignettes, les profils de pression de dioxyde de carbone (CO_2) de chaque premier jour du mois sont tracés (ainsi que le profil du 1er janvier de l'année suivante). Les mouvements observés sur les profils de pression de CO_2 coïncident avec les transferts d'humidité.

Concentrons-nous d'abord sur les profils que l'on peut observer sur une année. La description menée ci-après est valable pour toutes les années de simulation. Pendant les six premiers mois de l'année, où le matériau est soumis à des conditions hydriques extérieures de séchage, le profil de pression de CO_2 avance vers le cœur du béton. Pour les six mois restant de l'année, où l'humidité relative extérieure augmente, et donc le matériau s'humidifie, le profil de pression de CO_2 recule. Néanmoins, de manière globale, le profil de P_{CO_2} a avancé entre le mois de janvier d'une année donnée et le mois de janvier de l'année suivante. Des figures complémentaires (*cf.* Figures E.6 et E.7) sont disponibles dans l'Annexe E.2 et permettent d'observer les profils de pression de CO_2 sur une plus longue période (18 ans).

5.7 Conclusions

Dans ce chapitre, une étude a été menée afin de mesurer l'impact du transport en phase gazeuse sur la modélisation de la carbonatation des matériaux cimentaires.

Tout d'abord, en faisant un focus sur les transferts (*i.e.* les réactions de carbonatation de portlandite et des silicates de calcium sont considérées instantanées), une étude théorique du modèle de carbonatation a été réalisée afin de mettre en évidence les modifications apportées par la prise en compte de la monodiffusion de la vapeur d'eau, l'advection de la phase gazeuse et la diffusion ternaire, *i.e.* une diffusion couplée entre l'air sec, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. De cette étude, différentes conclusions ont été tirées. La diffusion de la vapeur d'eau influe sur l'avancement du front de carbonatation et doit

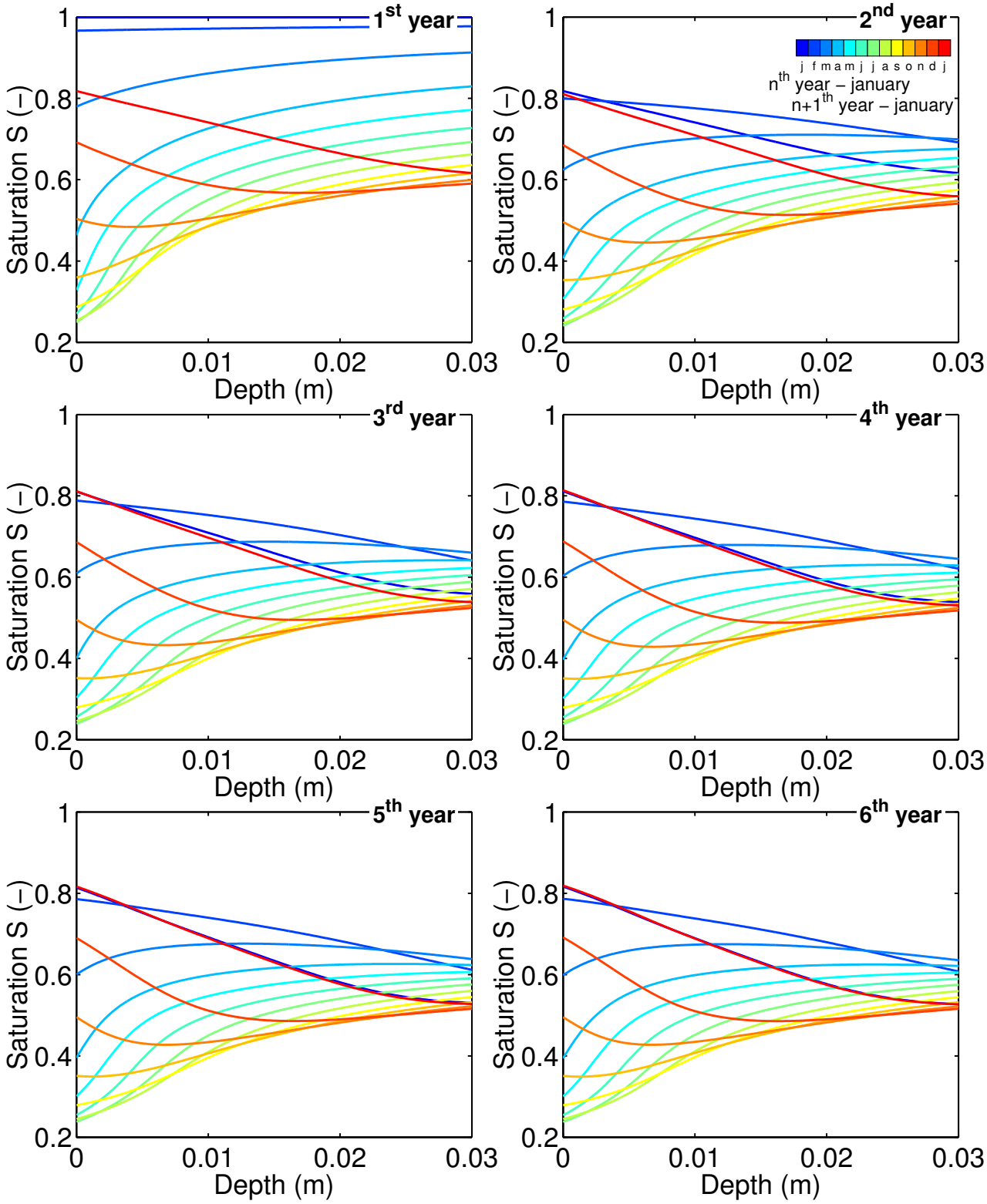


FIGURE 5.20 – Évolution de la saturation en eau liquide S au cours des six premières années de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante.

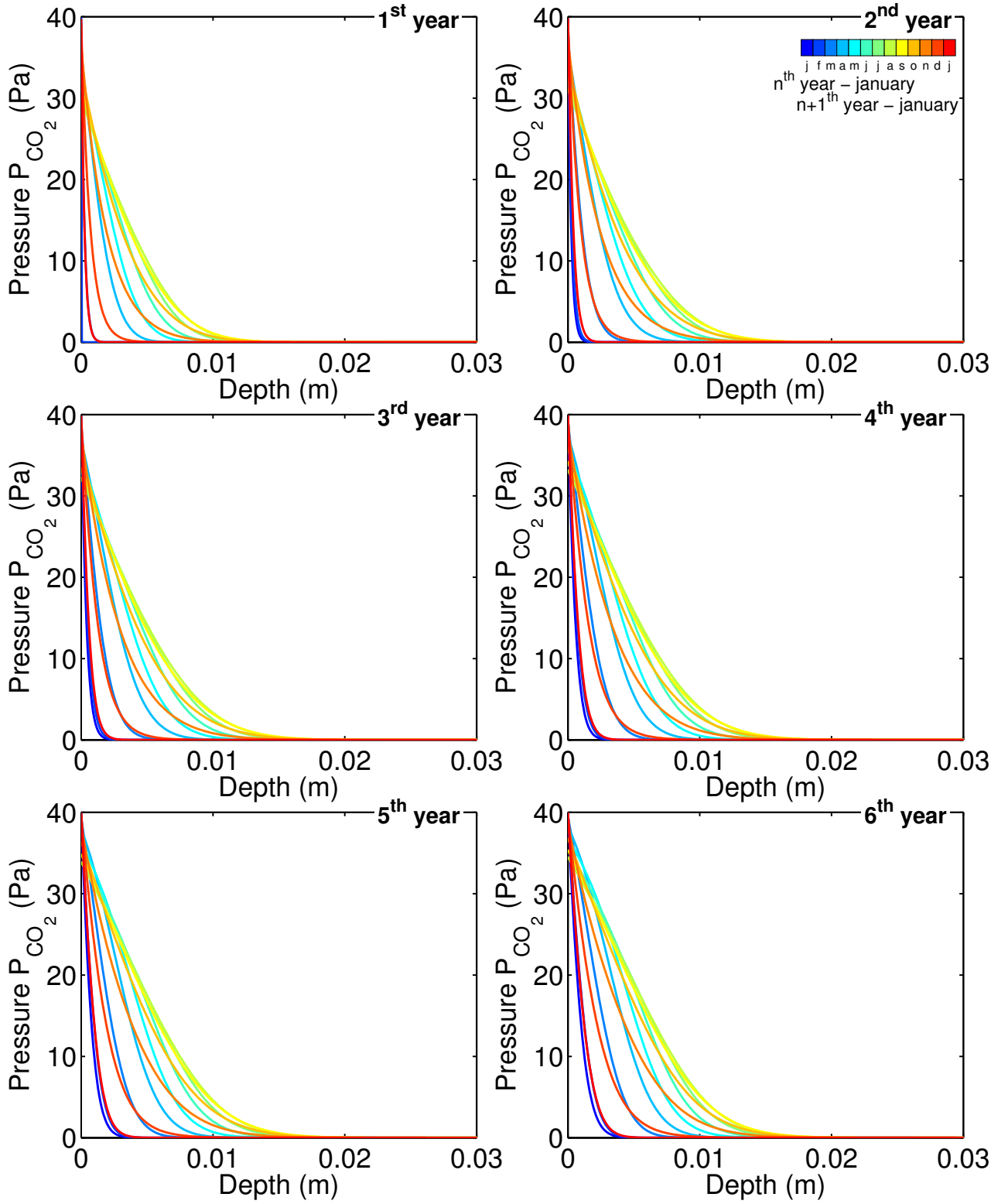


FIGURE 5.21 – Évolution de la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} au cours des six premières années de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante.

donc être prise en compte dans la modélisation. De plus, la diffusion ternaire modifie les profils de pression de gaz (une dépression étant créée au cœur du matériau) et la répartition de la pression de dioxyde de carbone. De tels résultats ont montré que la prise en compte de la diffusion ternaire peut avoir un effet non négligeable sur la prédiction de la carbonatation d'un matériau cimentaire.

Par la suite, différents paramètres du modèle de carbonatation ont été identifiés vis-à-vis des transferts en phase gazeuse et des cinétiques chimiques afin d'être en cohérence avec les résultats expérimentaux de carbonatation accélérée. Une fois la calibration effectuée, les prédictions numériques du modèle de carbonatation sont confrontées à des données expérimentales se distinguant de celles considérées pour la calibration. Cette évaluation s'est avérée concluante pour les profils de teneurs en carbonates de calcium et en portlandite, puisque la position du front de carbonatation à toute échéance a bien été retranscrite. Néanmoins, les prédictions des profils de saturation en eau liquide et de porosité se sont révélées moins concluantes. Le modèle a réussi tout de même, à mettre en évidence le pic d'eau formé lors de la carbonatation.

Une analyse de sensibilité fiabiliste a été réalisée en considérant un essai de carbonatation dans des conditions de laboratoire pour différentes fractions de dioxyde de carbone extérieure, allant de la valeur de l'atmosphère (0,04 %) à 50 % (l'humidité relative extérieure étant contrôlée à 63 %). Les impacts de la moyenne et de l'écart-type pour chaque donnée d'entrée, sont alors mesurés. Les résultats obtenus diffèrent entre la carbonatation accélérée avec des fractions de dioxyde de carbone supérieure à 3 % et celle avec la fraction de dioxyde de carbone atmosphérique.

Dans le premier cas, l'étude a révélé une influence très significative de la porosité, ce qui souligne l'importance de la réorganisation de la microstructure due à la carbonatation vis-à-vis de l'avancement du dioxyde de carbone dans le matériau. À un second niveau, il s'agit de la teneur initiale en silicates de calcium hydratés, qui contribue au calcul de la quantité de matière carbonatable du matériau, *i.e.* la fonction de résistance du matériau à la carbonatation. La carbonatation des silicates de calcium hydratés apporte la principale contribution au changement de microstructure et à la variation globale de la porosité. Ce résultat contribue donc également à l'importance de la réorganisation de la microstructure vis-à-vis de la prédiction de la carbonatation. Il est alors nécessaire de contrôler la valeur moyenne de ces deux données d'entrée, mais également leurs variabilités dans le matériau. À l'opposé, la perméabilité à l'eau liquide a un rôle limité sur les prédictions numériques. Les résultats incitent à considérer une estimation de cette donnée d'entrée à partir de droites de régression à l'aide de la méthode décrite dans la Section 4.5 et à la considérer comme déterministe pour de futurs calculs fiabilistes. Cela souligne que l'advection de la phase liquide joue un rôle limité lors du processus de carbonatation. Ce résultat est logique au vu de la modélisation retenue puisqu'une loi d'évolution de la perméabilité à l'eau liquide suivant l'avancement de la carbonatation a été retenue. Cette dernière conduit à un flux advectif de l'eau liquide quasi-nulle en zone carbonatée. L'analyse de sensibilité souligne également la possibilité de considérer la pression de dioxyde de carbone extérieure et la pente à l'origine de la fonction de van Genuchten utilisée pour décrire l'isotherme de désorption comme des données déterministes si l'essai de carbonatation accélérée considère une fraction de dioxyde de carbone extérieure supérieure à 10 %.

Dans le cas de l'essai de carbonatation accélérée avec la fraction de dioxyde de carbone de l'at-

mosphère, l'influence de la porosité est toujours importante, mais atteint un niveau égal à celle de la puissance de la fonction de van Genuchten utilisée pour décrire l'isotherme de désorption ou de l'humidité relative extérieure. Cela souligne la nécessité de contrôler au mieux les conditions hydriques de l'incubateur lorsque l'exposition au dioxyde de carbone est réduite. La perméabilité à l'eau liquide et la saturation initiale du matériau sont les données d'entrée les moins influentes. Pour cette dernière, un tel résultat s'explique par la durée nécessaire pour avoir un avancement significatif de la carbonatation au sein du matériau, avec une exposition très réduite au dioxyde de carbone. Les prédictions sont alors plus influencées par l'histoire hydrique au cours de l'essai (évolution des conditions limites extérieures) que par l'état hydrique initial.

Enfin, ce chapitre est conclu par une simulation numérique, à l'aide du modèle de carbonatation tenant compte de la diffusion ternaire en phase gazeuse, de la carbonatation atmosphérique pour deux bétons avec la prise en compte de cycles d'humidification-séchage (au contraire de l'essai de carbonatation accélérée où l'humidité relative est contrôlée à une valeur favorable pour la carbonatation). Les résultats obtenus soulignent l'existence de périodes au cours desquels le front de carbonatation n'avance pas. Celles-ci coïncident avec les périodes où l'humidité relative extérieure est élevée, entraînant une humidification du matériau cimentaire sur les premiers millimètres depuis la surface et un freinage de la carbonatation.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions

L'objectif de cette thèse était d'approfondir le développement d'une plateforme de modélisation multi-niveaux, dédiée à la durabilité des matériaux cimentaires, qui décrit le transport multi-espèces et multi-phasiques à travers le réseau poreux. Pour cela, les travaux se sont concentrés sur une meilleure compréhension de la pénétration des ions chlorure en condition saturée, le transport de l'humidité et les phénomènes de transport en phase gazeuse lors de la carbonatation.

Outre l'approche thématique retenue lors de la rédaction du manuscrit, l'originalité et la cohérence des travaux menés dans cette thèse reposaient notamment sur la mise en place d'analyses de sensibilité fiabilistes des modèles prédictifs de durabilité traitant des trois phénomènes considérés. Ces dernières permettent de quantifier l'influence de chaque donnée d'entrée (moyenne et écart-type) et d'identifier les données d'entrée qui nécessitent une gestion minutieuse de leurs incertitudes. Elles conduisent alors à une meilleure maîtrise des outils numériques et à proposer des pistes d'évolution de ceux-ci. Il est également possible de tirer parti des résultats de l'analyse de sensibilité lors de la conception de nouvelles campagnes expérimentales, en focalisant les essais sur les propriétés des matériaux les plus influentes et sur les phénomènes physico-chimiques mis en avant.

La structure de la thèse s'appuyait également sur des outils d'analyse inverse. La puissance de ces outils réside dans l'obtention à partir du suivi du mouvement des agents délétères dans le réseau poreux, des propriétés des matériaux décrivant le transport et les interactions des espèces avec la matrice solide. Du point de vue du modélisateur, il s'agit de calibrer les données d'entrée manquantes du modèle en fonction des réponses obtenues expérimentalement (*i.e.* le suivi du mouvement des agents délétères). Les outils de l'analyse inverse ont été employés dans cette thèse suivant deux stratégies différentes. D'une part, ils permettent de rationaliser les essais en limitant les expériences mises en œuvre pour mesurer les données d'entrées des modèles (cas de la pénétration des ions chlorure où le coefficient de diffusion des ions chlorure effectif ainsi que les paramètres de l'isotherme de fixation des ions chlorure sont déterminés). Il s'agira alors de s'assurer que les résultats obtenus concordent avec ceux des méthodes plus classiques de détermination. D'autre part, l'analyse inverse permet de déterminer des propriétés des matériaux difficilement mesurables ou pour lesquels de nombreuses méthodes existent sans réels consensus (cas des transferts d'humidité où la perméabilité à l'eau liquide et éventuellement, un paramètre de la fonction de perméabilité relative à l'eau liquide sont déterminés). Dans ce dernier cas, les propriétés du matériau

ainsi déterminées seront associées de manière forte au modèle utilisé et seront très adaptées pour simuler des essais avec l'outil numérique.

Pour l'étude de la pénétration des ions chlorure en condition saturée, une étape préalable à l'analyse de sensibilité a été nécessaire. Un benchmark de modèles prédictifs existants dédiés à ce phénomène a été réalisé afin de déterminer les outils les plus pertinents, *i.e.* les descriptions les plus satisfaisantes en termes de transport des ions et de fixation des ions chlorure sur la matrice cimentaire. L'étude s'est appuyée sur une base de données composée de neuf bétons et deux mortiers, avec ou sans additions minérales (cendres volantes, laitiers de haut-fourneau et fumées de silice), comprenant des données de laboratoire et des données *in-situ*, et issue pour certains de la littérature. De nombreux modèles, allant des modèles analytiques les plus simples aux modèles numériques plus complexes, ont été testés. Une contrainte supplémentaire a été intégrée à ce benchmark en limitant les propriétés des matériaux utilisés comme données d'entrée et les mesures nécessaires à leur détermination. Le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure, ainsi que les paramètres de l'isotherme de fixation des ions chlorure, ont été calibrés par l'analyse inverse d'un profil de teneur totale en ions chlorure.

La performance des modèles a été évaluée en comparant les prédictions des profils de teneur totale en ions chlorure et de concentration en ion chlorure libre, avec des données expérimentales (non exploitées lors de la calibration). Les modèles sélectionnés pour le benchmark ont tous été capables de proposer des prédictions satisfaisantes (évaluation réalisée à l'aide d'un coefficient de détermination), à l'exception de celles pour des bétons hautes performances en zone de marnage (données *in-situ*). Contrairement à nos suppositions, ces matériaux semblent être soumis aux effets des cycles d'humidification-séchage et ne restent pas saturés à tout moment de leur exposition aux ions chlorure. Pour les matériaux immergés dans une solution saline, les résultats les plus précis sont obtenus avec les modèles les plus complexes.

Parmi les descriptions proposées pour les interactions entre les ions chlorure et la matrice cimentaire, une adsorption compétitive entre différents ions à la surface de la matrice solide a été proposée. Celle-ci peut conduire à prédire des formes non conventionnelles d'isotherme de fixation des ions chlorure et contribuer, au même titre que les cycles d'humidification-séchage, à la forme de cloche des profils de teneur en ions chlorure obtenus pour des ouvrages *in-situ*.

Un choix a été réalisé parmi les modèles les plus pertinents pour décrire la pénétration des ions chlorure en condition saturée. Ceux retenus ont été intégrés dans un cadre de travail fiabiliste, *i.e.* par la prise en compte de la variabilité des données d'entrée de ces outils numériques. Un cadre de calcul a alors été présenté afin de prédire la durée de vie d'un ouvrage en béton armé immergée dans de l'eau de mer. Les durées de vie fiabilistes calculées sont inférieures à celles auxquelles pouvaient prétendre les structures à la lumière de leurs formulations et de leurs indicateurs de durabilité. Ces résultats peuvent s'expliquer de deux manières. D'une part, le manque de connaissance de certains mécanismes (notamment l'initiation de la corrosion) et de leur dispersion a imposé des distributions statistiques avec des coefficients de variation élevés pour les données d'entrée des modèles, ce qui conduit à réduire la durée de vie calculée. D'autre part, l'indice de fiabilité limite a été exprimé en fonction du temps, ce qui conduit à une durée de vie réduite par rapport aux études antérieures de la littérature utilisant un seuil fixe.

Par la suite, une analyse de sensibilité a été menée. L'étude confirme que les principales données d'entrée sont l'enrobage et la teneur critique en ions chlorure *i.e.* la teneur requise pour la dépassivation des armatures en acier. À un deuxième niveau, le coefficient de diffusion des ions chlorure effectif est la propriété du matériau la plus influente. La diffusion joue donc un rôle clef dans le processus de pénétration par rapport à la capacité de fixation des ions sur la matrice. Cette conclusion pourrait être modifiée pour des matériaux incorporant des additions minérales en plus grande quantité ou de nouveaux types d'additions minérales. En revanche, des données, telles que la porosité ou les concentrations initiales d'ions alcalins (sodium et potassium) et d'ions hydroxyde, peuvent être déterminées par analogie avec des matériaux similaires, à l'aide de formules analytiques ou en utilisant des modèles simples. Pour des matériaux contenant initialement des ions chlorure (*e.g.* des formulations avec des laitiers de haut-fourneau), la concentration initiale de chlorure est une donnée d'entrée clef des modèles. Une détermination fine de cette donnée doit donc être mise en œuvre.

L'analyse de sensibilité a également révélé la complexité d'utilisation des isothermes de fixation des ions chlorure non linéaires (ici, l'isotherme de *Freundlich* a été considérée). En effet, une forte incertitude pèse sur le paramètre dédié à la non-linéarité, alors que le poids relatif de cette donnée dans l'analyse de sensibilité est élevé. Ainsi, l'utilisation d'une isotherme non linéaire, comme approximation globale des interactions physiques et chimiques entre les ions et la matrice solide, génère des incertitudes élevées dans la prédiction de la durabilité et réduit donc la durée de vie prédite.

L'étude de l'attaque des ions chlorure sur des structures en béton armé en condition naturelle impose de tenir compte des transferts hydriques dans le matériau dus notamment aux variations hygrométriques de l'environnement. Bien que des modèles traitant du transport de l'humidité aient été élaborés et jugés pertinents pour un large éventail de matériaux poreux, la compréhension des nombreux phénomènes physiques mis en jeu demeure insuffisante dans le cas des matériaux cimentaires qui présentent une microstructure spécifique.

Pour répondre à cet enjeu, une analyse de sensibilité fiabiliste de deux outils de modélisation (modèles multiethniques et modèles basés sur l'équation de Richards) a été menée. Un essai de séchage unidirectionnel à une humidité relative contrôlée de 53,5 % d'un matériau initialement saturé a été considéré pour réaliser cette étude. Les résultats de l'analyse de sensibilité pointent la désorption de la vapeur d'eau et l'évolution de la perméabilité à l'eau liquide en fonction du degré de saturation comme phénomènes clefs les plus influents dans la prédiction du transport de l'humidité. Cela signifie qu'il est nécessaire de définir avec pertinence les paramètres de l'isotherme de désorption de la vapeur d'eau et ceux de la fonction de perméabilité relative à l'eau liquide.

Dans un deuxième temps, en se fondant sur les conclusions de l'analyse de sensibilité, les travaux de cette thèse se sont concentrés sur la détermination de la perméabilité à l'eau liquide par analyse inverse pour différentes pâtes de ciment et bétons. Les bases de données expérimentales de deux types d'essais ont été considérées : les pertes de masse des éprouvettes lors d'essais de séchage et les profils de saturation en eau liquide lors d'essais d'imbibition. Des résultats très différents ont été obtenus selon

l'expérience choisie : les valeurs de l'analyse inverse des essais de séchage sont inférieures de deux ordres de grandeur à celles calibrées sur les essais d'imbibition.

Dans le cadre de la calibration, trois différentes fonctions de la perméabilité relative à l'eau liquide ont été testées. L'équation analytique $k_{\mathrm{rl,d}}^{\mathrm{Mua}}(S)$, proposée par Mualem [94] (*cf.* Équation 1.36), est la plus pertinente. Un tel choix a également un intérêt pratique puisqu'il s'agit d'une équation analytique, facile à intégrer dans un modèle traitant des transferts hydriques. En effet, les deux autres fonctions testées, qui nécessitent une résolution numérique, n'améliorent pas la réussite de la calibration et les valeurs de perméabilité à l'eau liquide déterminées ne sont pas physiquement acceptables.

L'effet de l'hystérésis sur la sorption de la vapeur d'eau et même sur la perméabilité relative à l'eau liquide est étudié lors de la calibration par analyse inverse utilisant des essais d'imbibition d'éprouvettes partiellement saturées. La prise en compte de tels phénomènes n'a pas permis d'avoir de meilleurs résultats en termes de réussite de la calibration et d'acceptabilité d'un point de vue physique des valeurs déterminées.

Afin de procéder à une analyse critique des résultats obtenus par analyse inverse pour la détermination de la perméabilité à l'eau liquide, une comparaison a été effectuée avec d'autres méthodes d'évaluation : des mesures directes (gaz ou liquide) et des méthodes indirectes (dont les méthodes Katz-Thompson). Celle-ci a confirmé le caractère pertinent de la méthode d'analyse inverse basée sur des expériences de séchage. Les données recueillies dans ce chapitre et les courbes de tendance des matériaux à base de CEM I permettent d'obtenir des estimations acceptables des perméabilités à l'eau liquide et au gaz,en fonction du rapport eau sur liant du matériau. Cela peut faciliter l'utilisation des modèles dédiés au transferts d'humidité pour lesquels ces propriétés du matériau (notamment la perméabilité à l'eau liquide) étaient manquantes.

Les conclusions tirées de l'étude des modèles de transport d'humidité ont été par la suite mises en application dans le cas de la carbonatation des matériaux cimentaires. Une étude visant à mesurer l'impact du transport en phase gazeuse (advection de la phase gazeuse, diffusion en phase gazeuse de l'air sec, de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone) sur la modélisation de la carbonatation des matériaux cimentaires a été menée. Dans le cas d'un essai de carbonatation accélérée (fraction de dioxyde de carbone extérieure imposée à 10 % et une humidité relative extérieure égale à 63,2 %), les simulations ont montré que la diffusion de la vapeur d'eau influe sur l'avancement du front de carbonatation et doit donc être prise en compte dans la modélisation. De plus, la diffusion couplée des gaz, appelée diffusion ternaire, modifie les profils de pression de gaz (une dépression étant créée au cœur du matériau) et la répartition de la pression de dioxyde de carbone. De tels résultats soulignent que la prise en compte de modes de transport, jusqu'à présent négligés, en phase gazeuse peut avoir un effet non négligeable sur la prédiction de la carbonatation d'un matériau cimentaire.

Une fois cette première étude théorique établie, il est intéressant de s'intéresser à la capacité du modèle à prédire le comportement réel d'une éprouvette de béton soumise à un essai de carbonatation accéléré. Différents paramètres du modèle de carbonatation ont été tout d'abord identifiés vis-à-vis

des transferts et des cinétiques chimiques afin d'être en cohérence avec les résultats expérimentaux de carbonatation accélérée. Une fois la calibration effectuée, les prédictions numériques du modèle de carbonatation ont été confrontées à des données expérimentales se distinguant de celles considérées pour la calibration. Cette évaluation s'est avérée cohérente pour les profils de teneurs en carbonates de calcium et en portlandite, puisque la position du front de carbonatation à toute échéance a bien été retranscrite. Néanmoins, les prédictions des profils de saturation en eau liquide et de porosité se sont révélées moins concluantes. Le modèle a réussi tout de même, à mettre en évidence l'eau formée lors de la carbonatation.

Les travaux se sont poursuivis par une analyse de sensibilité fiabiliste, qui a considéré un essai de carbonatation dans des conditions de laboratoire pour différentes fractions de dioxyde de carbone extérieure, allant de la valeur de l'atmosphère (0,04 %) à 50 % (l'humidité relative extérieure étant contrôlée à 63,2 %). Les résultats obtenus diffèrent en fonction de la fraction de dioxyde de carbone à laquelle est exposée le matériau.

Pour une exposition à forte concentration en dioxyde de carbone, l'analyse a révélé une influence très significative de la porosité, ce qui souligne l'importance de la modification de la porosité due à la carbonatation vis-à-vis de l'avancement du front de carbonatation dans le matériau. À un second niveau, il s'agit de la teneur initiale en silicates de calcium hydratés, qui contribue au calcul de la quantité de matière carbonatable du matériau, *i.e.* la fonction de résistance du matériau à la carbonatation. À l'opposé, la perméabilité à l'eau liquide et la fraction de dioxyde de carbone extérieure (si supérieure ou égale à 10 %) ont un rôle limité sur les prédictions numériques.

Dans le cas d'une exposition à la fraction en dioxyde de carbone de l'atmosphère, l'influence de la porosité est toujours importante, mais atteint un niveau égal à celle de la puissance de la fonction de van Genuchten utilisée pour décrire l'isotherme de désorption ou de l'humidité relative extérieure. Cela souligne la nécessité de contrôler au mieux les conditions hydriques de l'incubateur au cours de l'essai. La perméabilité à l'eau liquide et la saturation initiale du matériau sont les données d'entrée les moins influentes.

Perspectives

Les conclusions établies aux termes de ce travail ouvrent également de nombreuses perspectives à explorer.

Un premier chantier consistera à poursuivre le développement de la plateforme de modélisation multi-niveaux de l'Ifsttar dédiée à la durabilité des matériaux cimentaires. Celle-ci devrait pouvoir mener une approche systémique des dégradations subies par l'ouvrage en béton armé, en ciblant les principaux désordres et en décrivant leurs couplages. Parmi les dégradations déjà traitées par la plateforme, il sera pertinent de renforcer la prise en compte des phénomènes couplés et notamment la carbonatation du matériau et l'attaque des ions chlorure que celui-ci subit (*e.g.* pour des structures soumises aux sels de déverglaçage ou aux embruns). Le laboratoire a également mené des travaux expérimentaux qui pourraient contribuer à étendre et à améliorer les thématiques traitées par la plateforme : l'attaque sulfatique

externe couplée à la pénétration des ions chlorure [153, 320], le couplage de l'hydratation avec le séchage et la carbonatation [266], la pénétration des ions chlorure en condition non saturée entraînant la prise en compte des transferts d'humidité et de l'hystérésis hydrique, *etc.* De nouveaux champs thématiques pourront également être examinés et couplés aux phénomènes déjà traités par la plateforme comme par exemple :

- Les détériorations mécaniques qui peuvent conduire le matériau à fissurer et à créer de « potentielles autoroutes » pour les agents délétères avec l'attaque des ions chlorure et la carbonatation ;
- Le couplage de la carbonatation et de la pénétration des ions chlorure avec l'initiation, voir la propagation, de la corrosion dans la structure ;

Outre les perspectives d'évolution évoquées ci-dessus, la plateforme de modélisation ne peut manquer trois défis essentiels. Le premier concerne la prise en compte du jeune âge dans les modèles puisque les principales pathologies apparaissent à cette période. Le deuxième est la prise en compte de l'effet de la température sur les dégradations des ouvrages. Cela assurerait un réel « bond en avant » de la plateforme de modélisation car celle-ci serait parfaitement adaptée à la description des phénomènes *in-situ*. Le troisième défi est d'intégrer de manière encore plus robuste et systématique les approches fiabilistes afin d'intégrer au mieux la variabilité des propriétés des matériaux cimentaires.

Une prise de recul plus importante de ces travaux de thèse amène à les inscrire dans une démarche globale et quantitative d'éco-conception des bétons intégrant les aspects de durabilité, d'impact environnemental et de coût économique. Pour cela, il est nécessaire de poursuivre les efforts afin de formuler des matériaux toujours plus vertueux : des bio-matériaux alternatifs, des liants géopolymères, de nouvelles additions minérales, des granulats et des sables recyclés, *etc.* La plateforme de modélisation pourrait alors favoriser le développement d'une approche performantielle élargie, à la fois globale (multi-facteurs) et systémique (incluant les interactions entre les différents facteurs), adaptée pour répondre à des exigences qui sont de plus en plus imbriquées, mais également à l'émergence de ces nouvelles formulations de béton. Par exemple, afin de tirer parti des ressources locales, des matériaux non conformes selon l'approche normative actuelle pourraient être tout de même retenus en renforçant les exigences sur d'autres aspects de la formulation. Les seuils sur les indicateurs de durabilité pourraient également être adaptés, grâce notamment aux simulations numériques, en fonction de la durée de vie escomptée de la structure, ainsi que de la nature et de la sévérité de l'agression.

Les modèles prédictifs pourraient également appuyer les stratégies d'auscultation et de réparation des infrastructures. En effet, ceux-ci pourraient tirer parti des résultats acquis lors des visites d'inspection pour affiner leurs prédictions de durée de vie mais également aider à la redéfinition de la stratégie de maintenance par le biais de ces nouveaux calculs. Une intégration renforcée des modèles numériques dans les stratégies de maintenance passe également par l'intégration des essais de contrôle non destructif mis en œuvre lors des inspections, comme données d'entrée ou de sortie des modèles numériques.

Bibliographie

[1] V. Baroghel-Bouny, K. Kinomura, M. Thiéry, S. Moscardelli, Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials, Cement and Concrete Composites 33 (8) (2011) 832 – 847. doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.04.007.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946511000801

[2] A. Morandeau, Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite, Ph.D. thesis, Université Paris-Est-Marne-la-Vallée (2013).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00932816/

[3] M. Thiéry, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Ph.D. thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées (2005).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001517

[4] Instruction technique pour la surveillance et l'entretien des ouvrages d'art (ITSEOA) - Fascicule 0 : dispositions générales applicables à tous les ouvrages / Fascicule 1 : dossier d'ouvrage / Fascicule 2 : généralités sur la surveillance / Fascicule 3 : auscultation, surveillance renforcée, haute surveillance, mesures de sécurité immédiate ou de sauvegarde, Tech. rep., CEREMA DTec ITM (ex-Setra) (2010).

[5] L. Serveau, N. Taïeb, J. P. Chang, J. Vincent, Rapport national d'inventaire - Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Séries sectorielles et analyses étendues, Tech. rep., Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (2017).
URL https://www.citepa.org/fr/activites/inventaires-des-emissions/secten

[6] Déclaration environnementale de produit ciments courants français CEM III/B.

[7] Déclaration environnementale de produit ciments courants français CEM I.

[8] Activity report, Tech. rep., Cembureau, The European Cement Associator (2016).
URL https://cembureau.eu/media/1635/activity-report-2016.pdf

[9] J. A. Calgaro, R. Lacroix, Maintenance et réparation des ponts, 1997.
URL https://frama.link/coFJEuzz

[10] A. F. Daly, Modelling of deterioration in bridges, Tech. rep., Transport Research Laboratory - European Commission under transport (1999).

[11] K. Tuuti, Corosion of steel in concrete, Tech. rep., Royal Institute of Technology, Stockholm (Sweden) (1982).

[12] NF EN 1992-1-1 Eurocode 2 - design of concrete structures - Part 1-1 : general rules and rules for buildings, French association of normalization (AFNOR) (October 2005).

[13] NF EN 206 Concrete - specification, performance, production and conformity, French association of normalization (AFNOR) (November 2014).

[14] M. Alexander, Y. Ballim, K. Stanish, A framework for use of durability indexes in performance-based design and specifications for reinforced concrete structures, Materials and Structures 41 (5) (2008) 921–936. doi:10.1617/s11527-007-9295-0.
URL http://dx.doi.org/10.1617/s11527-007-9295-0

[15] V. Baroghel-Bouny, Concrete design for a given structure service life-durability management with regards to reinforcement corrosion and alkali-silica reaction. State-of-the-art and guide for the implementation of a predictive performance approach based upon durability indicators, Tech. rep. (2007).
URL https://frama.link/hGvR16L0

[16] J. Bickley, R. D. Hooton, K. C. Hover, Preparation of a performance-based specification for cast-in-place concrete, Tech. rep., RMC Research Foundation (2006).
URL https://rmc-foundation.org/wp-content/uploads/2017/06/Phase-I-Report-Final-January-2006.pdf

[17] M. D. Nguyen, Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage - Etude de la dégradation des propriétés de transfert, Ph.D. thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées (2009).
URL https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00575355

[18] M. Mainguy, Modèles de diffusion non linéaire en milieux poreux. applications a la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires, Ph.D. thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées (1999).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00869152/

[19] Z. Zhang, Modelling of sorption hysteresis and its effect on moisture transport within cementitious materials, Ph.D. thesis, Université Paris-Est-Marne-la-Vallée (2014).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127302/

[20] T. Q. Nguyen, Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matétiaux cimentaires, Ph.D. thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées (2007).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00003829

[21] X. Wang, Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés, Ph.D. thesis, Université Paris-Est-Marne-la-Vallée (2012).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00730834/

[22] M. Thiéry, C. Cremona, V. Baroghel-Bouny, Application of the reliability theory to the assessment of carbonation-induced corrosion risk of rebars, European Journal of Environmental and Civil Engineering 16 (3-4) (2012) 273–287. doi:10.1080/19648189.2012.667987.
URL http://dx.doi.org/10.1080/19648189.2012.667987

[23] M. Thiéry, A. Orcesi, V. Baroghel-Bouny, Durability design of reinforced concrete structures submitted to carbonation by using an probabilistic modelling, in : ICCCRR Third International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, Vol. 16, RILEM, Cap Town, South Africa, 2012, pp. 273–287.

[24] S. Pradelle, M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, Sensivity analysis of moisture transport models in the framework of a reliability approach, in : K. K. Hansen, C. Rode, L.-O. Nilsson (Eds.), International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering - Segment on Moisture in Materials and Structures, Vol. 171-181, RILEM Publications SARL, Lyngby (Denmark), 2016.
URL http://www.conferencemanager.dk/MSSCE2016/conf-proceedings.html

[25] S. Pradelle, M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, Sensitivity analysis of chloride ingress models: Case of concretes immersed in seawater, Construction and Building Materials 136 (2017) 44 – 56. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.01.019.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817300302

[26] T. Q. Nguyen, V. Baroghel-Bouny, P. Dangla, Prediction of chloride ingress into saturated concrete on the basis of a multi-species model by numerical calculations, Computers and Concrete 3 (6) (2006) 401–422. doi:10.12989/cac.2006.3.6.401.
URL http://dx.doi.org/10.12989/cac.2006.3.6.401

[27] O. Truc, J.-P. Ollivier, L.-O. Nilsson, Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test — MsDiff code, Cement and Concrete Research 30 (10) (2000) 1581 – 1592. doi:10.1016/S0008-8846(00)00305-7.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600003057

[28] L. Tang, Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions: Part 1. Theoretical considerations, Cement and Concrete Research 29 (9) (1999) 1463 – 1468. doi:10.1016/S0008-8846(99)00121-0.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699001210

[29] V. Baroghel-Bouny, M. Thiéry, X. Wang, Modelling of isothermal coupled moisture–ion transport in cementitious materials, Cement and Concrete Research 41 (8) (2011) 828 – 841. doi:10.1016/j.cemconres.2011.04.001.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611001050

[30] O. Truc, J. Ollivier, L.-O. Nilsson, Multi-species transport in saturated cement based materials, in : C. Andrade, J. Kropp (Eds.), Second International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete, RILEM Publications SARL, 2000, pp. 247–259.

[31] E. Samson, J. Marchand, J. Beaudoin, Describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using the homogenization technique, Cement and Concrete Research 29 (8) (1999) 1341 – 1345. doi:10.1016/S0008-8846(99)00101-5.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699001015

[32] B. Martín-Pérez, H. Zibara, R. Hooton, M. Thomas, A study of the effect of chloride binding on service life predictions, Cement and Concrete Research 30 (8) (2000) 1215 – 1223. doi:10.1016/S0008-8846(00)00339-2.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600003392

[33] H. Justnes, A review of chloride binding in cementitious systems, Nordic concrete research publications 21 (1997) 48–63.
URL https://www.researchgate.net/publication/266407390_A_Review_of_Chloride_Binding_in_Cementitious_Systems

[34] V. Ramachandran, Possible states of chloride in the hydration of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride, Materials and Structures 4 (1) (1971) 3–12. doi:10.1007/BF02473926.
URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02473926

[35] C. Arya, N. Buenfeld, J. Newman, Factors influencing chloride-binding in concrete, Cement and Concrete Research 20 (2) (1990) 291 – 300. doi:10.1016/0008-8846(90)90083-A.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469090083A

[36] A. Suryavanshi, J. Scantlebury, S. Lyon, Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate, Cement and Concrete Research 26 (5) (1996) 717 – 727. doi:10.1016/S0008-8846(96)85009-5.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884696850095

[37] D. Kulik, U. Berner, E. Curti, Modelling chemical equilibrium partitioning with the GEMS-PSI code, Tech. rep., PSI Scientific Report (2003).
URL http://gems.web.psi.ch/GEMS3/doc/pdf/GEMS-PSI-paper-2004.pdf

[38] B. Lothenbach, F. Winnefeld, Thermodynamic modelling of the hydration of portland cement, Cement and Concrete Research 36 (2) (2006) 209 – 226. doi:10.1016/j.cemconres.2005.03.001.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460500075X

[39] J. van der Lee, Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS, Tech. rep., École des Mines de Paris (1998).

[40] D. L. Parkhurst, C. A. J. Appelo, Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Chapter 43 of Section A, Groundwater Book 6, Modeling Techniques, U.S. Department of the Interior -

U.S. Geological Survey (2013).
URL https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/

[41] L. Tang, L.-O. Nilsson, Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars, Cement and Concrete Research 23 (2) (1993) 247 – 253. doi:10.1016/0008-8846(93)90089-R.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469390089R

[42] Q. Yuan, C. Shi, G. D. Schutter, K. Audenaert, D. Deng, Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review, Construction and Building Materials 23 (1) (2009) 1 – 13. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.02.004.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006180800055X

[43] J. Tritthart, Chloride binding in cement II. The influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding, Cement and Concrete Research 19 (5) (1989) 683 – 691. doi:10.1016/0008-8846(89)90039-2.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884689900392

[44] R. E. White, B. E. Conway, J. O. Bockris (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 30 of Modern Aspects of Electrochemistry, Springer US, 1997.
URL http://www.springer.com/cn/book/9780306454509

[45] T. Zhang, O. E. Gjorv, Effect of ionic interaction in migration testing of chloride diffusivity in concrete, Cement and Concrete Research 25 (7) (1995) 1535 – 1542. doi:10.1016/0008-8846(95)00147-5.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884695001475

[46] V. Baroghel-Bouny, X. Wang, M. Thiéry, M. Saillio, F. Barberon, Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by analytical model or numerical inverse analysis, Cement and Concrete Research 42 (9) (2012) 1207 – 1224. doi:10.1016/j.cemconres.2012.05.008.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612001251

[47] M. Codina, Les bétons bas pH : formulation, caractérisation et étude à long terme, Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2007).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00199021/

[48] O. P. Kari, Y. Elakneswaran, T. Nawa, J. Puttonen, A model for a long-term diffusion of multispecies in concrete based on ion–cement-hydrate interaction, Journal of Materials Science 48 (12) (2013) 4243–4259. doi:10.1007/s10853-013-7239-3.
URL http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7239-3

[49] P. Henocq, Modélisation des interactions ioniques à la surface des silicates de calcium hydratés, Ph.D. thesis, Université Cergy-Pontoise (2005).
URL http://biblioweb.u-cergy.fr/theses/05CERG0255.pdf

[50] B. Johannesson, K. Yamada, L.-O. Nilsson, Y. Hosokawa, Multi-species ionic diffusion in concrete with account to interaction between ions in the pore solution and the cement hydrates, Materials and Structures 40 (7) (2007) 651–665. doi:10.1617/s11527-006-9176-y.
URL http://dx.doi.org/10.1617/s11527-006-9176-y

[51] M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, F. P. Glasser, Impact of chloride on the mineralogy of hydrated portland cement systems, Cement and Concrete Research 40 (7) (2010) 1009 – 1022. doi:10.1016/j.cemconres.2010.03.002.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461000058X

[52] J. M. Paz-García, B. Johannesson, L. M. Ottosen, A. B. Ribeiro, J. M. Rodríguez-Maroto, Computing multi-species chemical equilibrium with an algorithm based on the reaction extents, Computers & Chemical Engineering 58 (0) (2013) 135 – 143. doi:10.1016/j.compchemeng.2013.06.013.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S009813541300207X

[53] M. Buil, J. Ollivier, La durabilité des bétons, Presse de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1992, Ch. 3 : Conceptions des bétons : la structure poreuse, pp. 57–106.
URL http://www.presses-des-ponts.fr/notre-librairie/258-la-durabilite-des-betons.html

[54] R. Barbarulo, J. Marchand, K. Snyder, S. Prené, Dimensional analysis of ionic transport problems in hydrated cement systems: Part 1. Theoretical considerations, Cement and Concrete Research 30 (12) (2000) 1955 – 1960, Papers presented at the Symposium on Transport Properties and Microstructure of Cement-Based Systems. doi:10.1016/S0008-8846(00)00383-5.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600003835

[55] L. Li, C. Page, Modelling of electrochemical chloride extraction from concrete: Influence of ionic activity coefficients, Computational Materials Science 9 (3) (1998) 303 – 308. doi:10.1016/S0927-0256(97)00152-3.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025697001523

[56] J. Marchand, Modeling the behavior of unsaturated cement systems exposed to aggressive chemical environments, Materials and Structures 34 (4) (2001) 195–200. doi:10.1007/BF02480588.
URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02480588

[57] U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen, Ø. Vennesland, baCritical chloride content in reinforced concrete - A review, Cement and Concrete Research 39 (12) (2009) 1122 – 1138. doi:10.1016/j.cemconres.2009.08.006.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609002099

[58] G. Glass, N. Buenfeld, The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, Corrosion Science 39 (5) (1997) 1001 – 1013. doi:10.1016/S0010-938X(97)00009-7.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X97000097

[59] C. L. Page, Initiation of chloride-induced corrosion of steel in concrete: role of the interfacial zone, Materials and Corrosion 60 (8) (2009) 586–592. doi:10.1002/maco.200905278.
URL http://dx.doi.org/10.1002/maco.200905278

[60] D. Hausmann, Steel corrosion in concrete : how does it occur ?, Materials protection 11 (11) (1967) 19–23.

[61] A. Siemes, C. Gehlen, A. Lindvall, A. Arteaga, H. Ludwig, Statistical quantification of the variables in the limit state functions, Tech. rep., EU-Brite EuRam III project BE95-1347 DuraCrete. Probabilistic performance based durability design of concrete structures (1999).

[62] M. C. Alonso, M. Sanchez, Analysis of the variability of chloride threshold values in the literature, Materials and Corrosion 60 (8) (2009) 631–637. doi:10.1002/maco.200905296.
URL http://dx.doi.org/10.1002/maco.200905296

[63] V. Garcia, R. François, M. Carcassès, P. Gegout, Potential measurement to determine the chloride threshold concentration that initiates corrosion of reinforcing steel bar in slag concretes, Materials and Structures 47 (9) (2014) 1483–1499. doi:10.1617/s11527-013-0130-5.
URL http://dx.doi.org/10.1617/s11527-013-0130-5

[64] D. Izquierdo, C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, Potentiostatic determination of chloride threshold values for rebar depassivation: Experimental and statistical study, Electrochimica Acta 49 (17–18) (2004) 2731 – 2739, Electrochemical Methods in Corrosion Research. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.034.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468604002403

[65] R. B. Polder, Critical chloride content for reinforced concrete and its relationship to concrete resistivity, Materials and Corrosion 60 (8) (2009) 623–630. doi:10.1002/maco.200905302.
URL http://dx.doi.org/10.1002/maco.200905302

[66] S. Poulsen, H. Sørensen, Chloride Threshold Values - State of the art, Tech. rep., Danish Expert Centre for Infrastructure Constructions (2012).
URL http://www.expertcentre.dk/media/15433/state_of_the_art_report__chloride_threshold_values.pdf

[67] fib Model Code for Concrete Structures 2010, Vol. 55, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. doi:10.1002/9783433604090.
URL http://dx.doi.org/10.1002/9783433604090

[68] K. Scrivener, T. Füllmann, E. Gallucci, G. Walenta, E. Bermejo, Quantitative study of portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods, Cement and Concrete Research 34 (9) (2004) 1541 – 1547, H. F. W. Taylor Commemorative Issue. doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.014.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604001693

[69] M. Delmi, A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, Modelling the coupled evolution of hydration and porosity of cement-based materials, Construction and Building Materials 20 (7) (2006) 504 – 514. doi:10.1016/j.conbuildmat.2004.12.004.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061805000693

[70] J. Thomas, H. Jennings, The pore system and classification of pores (accessed May 2017).
URL http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph7_2.html

[71] R. F. Feldman, P. J. Sereda, A model for hydrated portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties, Matériaux et Construction 1 (6) (1968) 509–520. doi:10.1007/BF02473639.
URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02473639

[72] R. F. Feldman, P. J. Sereda, A new model for hydrated portland cement and its practical implications, Engineering Journal 53 (8/9) (1970) 53–59.
URL http://web.mit.edu/parmstr/Public/NRCan/rp454.pdf

[73] R. Haul, S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie 86 (10) (1982) 957–957. doi:10.1002/bbpc.19820861019.
URL http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19820861019

[74] V. Baroghel-Bouny, Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances, Ph.D. thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées (1994).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00523299/

[75] K. Maekawa, T. Ishida, T. Kishi, Multi-Scale Modeling of Structural Concrete, 2008. doi:10.4324/9780203927205.
URL http://dx.doi.org/10.4324/9780203927205

[76] 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, Cement and Concrete Research 37 (3) (2007) 414 – 437. doi:10.1016/j.cemconres.2006.11.019.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606003115

[77] Z. Zhang, M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, A review and statistical study of existing hysteresis models for cementitious materials, Cement and Concrete Research 57 (2014) 44 – 60. doi:10.1016/j.cemconres.2013.12.008.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884613002627

[78] M. T. van Genuchten, A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, Soil Science Society of America Journal 44 (5) (1980) 892–898. doi:10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x.
URL http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400050002x

[79] Z. Zhang, M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, Numerical modelling of moisture transfers with hysteresis within cementitious materials: Verification and investigation of the effects of repeated wetting-drying boundary conditions, Cement and Concrete Research 68 (2015) 10 – 23. doi:10.1016/j.cemconres.2014.10.012.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614002099

[80] W. Haines, Studies in the physical properties of soil. V: The hysteresis effect in capillary properties, and the modes of moisture distribution associated therewith, The Journal of Agricultural Science 20 (1) (1930) 97–116. doi:10.1017/S002185960008864X.
URL https://doi.org/10.1017/S002185960008864X

[81] J. Bear, A. H.-D. Cheng, Modeling Groundwater Flow and Contaminant Transport, Vol. 23 of Theory and Applications of Transport in Porous Media, Springer Netherlands, Amsterdam, 2010. doi:10.1007/978-1-4020-6682-5.
URL http://www.springer.com/us/book/9781402066818

[82] K. K. Aligizaki, Pore structure of cement-based materials: testing, interpretation and requirements, Modern Concrete Technology, London, 2006.
URL https://frama.link/Cx1w7wTT

[83] R. M. Espinosa, L. Franke, Inkbottle pore-method: Prediction of hygroscopic water content in hardened cement paste at variable climatic conditions, Cement and Concrete Research 36 (10) (2006) 1954 – 1968. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.06.011.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606001785

[84] 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, Cement and Concrete Research 41 (8) (2011) 817 – 827. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.012.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611000883

[85] M. B. Pinson, H. M. Jennings, M. Z. Bazant, Hysteresis and percolation in continuum modelling of water transport in cementitious materials, in : TRANSCEND Conference, 2013.
URL http://www.nanocem.org/uploads/documents/Transcend_Conference_Abstract_Pinson.pdf

[86] M. B. Pinson, H. M. Jennings, M. Z. Bazant, Inferring pore size and network structure from sorption hysteresis (2014) Under review.
URL https://arxiv.org/abs/1402.3377

[87] B. Johannesson, Y. Hosokawa, K. Yamada, Numerical calculations of the effect of moisture content and moisture flow on ionic multi-species diffusion in the pore solution of porous materials, Computers & Structures 87 (1–2) (2009) 39 – 46. doi:10.1016/j.compstruc.2008.08.011.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045794908001971

[88] B. Johannesson, U. Nyman, A numerical approach for non-linear moisture flow in porous materials with account to sorption hysteresis, Transport in Porous Media 84 (3) (2010) 735–754. doi:10.1007/s11242-010-9538-3.
URL https://doi.org/10.1007/s11242-010-9538-3

[89] H. Derluyn, D. Derome, J. Carmeliet, E. Stora, R. Barbarulo, Hysteretic moisture behavior of concrete: Modeling and analysis, Cement and Concrete Research 42 (10) (2012) 1379 – 1388. doi:10.1016/j.cemconres.2012.06.010.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612001597

[90] J. Rubin, Numerical method for analyzing hysteresis-affected, post-infiltration redistribution of soil moisture, Soil Science Society of America Journal 31 (1) (1967) 13–20. doi:10.2136/sssaj1967.03615995003100010009x.
URL http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1967.03615995003100010009x

[91] Y. Mualem, A conceptual model of hysteresis, Water Resources Research 10 (3) (1974) 514–520. doi:10.1029/WR010i003p00514.
URL http://dx.doi.org/10.1029/WR010i003p00514

[92] E. Buckingham, Studies on the movement of soil moisture, Bulletin U.S. Department of Agriculture Bureau of Soil (38), Government Printing Office.
URL https://archive.org/stream/studiesonmovemen38buck#page/n1/mode/2up

[93] N. T. Burdine, Relative permeability calculations from pore size distribution data, Journal of Petroleum Technology 5 (3) (1953) 71–78. doi:10.2118/225-G.
URL https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-225-G

[94] Y. Mualem, A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, Water Resources Research 12 (3) (1976) 513–522. doi:10.1029/WR012i003p00513.
URL http://dx.doi.org/10.1029/WR012i003p00513

[95] Y. Mualem, Hysteretical models for prediction of the hydraulic conductivity of unsaturated porous media, Watter Resources Research 12 (6) (1976) 1248–1254. doi:10.1029/WR012i006p01248.
URL http://dx.doi.org/10.1029/WR012i006p01248

[96] H. Loosveldt, Z. Lafhaj, F. Skoczylas, Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar, Cement and Concrete Research 32 (9) (2002) 1357 – 1363. doi:10.1016/S0008-8846(02)00793-7.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602007937

[97] H. Loosveldt, Étude expérimentale des comportements hydraulique et poromécanique d'un mortier sain ou dégradé chimiquement, Ph.D. thesis, Université Lille 1 - Sciences et Technologies (2002).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00778621/

[98] A. Hamami, P. Turcry, A. Aït-Mokhtar, Influence of mix proportions on microstructure and gas permeability of cement pastes and mortars, Cement and Concrete Research 42 (2) (2012) 490 – 498. doi:10.1016/j.cemconres.2011.11.019.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611003048

[99] L. Klinkenberg, The permeability of porous media to liquids and gases, in : Drilling and Production Practice, 1941, pp. 200–213.

[100] E. Mason, A. Malinauskas, Gas Transport in Porous Media. The Dusty-Gas Model, Elsevier Science Ltd, Amsterdam, 1983.

[101] K. Higashi, H. Ito, J. Oishi, Surface diffusion phenomena in gaseous diffusion, (I) Surface diffusion of pure gas, Journal of the Atomic Energy Society of Japan 5 (1963) 864.

[102] K. Gudmundsson, An approach to determining the water vapour transport properties of building materials, Nordic Journal of Building Physics 3.
URL http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.572.13&rep=rep1&type=pdf

[103] S. Jennings, The mean free path in air, Journal of Aerosol Science 19 (2) (1988) 159 – 166. doi:10.1016/0021-8502(88)90219-4.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021850288902194

[104] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, The properties of gases and liquids, McGraw Hill Book Co., New York, NY, 1987.

[105] Z. Zhang, M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, Investigation of moisture transport properties of cementitious materials, Cement and Concrete Research 89 (2016) 257 – 268. doi:10.1016/j.cemconres.2016.08.013.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616301429

[106] R. J. Millington, Gas diffusion in porous media, Science 130 (3367) (1959) 100–102. doi:10.1126/science.130.3367.100-a.
URL http://science.sciencemag.org/content/130/3367/100.2

[107] M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, N. Bourneton, G. Villain, C. Stéfani, Modélisation du séchage des bétons, Revue Européenne de Génie Civil 11 (5) (2007) 541–577. doi:10.1080/17747120.2007.9692945.
URL http://dx.doi.org/10.1080/17747120.2007.9692945

[108] V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, M. N. Fardis, Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation, Materials Journal 88 (4) (1991) 363–373. doi:10.14359/1863.
URL http://dx.doi.org/10.3151/jact.6.303

[109] H. Ranaivomanana, J. Verdier, A. Sellier, X. Bourbon, Prediction of relative permeabilities and water vapor diffusion reduction factor for cement-based materials, Cement and Concrete Research 48 (Supplement C) (2013) 53 – 63. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.02.008.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461300046X

[110] C. Zhou, W. Chen, W. Wang, F. Skoczylas, Unified determination of relative molecular diffusivity and fluid permeability for partially saturated cement-based materials, Cement and Concrete Research 67 (Supplement C) (2015) 300 – 309. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.006.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614002002

[111] G. Villain, V. Baroghel-Bouny, C. Kounkou, C. Hua, Mesure de la perméabilité aux gaz en fonction du taux de saturation des bétons, Revue Française de Génie Civil 5 (2-3) (2001) 251–268. doi:10.1080/12795119.2001.9692306.
URL http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/12795119.2001.9692306

[112] O. Coussy, R. Eymard, T. Lassabatère, Constitutive modeling of unsaturated drying deformable materials, Journal of Engineering Mechanics 124 (6) (1998) 658–667. doi:10.1061/(ASCE)0733-9399(1998)124:6(658).
URL http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(1998)124:6(658)

[113] L. A. Richards, Capillary conduction of liquids through porous mediums, Physics 1 (5) (1931) 318–333. doi:10.1063/1.1745010.
URL http://dx.doi.org/10.1063/1.1745010

[114] M. Azenha, K. Maekawa, T. Ishida, R. Faria, Drying induced moisture losses from mortar to the environment. Part I: experimental research, Materials and Structures 40 (8) (2007) 801–811. doi:10.1617/s11527-007-9244-y.
URL http://dx.doi.org/10.1617/s11527-007-9244-y

[115] P. J. Uno, Plastic shrinkage cracking and evaporation formulae, Materials Journal 95 (4) (1998) 365–375. doi:10.14359/379.
URL https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal.aspx?m=details&ID=379

[116] S. Dal Pont, F. Meftah, B. Schrefler, Modeling concrete under severe conditions as a multiphase material, Nuclear Engineering and Design 241 (3) (2011) 562 – 572, The International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT19) Special Section. doi:10.1016/j.nucengdes.2010.04.015.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0029549310002694

[117] J. Carette, F. Benboudjema, G. Nahas, K. Abahri, A. Darquennes, R. Bennacer, Concrete drying : effects of boundary conditions and specimen shape, in : K. K. Hansen, C. Rode, L.-O. Nilsson (Eds.), International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering - Segment on Moisture in Materials and Structures, Vol. 385-394, RILEM Publications SARL, Lyngby (Denmark), 2016.
URL http://www.conferencemanager.dk/MSSCE2016/conf-proceedings.html

[118] J. Arfvidsson, A new model to calculate the drying of concrete, Nordic Journal of Building Physics 2.

[119] M. Mainguy, O. Coussy, V. Baroghel-Bouny, Role of air pressure in drying of weakly permeable materials, Journal of Engineering Mechanics 127 (6) (2001) 582–592. doi:10.1061/(ASCE)0733-9399(2001)127:6(582).
URL http://dx.doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(2001)127:6(582)

[120] R. A. Betts, C. D. Jones, J. R. Knight, R. F. Keeling, J. J. Kennedy, El Nino and a record CO2 rise, Nature Climate Change 6 (9) (2016) 806–810. doi:10.1038/nclimate3063.
URL http://www.nature.com/nclimate/journal/v6/n9/abs/nclimate3063.html#supplementary-information

[121] V. Baroghel-Bouny, J. Gawsewitch, P. Belin, K. Ounoughi, S. Arnaud, G. Olivier, B. Bissonnette, Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérimentation pour le XXI ^{e} siècle IV. Résultats issus des prélèvements effectués sur les corps d'épreuve de différents sites aux premières échéances de mesure, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées 249 (2004) 49–100.

[122] XP P18-458 : Tests for hardened concrete - Accelerated carbonation test - Measurement of the thickness of carbonated concrete - Essai pour béton durci (French standard), French association of normalization (AFNOR) (2008).

[123] P. V. Danckwerts, A. Lannus, Gas-liquid reactions, Journal of The Electrochemical Society 117 (10) (1970) 369C–370C. doi:10.1149/1.2407312.
URL http://jes.ecsdl.org/content/117/10/369C.1.abstract

[124] E. Usdowski, Reactions and Equilibria in the Systems CO2-H2O and CaCO3-CO2-H2O (0°-50°C)-A Review, Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen 144 (2) (1982) 148–171. doi:10.1127/njma/144/1982/148.
URL http://dx.doi.org/10.1127/njma/144/1982/148

[125] J. Cowie, F. P. Glasser, The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide, Advances in Cement Research 4 (15) (1992) 119–134. doi:10.1680/adcr.1992.4.15.119.
URL https://doi.org/10.1680/adcr.1992.4.15.119

[126] E. G. Swenson, P. J. Sereda, Mechanism of the carbonatation shrinkage of lime and hydrated cement, Journal of Applied Chemistry 18 (4) (1968) 111–117. doi:10.1002/jctb.5010180404.
URL http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5010180404

[127] G. W. Groves, D. I. Rodway, I. G. Richardson, The carbonation of hardened cement pastes, Advances in Cement Research 3 (11) (1990) 117–125. doi:10.1680/adcr.1990.3.11.117.
URL https://doi.org/10.1680/adcr.1990.3.11.117

[128] G. W. Groves, A. Brough, I. G. Richardson, C. M. Dobson, Progressive changes in the structure of hardened C3S cement pastes due to carbonation, Journal of the American Ceramic Society 74 (11) (1991) 2891–2896. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb06859.x.
URL http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06859.x

[129] J. Johnstone, F. P. Glasser, Carbonation of portlandite single crystals and portlandite in cement paste, in : Nineth International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 5, 1992, pp. 370–376.

[130] A. M. Dunster, An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation, Advances in Cement Research 2 (7) (1989) 99–106. doi:10.1680/adcr.1989.2.7.99.
URL https://doi.org/10.1680/adcr.1989.2.7.99

[131] T. Nishikawa, K. Suzuki, Chemical conversion of C-S-H in concrete, Cement and Concrete Research 24 (1) (1994) 176 – 182. doi:10.1016/0008-8846(94)90099-X.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469490099X

[132] K. Kobayashi, K. Suzuki, Y. Uno, Carbonation of concrete structures and decomposition of C-S-H, Cement and Concrete Research 24 (1) (1994) 55 – 61. doi:10.1016/0008-8846(94)90082-5.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884694900825

[133] I. Richardson, Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume, Cement and Concrete Research 34 (9) (2004) 1733 – 1777, H. F. W. Taylor Commemorative Issue. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.034.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604002364

[134] 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, Cement and Concrete Research 56 (Supplement C) (2014) 153 – 170. doi:10.1016/j.cemconres.2013.11.015.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884613002548

[135] A. Morandeau, M. Thiéry, P. Dangla, Impact of accelerated carbonation on OPC cement paste blended with fly ash, Cement and Concrete Research 67 (Supplement C) (2015) 226 – 236. doi:10.1016/j.cemconres.2014.10.003.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614001975

[136] M. Thiéry, G. Villain, P. Dangla, G. Platret, Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics, Cement and Concrete Research 37 (7) (2007) 1047 – 1058. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.04.002.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607000932

[137] N. Hyvert, Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III (2009).
URL http://thesesups.ups-tlse.fr/526/

[138] 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, Cement and Concrete Research 40 (11) (2010) 1582 – 1589. doi:10.1016/j.cemconres.2010.06.010.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610001456

[139] Z. Sauman, V. Lach, Long-term carbonization of the phases 3CaO.Al2O3.6H2O and 3CaO.Al2O3.SiO2.4H2O, Cement and Concrete Research 2 (4) (1972) 435 – 446. doi:10.1016/0008-8846(72)90058-0.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884672900580

[140] 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, Geochimica et Cosmochimica Acta 46 (6) (1982) 1011 – 1040. doi:10.1016/0016-7037(82)90056-4.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0016703782900564

[141] G. Villain, M. Thiéry, G. Platret, Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry, Cement and Concrete Research 37 (8) (2007) 1182 – 1192. doi:10.1016/j.cemconres.2007.04.015.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607001044

[142] E. Drouet, Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques, Ph.D. thesis, École Nationale Supérieure de Cachan (2010).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00618092v1

[143] P. H. 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, Cement and Concrete Research 40 (2) (2010) 284 – 292. doi:10.1016/j.cemconres.2009.10.020.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609003147

[144] J. Grandet, Contribution à l'étude de la prise et de la carbonatation des mortiers au contact des matériaux poreux, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, Toulouse (juin 1975).

[145] P. A. Slegers, P. G. Rouxhet, Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate, Cement and Concrete Research 6 (3) (1976) 381 – 388. doi:10.1016/0008-8846(76)90101-0.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884676901010

[146] F. Matsushita, Y. Aono, S. Shibata, Microstructure changes in autoclaved aerated concrete during carbonation under working and accelerated conditions, Journal of Advanced Concrete Technology 2 (1) (2004) 121–129. doi:10.3151/jact.2.121.
URL http://dx.doi.org/10.3151/jact.2.121

[147] D. Anstice, C. Page, M. Page, The pore solution phase of carbonated cement pastes, Cement and Concrete Research 35 (2) (2005) 377 – 383. doi:10.1016/j.cemconres.2004.06.041.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604003060

[148] 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, Journal of the American Ceramic Society 90 (3) (2007) 908–917. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01429.x.
URL http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01429.x

[149] C. Y. Tai, F.-B. Chen, Polymorphism of CaCO3, precipitated in a constant-composition environment, AIChE Journal 44 (8) (1998) 1790–1798. doi:10.1002/aic.690440810.
URL http://dx.doi.org/10.1002/aic.690440810

[150] S. E. Pihlajavaara, Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste, Matériaux et Construction 1 (6) (1968) 521–527. doi:10.1007/BF02473640.
URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02473640

[151] Y. F. Houst, F. H. Wittmann, Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO2 and O2 through hydrated cement paste, Cement and Concrete Research 24 (6) (1994) 1165 – 1176. doi:10.1016/0008-8846(94)90040-X.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469490040X

[152] V. Ngala, C. Page, Effect of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, Cement and Concrete Research 27 (7) (1997) 995 – 1007. doi:10.1016/S0008-8846(97)00102-6.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884697001026

[153] M. Saillio, Interactions physico-chimiques ions-matrice dans les bétons sains ou carbonatés : influence sur le transport ionique, Ph.D. thesis, Université Paris-Est-Marne-la-Vallée (2012).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00777946/

[154] S. Lammertijn, N. D. Belie, Porosity, gas permeability, carbonation and their interaction in high-volume fly ash concrete, Magazine of Concrete Research 60 (7) (2008) 535–545. doi:10.1680/macr.2008.60.7.535.
URL https://doi.org/10.1680/macr.2008.60.7.535

[155] T. A. Bier, J. Kropp, H. K. Hilsdorf, Carbonation and realcalinisation of concrete and hydrated cement paste, in : J. Maso (Ed.), Durability of Construction Materials, Chapman and Hal, London (England) - New York (United States of America), 1987, pp. 927–934.

[156] M. Castellote, C. Andrade, X. Turrillas, J. Campo, G. Cuello, Accelerated carbonation of cement pastes in situ monitored by neutron diffraction, Cement and Concrete Research 38 (12) (2008) 1365 – 1373. doi:10.1016/j.cemconres.2008.07.002.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460800149X

[157] M. Daimon, T. Akiba, R. Kondo, Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of portland cement mortars, Journal of The American Ceramic Society 54 (9) (1971) 423–428. doi:10.1111/j.1151-2916.1971.tb12379.x.
URL http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12379.x

[158] G. Villain, M. Thiéry, Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete, in : S. Burn (Ed.), X DBMC : Tenth International Conference on Durability of Building Materials and Components, CSTB, Lyon (France), 2005, pp. 1–8.

[159] M. Thiéry, P. Faure, A. Morandeau, G. Platret, J. F. Bouteloup, P. Dangla, V. Baroghel-Bouny, Effect of carbonation on the microstructure and moisture properties of cement-based materials, in : V. P. de Freitas, H. Corvacho, M. A. Lacasse (Eds.), XII DBMC : Twelfth International Conference on Durability of Building Materials and Components, RILEM Publications SARL, 2011.

[160] M. Auroy, Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires, Ph.D. thesis, Université Paris-Est-Marne-la-Vallée (2014).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01083823/

[161] M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, A. Morandeau, P. Dangla, Impact of carbonation on the microstructure and transfer properties of cement-based materials, in : Transfert, Lille, 2012.

[162] C. Gervais, A. C. Garrabrants, F. Sanchez, R. Barna, P. Moszkowicz, D. S. Kosson, The effects of carbonation and drying during intermittent leaching on the release of inorganic constituents from a cement-based matrix, Cement and Concrete Research 34 (1) (2004) 119 – 131. doi:https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00248-5.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603002485

[163] K. Fujii, W. Kondo, Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30°C, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1981) 645–651doi:10.1039/DT9810000645.
URL http://dx.doi.org/10.1039/DT9810000645

[164] B. Bary, A. Sellier, Coupled moisture–carbon dioxide–calcium transfer model for carbonation of concrete, Cement and Concrete Research 34 (10) (2004) 1859 – 1872. doi:10.1016/j.cemconres.2004.01.025.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604000602

[165] T. Ishida, K. Maekawa, M. Soltani, Theoretically identified strong coupling of carbonation rate and thermodynamic moisture states in micropores of concrete, Journal of Advanced Concrete Technology 2 (2) (2004) 213–222.
URL http://www.j-act.org/headers/213-222.pdf

[166] M. Hamada, Neutralization (carbonation) of concrete and corrosion of reinforcing steel, in : Fifth International Symposium on Cement Chemistry, Vol. III, The Cement Association of Japan, Tokyo (Japan), 1968, pp. 343–369.

[167] B. Huet, Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport, Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2005).
URL http://theses.insa-lyon.fr/publication/2005ISAL0075/these.pdf

[168] L. Ying-Yu, W. Qui-Dong, The mechanism of carbonation of mortars and the dependance of carbonation on pore structure, in : Katherine and Bryant Mather International Conference, Atlanta, Georgia, USA, 1987, pp. 1915–1943.

[169] S. Engelund, C. Edvardsen, L. Mohr, General guidelines for durability design and redesign, Report R15, EU-Brite EuRam III project BE95-1347 DuraCrete. Probabilistic performance based durability design of concrete structures (2000).

[170] R. Miragliotta, Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués : prise en compte des effets de paroi, Ph.D. thesis, Université de la Rochelle (2000).

[171] I. Petre-Lazar, Évaluation du comportement en service des ouvrages en béton armé soumis à la corrosion des aciers : outil d'aide à la décision, Ph.D. thesis, Université Laval, Canada (2000).

[172] NF EN 14630 : Products and systems for the protection and repair of concrete structures - Test methods - Determination of carbonation depth in hardened concrete by the phenolphthalein method - Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton, French association of normalization (AFNOR) (2007).

[173] R. F. M. Bakker, Model to calculate the rate of carbonation in concrete under different climatic conditions, Tech. rep., CMIJ bv Laboratorium, Imuiden, The Netherlands (1993).

[174] A. V. Saetta, B. A. Schrefler, R. V. Vitaliani, 2-D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials, Cement and Concrete Research 25 (8) (1995) 1703 – 1712. doi:10.1016/0008-8846(95)00166-2.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884695001662

[175] A. V. Saetta, R. V. Vitaliani, Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures Part II. Practical applications, Cement and Concrete Research 34 (4) (2004) 571 – 579. doi:10.1016/j.cemconres.2003.09.009.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603003272

[176] A. V. Saetta, R. V. Vitaliani, Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures Part I : Theoretical formulation, Cement and Concrete Research 35 (5) (2005) 958 – 967. doi:10.1016/j.cemconres.2004.06.023.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604002479

[177] 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, Journal of Advanced Concrete Technology 6 (2) (2008) 303–316. doi:10.3151/jact.6.303.
URL http://dx.doi.org/10.3151/jact.6.303

[178] J. Khunthongkeaw, S. Tangtermsirikul, Model for simulating carbonation of fly ash concrete, Journal of Materials in Civil Engineering 17 (5) (2005) 570–578. doi:10.1061/(ASCE)0899-1561(2005)17:5(570).
URL http://ascelibrary.org/doi/full/10.1061/%28ASCE%290899-1561%282005%2917%3A5%28570%29

[179] M. Peter, A. Muntean, S. Meier, M. Böhm, Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study, Cement and Concrete Research 38 (12) (2008) 1385 – 1393. doi:10.1016/j.cemconres.2008.09.003.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884608001555

[180] B. Bary, C. Mügler, Simplified modelling and numerical simulations of concrete carbonation in unsaturated conditions, Revue Européenne de Génie Civil 10 (9) (2006) 1049–1072. doi:10.1080/17747120.2006.9692905.
URL http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17747120.2006.9692905

[181] V. D. Ngo, Contribution à l'approche probabiliste de la durabilité des structures en béton soumises à la carbonatation, Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2015).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01240052/

[182] J. Mai-Nhu, Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation-chlorures en présence de cycles hydriques, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III (2013).
URL http://www-lmdc.insa-toulouse.fr/etud/these2/These_J_Mai_Nhu.pdf

[183] A. Morandeau, M. Thiéry, P. Dangla, V. Baroghel-Bouny, Incorporating an ideal solid solution model for the C-S-H decalcification in a reactive transport modelling of carbonation, in : RILEM Third International Symposium on Concrete Modelling - CONMOD' 2010, RILEM Publications SARL, Lausanne (Switzerland), 2010.

[184] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, Molecular theory of gases and liquids, 1954. doi:10.1002/pol.1955.120178311.
URL http://dx.doi.org/10.1002/pol.1955.120178311

[185] S. Chapman, T. Cowling, The Mathematical Theory of Non-uniform Gases, 3rd Edition, Cambridge Mathematical Library, 1970.
URL http://home.ustc.edu.cn/~kriswang/%B4%C5%C1%F7%CC%E5%C1%A6%D1%A7/chapman_cowling_1953_the_mathematical_theory_of_non-uniform_gases.pdf

[186] J. C. Maxwell, IV. On the dynamical theory of gases, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 157 (1867) 49–88. doi:10.1098/rstl.1867.0004.
URL http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/157/49.short

[187] J. Stefan, Über das gleichgewicht und die bewegung, insbesondere die diffusion von gasgemengen, Sitzber. Akad. Wiss. Wien 63 (1871) 63–124.

[188] N. Olsson, V. Baroghel-Bouny, L.-O. Nilsson, M. Thiéry, Non-saturated ion diffusion in concrete – a new approach to evaluate conductivity measurements, Cement and Concrete Composites 40 (2013) 40 – 47. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.04.001.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946513000486

[189] A. Verma, K. Pruess, Thermohydrological conditions and silica redistribution near high-level nuclear wastes emplaced in saturated geological formations, Journal of Geophysical Research : Solid Earth 93 (B2) (1988) 1159–1173. doi:10.1029/JB093iB02p01159.
URL http://dx.doi.org/10.1029/JB093iB02p01159

[190] A. Khitab, Modelling of ionic transfers in saturated porous media: application to the penetration of chlorides into cementitious materials, Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2005).
URL http://eprint.insa-toulouse.fr/archive/00000054/

[191] L. Tang, Guidelines for practical use of methods for testing the resistance of concrete to chloride ingress, Tech. rep., EU-Project CHLORTEST (EU funded research Project under 5FP GROWTH programme), SP Swedish National Testing and Research Institute, Borås, Sweden (2005).

[192] S. Pradelle, M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, Comparison of existing chloride ingress models within concretes exposed to seawater, Materials and Structures 49 (11) (2016) 4497–4516. doi:10.1617/s11527-016-0803-y.
URL http://dx.doi.org/10.1617/s11527-016-0803-y

[193] L. Tang, Engineering expression of the ClinConc model for prediction of free and total chloride ingress in submerged marine concrete, Cement and Concrete Research 38 (8–9) (2008) 1092 – 1097. doi:10.1016/j.cemconres.2008.03.008.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884608000720

[194] J. Marchand, E. Samson, Y. Maltais, R. Lee, S. Sahu, Predicting the performance of concrete structures exposed to chemically aggressive environment - Field validation, Materials and Structures 35 (10) (2002) 623–631. doi:10.1007/BF02480355.
URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02480355

[195] V. Baroghel-Bouny, M. Thiéry, X. Wang, Performance-based assessment of durability and prediction of RC structure service life: transport properties as input data for physical models, Materials and Structures 47 (2013) 1669–1691. doi:10.1617/s11527-013-0144-z.
URL http://dx.doi.org/10.1617/s11527-013-0144-z

[196] J. A. Nelder, R. Mead, A simplex method for function minimization, The Computer Journal 7 (4) (1965) 308–313. doi:10.1093/comjnl/7.4.308.
URL http://comjnl.oxfordjournals.org/content/7/4/308.abstract

[197] F. De Larrard, V. Baroghel-Bouny, Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérimentation pour le XXI^{e} siècle I - Généralités et caractéristiques mécaniques initiales des bétons, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées 225 (2000) 51–65.
URL http://www.ifsttar.fr/collections/BLPCpdfs/blpc_225_51-65.pdf

[198] L.-O. Nilsson, P. Sandberg, E. Poulsen, L. Tang, A. Andersen, J. Frederiksen, HETEK, A system for estimation of chloride ingress into concrete. Theoretical background, Report 83, The Danish Road Directorate (1997).

[199] T. S. Nguyen, Étude de la diffusion des ions chlorure dans des matériaux cimentaires à base de CEM I et de CEM V – influence de la température., Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2006).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01174990

[200] T. Chaussadent, G. Arliguie, AFREM test procedures concerning chlorides in concrete: extraction and titration methods, Materials and Structures 32 (3) (1999) 230–234. doi:10.1007/BF02481520.
URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02481520

[201] L. Tang, A. Andersen, Chloride ingress data from five years fild exposure in a swedish marine environment, in : C. Andrade, J. Kropp (Eds.), Second International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete, RILEM Publications SARL, 2000, pp. 105–119.

[202] M. Codina, C. Cau-dit Coumes, P. Le Bescop, J. Verdier, J. Ollivier, Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements, Cement and Concrete Research 38 (4) (2008) 437 – 448. doi:10.1016/j.cemconres.2007.12.002.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607003092

[203] XP P18-462 : Testing hardened concrete - Chloride ions migration accelerated test in non-steady-state conditions - Determining the apparent chloride ions diffusion coefficient (French standard), French association of normalization (AFNOR) (2012).

[204] XP P18-461 : Testing hardened concrete - Chloride ions migration accelerated test in steady-state conditions - Determining the effective chloride ions diffusion coefficient (French standard), French association of normalization (AFNOR) (2012).

[205] O. Truc, J. Ollivier, M. Carcassès, A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test, Cement and Concrete Research 30 (2) (2000) 217 – 226. doi:10.1016/S0008-8846(99)00232-X.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888469900232X

[206] M. Saillio, V. Baroghel-Bouny, F. Barberon, Chloride binding in sound and carbonated cementitious materials with various types of binder, Construction and Building Materials 68 (0) (2014) 82 – 91. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.05.049.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814005339

[207] O. Francy, Modélisation de la pénétration des ions chlorure dans les mortiers partiellement saturés en eau, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III, Toulouse (1998).

[208] E. P. Nielsen, M. R. Geiker, Chloride diffusion in partially saturated cementitious material, Cement and Concrete Research 33 (1) (2003) 133 – 138. doi:10.1016/S0008-8846(02)00939-0.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602009390

[209] E. Bastidas-Arteaga, A. Chateauneuf, M. Sánchez-Silva, P. Bressolette, F. Schoefs, A comprehensive probabilistic model of chloride ingress in unsaturated concrete, Engineering Structures 33 (3) (2011) 720 – 730. doi:10.1016/j.engstruct.2010.11.008.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141029610004281

[210] F. Deby, Approche probabiliste de la durée des bétons en environnement marin, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III (2008).
URL http://thesesups.ups-tlse.fr/370/

[211] F. Deby, M. Carcassès, A. Sellier, Probabilistic approach for durability design of reinforced concrete in marine environment, Cement and Concrete Research 39 (5) (2009) 466 – 471. doi:10.1016/j.cemconres.2009.03.003.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609000507

[212] F. Duprat, Reliability of RC beams under chloride-ingress, Construction and Building Materials 21 (8) (2007) 1605 – 1616. doi:10.1016/j.conbuildmat.2006.08.002.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061806001759

[213] F. Duprat, N. T. Vu, A. Sellier, Accelerated carbonation tests for the probabilistic prediction of the durability of concrete structures, Construction and Building Materials 66 (Supplement C) (2014) 597 – 605. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.103.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814006102

[214] R. Ferreira, Probability-based durability analysis of concrete structures in marine environment, Ph.D. thesis, Escola de Engenharia Universidade do Minho (2004).

[215] T. J. Kirkpatrick, R. E. Weyers, C. M. Anderson-Cook, M. M. Sprinkel, Probabilistic model for the chloride-induced corrosion service life of bridge decks, Cement and Concrete Research 32 (12) (2002) 1943 – 1960. doi:10.1016/S0008-8846(02)00905-5.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602009055

[216] R. Muigai, P. Moyo, M. Alexander, Durability design of reinforced concrete structures: a comparison of the use of durability indexes in the deemed-to-satisfy approach and the full-probabilistic approach, Materials and Structures 45 (8) (2012) 1233–1244. doi:10.1617/s11527-012-9829-y.
URL http://dx.doi.org/10.1617/s11527-012-9829-y

[217] P. C. Ryan, A. J. O'Connor, Probabilistic analysis of the time to chloride induced corrosion for different self-compacting concretes, Construction and Building Materials 47 (0) (2013) 1106 – 1116. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.110.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813005230

[218] B. Saassouh, Z. Lounis, Probabilistic modeling of chloride-induced corrosion in concrete structures using first- and second-order reliability methods, Cement and Concrete Composites 34 (9) (2012) 1082 – 1093. doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.05.001.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946512001023

[219] J. Mai-Nhu, A. Sellier, F. Duprat, P. Rougeau, B. Caprad, N. Hyvert, P. Francisco, Probabilistic approach for durable design of concrete cover: application to carbonation, European Journal of Environmental and Civil Engineering 16 (3-4) (2012) 264–272. doi:10.1080/19648189.2012.667705.
URL http://dx.doi.org/10.1080/19648189.2012.667705

[220] N. Rakotovao Ravahatra, Vers un choix optimisé de la modélisation des dégradations du béton pour la maintenance des structures, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III (2015).
URL http://thesesups.ups-tlse.fr/2981/

[221] N. Rakotovao Ravahatra, F. Duprat, T. De Larrard, F. Schoefs, Méthodologie de sélection de modèles simplifiés de carbonatation du béton pour la maintenance des ouvrages, in : AUGC'15 (XXXIIIe Rencontres Universitaires de Génie Civil) Session Matériaux-6 : Modélisation, Bayonne (France), 2015, pp. 1–8.
URL https://rugc15.sciencesconf.org/54915

[222] N. Rakotovao Ravahatra, F. Duprat, F. Schoefs, T. de Larrard, E. Bastidas-Arteaga, Assessing the capability of analytical carbonation models to propagate uncertainties and spatial variability of reinforced concrete structures, Frontiers in Built Environment 3 (2017) 1. doi:10.3389/fbuil.2017.00001.
URL https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fbuil.2017.00001

[223] S. G. Rabinovich, Measurement Errors and Uncertainties: Theory and Practice, 3rd Edition, Springer, 2005.
URL http://www.springer.com/cn/book/9780387253589

[224] M. Lemaire, A. Chateauneuf, J. C. Mitteau, Structural Reliability, ISTE, 2010. doi:10.1002/9780470611708.
URL http://dx.doi.org/10.1002/9780470611708

[225] S. Mohammadkhani Shali, Contribution à l'étude de la redondance dans les ponts : analyse des mécanismes de défaillance par surfaces de réponse, Ph.D. thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées (2007).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/pastel-00003313

[226] X. S. Nguyen, Algorithmes probabilistes pour la durabilité et la mécanique des ouvrages de Génie Civil, Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2007).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01240052

[227] S. Mohammadkhani Shali, C. Cremona, Damage effects on system redundancy for existing reinforced concrete bridges using response surface methods, in : Ven, Vinnem (Eds.), ESRL, Safety and Reliability Conference, Stavanger (Norway), 2007.

[228] X. S. Nguyen, A. Sellier, F. Duprat, G. Pons, Adaptive response surface method based on a double weighted regression technique, Probabilistic Engineering Mechanics 24 (2) (2009) 135 – 143. doi:https://doi.org/10.1016/j.probengmech.2008.04.001.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266892008000465

[229] C. Bucher, U. Bourgund, A fast and efficient response surface approach for structural reliability problems, Structural Safety 7 (1) (1990) 57 – 66. doi:10.1016/0167-4730(90)90012-E.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016747309090012E

[230] A. Mebarki, A. Sellier, Importance zone and importance sampling in reliability analysis of civil structures, International Journal of Pressure Vessels and Piping 61 (2) (1995) 513 – 526, Failures '94 An International Symposium on Risk, Economy and Safety, Failure Minimisation and Analysis. doi:https://doi.org/10.1016/0308-0161(94)00125-3.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0308016194001253

[231] C. Andrieu-Renaud, Fiabilité mécanique des structures soumises à des phénomènes physiques dépendant du temps, Ph.D. thesis, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand (2002).

[232] J.-M. Bourinet, C. Mattrand, V. Dubourg, A review of recent features and improvements added to FERUM software, in : H. Furuta, D. Frangopol, M. Shinozuka (Eds.), Tenth International Conference on Structural Safety and Reliability (ICOSSAR'09), CRC Press, Osaka, Japan, 2009.
URL https://frama.link/c7z0sGQ_

[233] J. Gulikers, Probabilistic service life modelling of concrete structures : improvement or unrealistic ?, in : F. Toutlemonde (Ed.), Fifth International Conference on Concrete under Severe Condition, Environment and Loading (CONSEC'07), Tours (France), 2007, pp. 891–901.

[234] C. G. Nogueira, E. D. Leonel, Probabilistic models applied to safety assessment of reinforced concrete structures subjected to chloride ingress, Engineering Failure Analysis 31 (0) (2013) 76 – 89. doi:10.1016/j.engfailanal.2013.01.023.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350630713000332

[235] NF EN 1990-Annex C Eurocode 0 : Basis of structural design - Annex C : Basis for partial factor design and reliability analysis, French association of normalization (AFNOR) (2003).

[236] F. Deby, M. Carcassès, A. Sellier, Toward a probabilistic design of reinforced concrete durability: application to a marine environment, Materials and Structures 42 (10) (2008) 1379. doi:10.1617/s11527-008-9457-8.
URL https://doi.org/10.1617/s11527-008-9457-8

[237] A. Boddy, E. Bentz, M. Thomas, R. Hooton, An overview and sensitivity study of a multimechanistic chloride transport model, Cement and Concrete Research 29 (6) (1999) 827 – 837. doi:10.1016/S0008-8846(99)00045-9.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699000459

[238] D. Conciatori, E. Grégoire, E. Samson, J. Marchand, L. Chouinard, Sensitivity of chloride ingress modelling in concrete to input parameter variability, Materials and Structures 48 (9) (2015) 3023–3036. doi:10.1617/s11527-014-0374-8.
URL http://dx.doi.org/10.1617/s11527-014-0374-8

[239] F. Duprat, A. Sellier, Probabilistic approach to corrosion risk due to carbonation via an adaptive response surface method, Probabilistic Engineering Mechanics 21 (3) (2006) 207 – 216, Probability and Materials : from Nano- to Macro-Scale. doi:10.1016/j.probengmech.2005.11.001.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266892005000640

[240] R. Ferreira, Sensitivity analysis of model parameters for corrosion initiation and implications on design, in : R. Ferreira, J. Gulikers, C. Andrade (Eds.), International RILEM Workshop on Integral Service Life Modelling of Concrete Structures, RILEM Publications SARL, 2013, pp. 205–214.
URL https://www.rilem.net/gene/main.php?base=500218&id_publication=61&id_papier=8053

[241] N. Rakotovao Ravahatra, T. De Larrard, F. Duprat, E. Bastidas-Arteaga, F. Schoefs, Sensitivity analysis of simplified models of carbonation-extension in spatial variability-updating through bayesian network, in : Second International Symposium on Uncertainty Quantification and Stochastic Modeling, Rouen (France), 2014.
URL https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01100573

[242] N. Rakotovao Ravahatra, T. De Larrard, F. Duprat, E. Bastidas-Arteaga, F. Schoefs, Sensibilités des modèles de carbonatation vis-à-vis de leur capacité à propager des incertitudes, in : Huitièmes Journées Fiabilité des Matériaux et des Structures, 2014.
URL https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01100768

[243] X. Zhou, K. Li, Sensitivity study on durability variables of marine concrete structures, Journal of Marine Science and Application 12 (2) (2013) 200–207. doi:10.1007/s11804-013-1186-x.
URL http://dx.doi.org/10.1007/s11804-013-1186-x

[244] 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. L. 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, Cement and Concrete Research 45 (0) (2013) 21 – 36. doi:10.1016/j.cemconres.2012.11.002.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008846120025 78

[245] R. H. Byrne, D. M. Campbell, D. W. Chipman, T. D. Clayton, A. G. Dickson, R. A. Feely, P. Guenther, C. Goyet, K. M. Johnson, F. J. Millero, C. Sabine, D. Wallace, R. Wanninkhof, R. F. Weiss, K. Wills, C. Winn, Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water, version 2, Oak Ridge National Lab., TN (United States), 1994.
URL http://cdiac.ornl.gov/oceans/DOE_94.pdf

[246] W. Breit, P. Schiessl, Investigation on the threshold value of the critical chloride content, in : V. Malhotra (Ed.), Fourth CANMET/ACI Conference on Durability of Concrete, Vol. 170 of Special Publication, 1997, pp. 363–372.
URL https://frama.link/yad6cXUB

[247] M. G. Stewart, D. V. Rosowsky, Time-dependent reliability of deteriorating reinforced concrete bridge decks, Structural Safety 20 (1) (1998) 91 – 109. doi:10.1016/S0167-4730(97)00021-0.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167473097000210

[248] J. O. Rawlings, S. G. Pantula, D. A. Dickey, Applied regression analysis: a research tool, Springer Texts in Statistics, Springer, 1998.
URL http://www.springer.com/us/book/9780387984544

[249] K. Watson, A simple relationship between the compressive strength and porosity of hydrated portland cement, Cement and Concrete Research 11 (3) (1981) 473 – 476. doi:10.1016/0008-8846(81)90119-8.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884681901198

[250] T. De Larrard, Variabilité des propriétés du béton : caractérisation expérimentale et modélisation probabiliste de la lixiviation, Ph.D. thesis, École Nationale Supérieure de Cachan (2010).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00551124/

[251] B. Johannesson, Development of a generalized version of the Poisson– Nernst–Planckméthodes d'es equations using the hybrid mixture theory: Presentation of 2D numerical examples, Transport in Porous Media 85 (2) (2010) 565–592. doi:10.1007/s11242-010-9578-8.
URL http://dx.doi.org/10.1007/s11242-010-9578-8

[252] J. Liu, Etude expérimentale de la perméabilité relative des matériaux cimentaires et simulation numérique du transfert d'eau dans le béton, Ph.D. thesis, École Centrale de Lille (2012).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00679402/

[253] V. Baroghel-Bouny, Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part II: Essential tool for assessment of transport properties and for durability prediction, Cement and Concrete Research 37 (3) (2007) 438 – 454. doi:10.1016/j.cemconres.2006.11.017.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606003061

[254] A. J. Katz, A. H. Thompson, Quantitative prediction of permeability in porous rock, Phys. Rev. B 34 (1986) 8179–8181. doi:10.1103/PhysRevB.34.8179.
URL http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.8179

[255] A. J. Katz, A. H. Thompson, Prediction of rock electrical conductivity from mercury injection measurements, Journal of Geophysical Research : Solid Earth 92 (B1) (1987) 599–607. doi:10.1029/JB092iB01p00599.
URL http://dx.doi.org/10.1029/JB092iB01p00599

[256] J. J. Kollek, The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method - a recommendation, Materials and Structures 22 (3) (1989) 225–230. doi:10.1007/BF02472192.
URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02472192

[257] V. Baroghel-Bouny, T. Chaussadent, G. Croquette, L. Divet, J. Gawsewitch, J. Godin, D. Henry, G. Platret, G. Villan, Méthodes d'essai numéro 58. Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons : Méthodes de mesure et d'essai de laboratoire, Collection techniques et méthodes des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (2002).

[258] XP P18-463 : Concrete - Testing gas permeability on hardened concrete (French standard), French association of normalization (AFNOR) (2011).

[259] P. M. Basheer, Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2001, Ch. 16 : Permeation Analysis, pp. 658 – 737. doi:10.1016/B978-081551437-4.50019-9.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780815514374500199

[260] W. Vichit Vadakan, G. W. Scherer, Measuring permeability of rigid materials by a beam bending method: III. Cement Paste, Journal of the American Ceramic Society 85 (6) (2002) 1537–1544. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00309.x.
URL http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00309.x

[261] Z. C. Grasley, G. W. Scherer, D. A. Lange, J. J. Valenza, rocDynamic pressurization method for measuring permeability and modulus: II. Cementitious materials, Materials and Structures 40 (7) (2007) 711–721. doi:10.1617/s11527-006-9184-y.
URL http://dx.doi.org/10.1617/s11527-006-9184-y

[262] H. Ai, J. F. Young, G. W. Scherer, Thermal expansion kinetics: Method to measure permeability of cementitious materials: II. Application to hardened cement pastes, Journal of the American Ceramic Society 84 (2) (2001) 385–91. doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00666.x.
URL http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00666.x

[263] T. Saeki, H. Ohga, S. Nagataki, Mechanism of carbonation and prediction of carbonation process of concrete, Doboku Gakkai Ronbunshu 12 (414) (1990) 99–108. doi:10.2208/jscej.1990.414_99.
URL https://www.jstage.jst.go.jp/article/jscej1984/1990/414/1990_414_99/_article

[264] O. Coussy, M. Thiéry, Drying asymptotics, in : H. Ling, A. Smyth, R. Betti (Eds.), Poromechanics IV : Forth Biot Conference on Poromechanics, Columbia University, New York (United States of America), 2009, pp. 384 –389.

[265] V. Baroghel-Bouny, F. Benboudjema, B. Capra, J.-B. Colliat, C. Cremona, F. Deleruyelle, F. De Larrard, J. Mai-Nhu, P. Rougeau, M. Thiéry, P. Turcry, Durée de vie des ouvrages : Approche prédictive performantielle et probabiliste - L1-5/1 Exemples d'applications, Tech. rep., Agence Nationale de la Recherche - Réseau Génie Civil et Urbain (2010).

[266] M. Bertin, Impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions minérales, Ph.D. thesis, Université Paris-Est-Marne-la-Vallée (2017).

[267] NF P18-459 : Concrete - Testing hardened concrete - Testing porosity and density - Béton (French standard), French association of normalization (AFNOR) (2010).

[268] Essai de perméabilité aux gaz des bétons durcis, in : J. Ollivier (Ed.), Durabilité des bétons : Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC), Toulouse (France), 1997, pp. 125–134.

[269] 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, Cement and Concrete Research 76 (2015) 27 – 36. doi:10.1016/j.cemconres.2015.05.006.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615001295

[270] B. J. Christensen, T. O. Mason, H. M. Jennings, Comparison of measured and calculated permeabilities for hardened cement pastes, Cement and Concrete Research 26 (9) (1996) 1325 – 1334. doi:10.1016/0008-8846(96)00130-5.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008846960013O5

[271] A. El-Dieb, R. Hooton, Evaluation of the Katz-Thompson model for estimating the water permeability of cement-based materials from mercury intrusion porosimetry data, Cement and Concrete Research 24 (3) (1994) 443 – 455. doi:10.1016/0008-8846(94)90131-7.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008846949013I7

[272] E. J. Garboczi, Permeability, diffusivity, and microstructural parameters: A critical review, Cement and Concrete Research 20 (4) (1990) 591 – 601. doi:10.1016/0008-8846(90)90101-3.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008846909010I3

[273] P. Halamickova, R. J. Detwiler, D. P. Bentz, E. J. Garboczi, Water permeability and chloride ion diffusion in portland cement mortars: Relationship to sand content and critical pore diameter, Cement and Concrete Research 25 (4) (1995) 790 – 802. doi:10.1016/0008-8846(95)00069-O.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000884695000690

[274] P. Tumidajski, B. Lin, On the validity of the Katz-Thompson equation for permeabilities in concrete, Cement and Concrete Research 28 (5) (1998) 643 – 647. doi:10.1016/S0008-8846(98)00032-5.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884698000325

[275] K. Hazrati, L. Pel, J. Marchand, K. Kopinga, M. Pigeon, Determination of isothermal unsaturated capillary flow in high performance cement mortars by NMR imaging, Materials and Structures 35 (10) (2002) 614–622. doi:10.1007/BF02480354.
URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02480354

[276] V. Picandet, Influence d'un endommagement mécanique sur la perméabilité et sur la diffusivité hydrique des bétons, Ph.D. thesis, Université de Nantes (2001).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01495714/

[277] V. Picandet, G. Bastian, A. Khelidj, Compared imbibitions of ordinary and high performance concrete with null or positive water pressure head, Cement and Concrete Research 38 (6) (2008) 772 – 782. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.014.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884608000392

[278] C. Zhou, W. Chen, W. Wang, F. Skoczylas, Indirect assessment of hydraulic diffusivity and permeability for unsaturated cement-based material from sorptivity, Cement and Concrete Research 82 (2016) 117 – 129. doi:https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.01.002.
URL https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616000119

[279] Mesure de l'absorption d'eau par capillarité. Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, in : J. Ollivier (Ed.), Durabilité des bétons : Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC), Toulouse (France), 1997, pp. 135–137.

[280] G. Villain, M. Thiéry, Gammadensimetry: A method to determine drying and carbonation profiles in concrete, NDT & E International 39 (4) (2006) 328 – 337. doi:10.1016/j.ndteint.2005.10.002.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963869505001507

[281] M. Thiéry, P. Faure, P. Belin, Suivi de profils d'imbibition d'eau liquide dans les matériaux cimentaires par gammadensimétrie et IRM : Identification des propriétés de transfert hydrique, in : Journées d'étude des Milieux Poreux, 2007.

[282] Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau. Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, in : J. Ollivier (Ed.), Durabilité des bétons : Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC), Toulouse (France), 1997, pp. 121–124.

[283] V. Baroghel-Bouny, S. Arnaud, D. Henry, M. Carcassès, D. Quenard, Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérimentation pour le XXI^{e} siècle III – Propriétés de durabilité des bétons mesurées sur éprouvettes conservées en laboratoire, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées 241 (2002) 13–59.
URL http://www.ifsttar.fr/collections/BLPCpdfs/blpc_225_51-65.pdf

[284] G. Villain, M. Thiéry, Incertitudes des mesures par gammadensimétrie sur des éprouvettes en béton, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées 260 (2006) 69–82.
URL http://www.ifsttar.fr/collections/BLPCpdfs/blpc_260_69-82.pdf

[285] M. da Rocha, L. da Silva, C. Appoloni, O. P. Filho, F. Lopes, F. Melquíades, E. dos Santos, A. dos Santos, A. Moreira, W. Pötker, E. de Almeida, C. Tannous, R. Kuramoto, F. M. Cavalcante, P. Barbieri, A. Caleffi, B. Carbonari, G. Carbonari, Moisture profile measurements of concrete samples in vertical water flow by gamma ray transmission method, Radiation Physics and Chemistry 61 (3) (2001) 567 – 569, Eigth International Symposium on Radiation Physics - ISRP8. doi:https://doi.org/10.1016/S0969-806X(01)00334-6.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X01003346

[286] B. Perrin, S. Bonnet, Experimental results concerning combined transport of humidity and chloride in non steady state, in : L.-O. Nilsson, J.-P. Ollivier (Eds.), RILEM International Workshop on Chloride Penetration into Concrete, RILEM Publications SARL, Saint-Rémy-lès-Chevreuse (France), 1995, pp. 302–314. doi:10.1617/2912143454.031.
URL https://www.rilem.net/gene/main.php?base=500218&id_publication=7&id_papier=1139

[287] C. Zhou, Predicting water permeability and relative gas permeability of unsaturated cement-based material from hydraulic diffusivity, Cement and Concrete Research 58 (2014) 143 – 151. doi:10.1016/j.cemconres.2014.01.016.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884614000258

[288] P. Prado, B. Balcom, S. Beyea, R. Armstrong, T. Bremner, P. Grattan-Bellew, Concrete/mortar water phase transition studied by single-point mri methods, Magnetic Resonance Imaging 16 (5) (1998) 521–523. doi:10.1016/S0730-725X(98)00062-9.
URL http://dx.doi.org/10.1016/S0730-725X(98)00062-9

[289] P. Faure, S. Caré, P. Po, S. Rodts, An MRI-SPI and NMR relaxation study of drying-hydration coupling effect on microstructure of cement-based materials at early age, Magnetic Resonance Imaging 23 (2) (2005) 311–314. doi:10.1016/j.mri.2004.11.034.
URL http://dx.doi.org/10.1016/j.mri.2004.11.034

[290] L. Pel, K. Kopinga, H. Brocken, hostisDetermination of moisture profiles in porous building materials by NMR, Magnetic Resonance Imaging 14 (7) (1998) 931–932. doi:10.1016/S0730-725X(96)00185-3.
URL http://dx.doi.org/10.1016/S0730-725X(96)00185-3

[291] R. J. Gummerson, C. Hall, W. D. Hoff, R. Hawkes, G. N. Holland, W. S. Moore, Unsaturated water flow within porous materials observed by NMR imaging, Nature 281 (5726) (1979) 56–57. doi:10.1038/281056a0.
URL http://dx.doi.org/10.1038/281056a0

[292] B. J. Balcom, J. C. Barrita, C. Choi, S. D. Beyea, D. J. Goodyear, T. W. Bremner, Single-point magnetic resonance imaging (MRI) of cement based materials, Materials and Structures 36 (3) (2003) 166. doi:10.1007/BF02479555.
URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02479555

[293] P. Zhang, F. H. Wittmann, T. J. Zhao, Quantitative determination of capillary absorption of concrete, in : F. Wittmann, O. Marcier (Eds.), Basic Research on Concrete and Application, Proceedings of an ASMES International Workshop, Aedification Publishers, Freiburg, Germany, 2011.

[294] G. Villain, M. Thiéry, P. Roussel, Détermination par gammadensimétrie de profils de séchage et de carbonatation dans les bétons, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées 248 (2004) 49–71.
URL http://www.ifsttar.fr/collections/BLPCpdfs/blpc_248_49-71.pdf

[295] J. P. Monlouis-Bonnaire, J. Verdier, B. Perrin, Prediction of the relative permeability to gas flow of cement-based materials, Cement and Concrete Research 34 (5) (2004) 737 – 744. doi:10.1016/S0008-8846(03)00071-1.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603000711

[296] G. Wardeh, B. Perrin, Relative permeabilities of cement-based materials: Influence of the tortuosity function, Journal of Building Physics 30 (1) (2006) 39–57. doi:10.1177/1744259106064597.
URL http://dx.doi.org/10.1177/1744259106064597

[297] 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, Cement and Concrete Research 41 (10) (2011) 1015 – 1023. doi:10.1016/j.cemconres.2011.06.002.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611001633

[298] B. K. Nyame, J. M. Illston, Capillary pore structure and permeability of hardened cement paste, in : Seventh International Congress on the Chemistry of Cement, Vol. 3, 1980, p. 181.

[299] N. Banthia, S. Mindess, Water permeability of cement paste, Cement and Concrete Research 19 (5) (1989) 727 – 736. doi:10.1016/0008-8846(89)90043-4.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884689900434

[300] A. Cox, Utilization of high strength concrete, B.A.Sc. Thesis, University of Toronto, Department of Civil Engineering (April 1990).

[301] L. Anqi, L. Baoyu, H. Guoping, C. Yeibo, S. Guolian, Study on corrosion prevention in reinforced concrete containing condensed silica fume and its application, in : Second CANMET/ACI International Conference on Concrete Durability, Vol. 1, Montreal (Canada), 1991, pp. 499–509.

[302] A. El-Dieb, R. Hooton, Water-permeability measurement of high performance concrete using a high-pressure triaxial cell, Cement and Concrete Research 25 (6) (1995) 1199 – 1208. doi:10.1016/0008-8846(95)00112-P.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469500112P

[303] C. M. Aldea, S. P. Shah, A. Karr, Permeability of cracked concrete, Materials and Structures 32 (5) (1999) 370–376. doi:10.1007/BF02479629.
URL http://dx.doi.org/10.1007/BF02479629

[304] G. Ye, Percolation of capillary pores in hardening cement pastes, Cement and Concrete Research 35 (1) (2005) 167 – 176. doi:10.1016/j.cemconres.2004.07.033.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604003539

[305] V. Navarro, A. Yustres, L. Cea, M. Candel, R. Juncosa, J. Delgado, Characterization of the water flow through concrete based on parameter estimation from infiltration tests, Cement and Concrete Research 36 (9) (2006) 1575 – 1582. doi:10.1016/j.cemconres.2005.11.015.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884605002851

[306] M. R. Nokken, R. D. Hooton, Using pore parameters to estimate permeability or conductivity of concrete, Materials and Structures 41 (1) (2007) 1–16. doi:10.1617/s11527-006-9212-y.
URL http://dx.doi.org/10.1617/s11527-006-9212-y

[307] P. Claisse, H. Elsayad, E. Ganjian, Water vapour and liquid permeability measurements in cementitious samples, Advances in Cement Research 21 (2) (2009) 83–89. doi:10.1680/adcr.8.00046.
URL http://dx.doi.org/10.1680/adcr.8.00046

[308] Z. Kameche, F. Ghomari, M. Choinska, A. Khelidj, Assessment of liquid water and gas permeabilities of partially saturated ordinary concrete, Construction and Building Materials 65 (2014) 551 – 565. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.04.137.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181400470X

[309] N. Burlion, F. Skoczylas, T. Dubois, Induced anisotropic permeability due to drying of concrete, Cement and Concrete Research 33 (5) (2003) 679 – 687. doi:10.1016/S0008-8846(02)01039-6.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602010396

[310] M. Lion, F. Skoczylas, Z. Lafhaj, M. Sersar, Experimental study on a mortar. Temperature effects on porosity and permeability. Residual properties or direct measurements under temperature, Cement and Concrete Research 35 (10) (2005) 1937 – 1942. doi:10.1016/j.cemconres.2005.02.006.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884605000906

[311] H. Ranaivomanana, Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation, Ph.D. thesis, Université Paul Sabatier-Toulouse III (2010).
URL http://thesesups.ups-tlse.fr/1076/

[312] W. Chen, Étude expérimentale de la perméabilité du béton sous conditions thermiques et hydriques variables, Ph.D. thesis, École centrale de Lille (2011).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00778621/

[313] W. Wang, J. Liu, F. Agostini, C. A. Davy, F. Skoczylas, D. Corvez, Durability of an Ultra High Performance Fiber Reinforced Concrete (UHPFRC) under progressive aging, Cement and Concrete Research 55 (2014) 1 – 13. doi:10.1016/j.cemconres.2013.09.008.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884613001944

[314] G. W. Scherer, J. J. Valenza, G. Simmons, New methods to measure liquid permeability in porous materials, Cement and Concrete Research 37 (3) (2007) 386 – 397. doi:10.1016/j.cemconres.2006.09.020.
URL http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606002493

[315] R. D. Hooton, What is needed in a permeability test for evaluation of concrete quality, in : L. Roberts, J. Skalny (Eds.), Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials, Vol. 137, Materials Research Society, Pittsburgh (United States of America), 1989, pp. 141–149. doi:10.1557/PROC-137-141.
URL https://frama.link/Xm66EzH3

[316] M. Thiéry, G. Villain, S. Goyer, G. Platret, J. Clement, P. Dangla, Exemple d'application d'un modèle de carbonatation in situ, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées 270-271 (2007) 29–50.
URL https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00350471/document

[317] G. Villain, M. Thiéry, G. Platret, J. L. Clément, Application d'une démarche performantielle pour évaluer la durabilité du tablier d'un grand ouvrage d'art, 15 ans après sa construction, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées 270-271 (2007) 1–26.
URL https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00350468

[318] V. G. Papadakis, M. N. Fardis, C. G. Vayenas, Hydration and carbonation of pozzolanic cements, Materials Journal 89 (2) (1992) 119–130. doi:10.14359/2185.
URL https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal.aspx?m=details&ID=2185

[319] N. T. Vu, Contribution à l'étude de la corrosion par carbonatation du béton armé : approche expérimentale et probabiliste, Ph.D. thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (2011).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01240052

[320] R. Ragoug, Attaque sulfatique externe des matériaux cimentaires : Impact de différents facteurs âge, composition du liant, présence de chlorures, Ph.D. thesis, Université Paris-Est-Marne-la-Vallée (2016).
URL https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01552785

[321] A. Nataf, Détermination des distributions dont les marges sont données, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences 255 (1) (1962) 42–43.

Annexe A

Article *Materials and Structures* : “Comparison of existing chloride ingress models within concretes exposed to seawater”

Cette première annexe reprend l’article intitulé “Comparison of existing chloride ingress models within concretes exposed to seawater”, publié dans la revue *Materials and Structures*, volume 49, issue 11, pages 4497-4516.

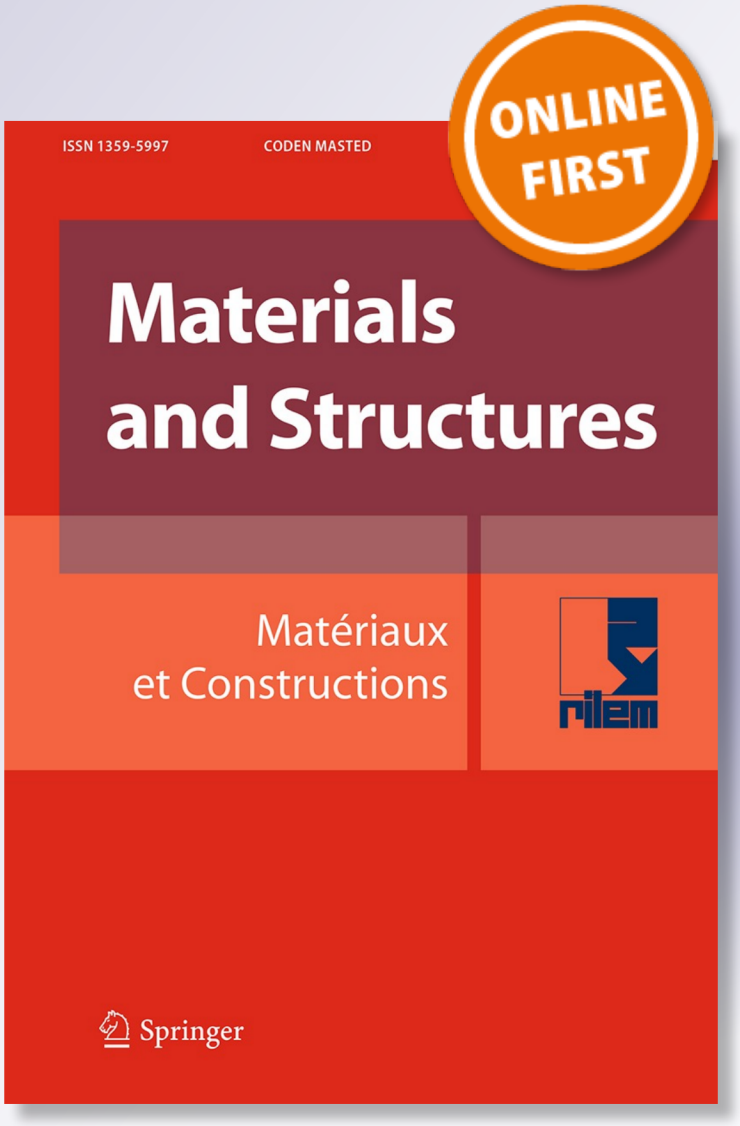
Comparison of existing chloride ingress models within concretes exposed to seawater

Sylvain Pradelle, Mickaël Thiéry & Véronique Baroghel-Bouny

Materials and Structures

ISSN 1359-5997

Mater Struct
DOI 10.1617/s11527-016-0803-y



Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by RILEM. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

Author's personal copy

Materials and Structures
DOI 10.1617/s11527-016-0803-y

ORIGINAL ARTICLE

Comparison of existing chloride ingress models within concretes exposed to seawater

Sylvain Pradelle · Mickaël Thiéry · Véronique Baroghel-Bouny

Received: 12 December 2014 / Accepted: 18 January 2016
© RILEM 2016

Abstract Numerous models to predict chloride ingress within concretes for different environmental conditions (immersed in seawater, located in the tidal zone or exposed to sea spray) have already been developed. Thanks to a benchmark, the objective of this paper is to contribute to the choice of a reliable engineering model for predicting chloride ingress in the case of saturated conditions. This study focus on a comparison between various physico-chemical models which rely on different approaches to account for transport phenomena and binding of chloride ions onto the cementitious matrix. The authors draw special attention to models using a limited number of input data (3 or 4): accessible-to-water porosity (ϕ_w), effective chloride diffusion coefficient (D_{Cl^-}) and one or two parameter(s) characterizing the physical binding of ions Cl^-. They are determined through the analysis of two simple and repeatable experimental tests: ϕ_w is measured directly by hydrostatic weighing and the other parameters are fitted by inverse analysis performed of a total chloride content (tcc) profile at a given exposure time. An application of the method and a comprehensive comparison between predicted chloride profiles and experimental data (tcc profiles at other ages than the one used for the fitting and free chloride concentration profiles) have been carried out for two mortars and seven concretes exposed to laboratory or in-situ conditions. The performance of the studied models is assessed thanks to statistical tools and recommendations are pointed out for the development of new numerical models.

Keywords Concrete · Chloride ingress · Modeling · Statistical · Comparisons

1 Introduction

Reinforced concrete (RC) structures are subjected to environment-induced corrosion that can lead to shortening their service life. Thus, it is necessary to optimize their design and maintenance in order to minimize the costs. Standards [1, 2] propose a design method based on prescriptions in term of water-to-cement ratio and amounts of cement and supplementary cementitious materials. In order to have a more suitable design approach, recommendations, based on performances to be achieved in term of durability properties are proposed in literature [3–5]. By joining this latter idea, methods suitable for engineers are generally needed to determine the durability of RC structures against environmental attack related to

S. Pradelle (✉) · M. Thiéry · V. Baroghel-Bouny
Université Paris-Est, IFSTTAR, MAST/FM2D, 14-20 Boulevard Newton, Cité Descartes, Champs sur Marne, 77447 Marne-La-Vallée Cédex 2, France
e-mail: sylvain.pradelle@ifsttar.fr

M. Thiéry
DGAC/STAC, Département Infrastructures Aéroportuaires, 31, Avenue du Maréchal Leclerc, 94381 Bonneuil-sur-Marne Cédex, France

Published online: 29 January 2016

Author's personal copy

rebars corrosion. This implies in particular the development of robust modeling tools for predicting chloride ingress and a collection of input data which should not mobilize complex and expensive measurements. Moreover, the developed methodology must keep a physical and chemical basis to reach enough flexibility and be handy. Indeed, in contrast to empirical laws, these models limit the number of necessary input data which have to be experimentally assessed (directly or by calibration). These input data have a physical and/or a chemical meaning, which facilitates the understanding of phenomena.

The objective of this paper is to contribute to the choice of reliable engineering models for predicting chloride ingress within concrete. The authors propose a comprehensive benchmark study between different physico-chemical models. They consider two main limitations for the set of tools. Firstly, only models centered on the point of view of cementitious materials are taken into account with no focus on the description of corrosion of rebars. Secondly, numerical modeling tools developed for fully saturated conditions are compared for their simplicity of use and due to the numerous experimental data available in the literature for such conditions.

In this context, previous benchmarks [6, 7] have already been done on a limited number of cementitious materials, but without evaluating the relevance of numerical predictions at various exposure times. A more detailed comparison (more materials and available chloride profiles at different exposure times) need to be thus held.

In fully saturated conditions, ion ingress within cementitious materials is ruled by a diffusion mechanism slowed by interactions of ions with the solid matrix. Diffusion is influenced by the geometrical properties of the porous network. It is generally described using four main characteristics: tortuosity, porosity, connectivity and even pore size distribution for transport in the smaller pores of the gel microstructure (cf. Knudsen effects). Moreover, electro-chemical interactions between all the present ionic species exist and can influence the diffusion process.

The interactions of chloride with the solid matrix cannot be neglected [8, 9]. Two kinds of binding can be distinguished: chemical and physical ones. Firstly, chemical chloride binding is assumed to result from the formation of Friedel's salt ($C_3A{\cdot}H_2O{\cdot}10H_2O$) and other analogue salts. Two mechanisms has been proposed in the literature: chloride ions react with the non-hydrated tricalcium aluminate (C_3A) and the non-hydrated tetracalcium alumino-ferrite (C_4AF) [10, 11] and/or an ionic exchange process between chloride and sulfate ions occurs in the hydrated sulfo-aluminate phases (AFm / AFt) [10, 12, 13]. Secondly, a significant part of the interactions correspond to a physical adsorption onto the solid matrix, in particular, onto the calcium silicate hydrates (C-S-H) [14] and the AFm / AFt phases [13]. For ordinary Portland cement (OPC) systems, Tang and Nilsson [14] demonstrate that chloride binding is mainly governed by physical adsorption onto C-S-H. Ramachandran [11] details three forms of interaction with C-S-H: chemical sorption, capture in the C-S-H interlayer spaces and intimately binding in the C-S-H lattice.

In addition to the chloride binding issue, the complexity of the ionic composition of the seawater and the pore solution of concretes suggest that a competitive binding of ions on the solid matrix may occur. Indeed, experimental results published by Suryavanshi [13] and Tritthart [15] show a competition of adsorption onto C-S-H between chloride and hydroxide ions. In the same way, Kari et al. [16] consider competition effects including several ions.

Another important phenomena to be taken into account for modeling is the dissolution-precipitation reactions of the different compounds of the solid matrix (portlandite denoted CH, AFm / AF phases, etc.). These reactions are introduced in the predicting models based on geochemical approaches [16- 19]. As these models are not easy-to-use from an engineer point of view (many input data, difficult numerical implementation, etc.), they are excluded from the framework of this study. Nevertheless, the buffer role of CH through its dissolution is considered as particularly important given the crucial role of this hydration product to control the pH value of the pore solution (for instance in seawater conditions, if CH is not taken into account, the calculated pH can be unrelevant and even turn below 5!).

A schematic representation of the developed methodology used in the present article for the benchmark of models is given in Fig. 1. The studied models use three or four input data: porosity (ϕ), effective chloride diffusion coefficient (D_{Cl^-}) and one or two parameters related to the chloride binding description (Chloride Binding Isotherm, CBI). Available experimental data from seven concretes and two

Author's personal copy

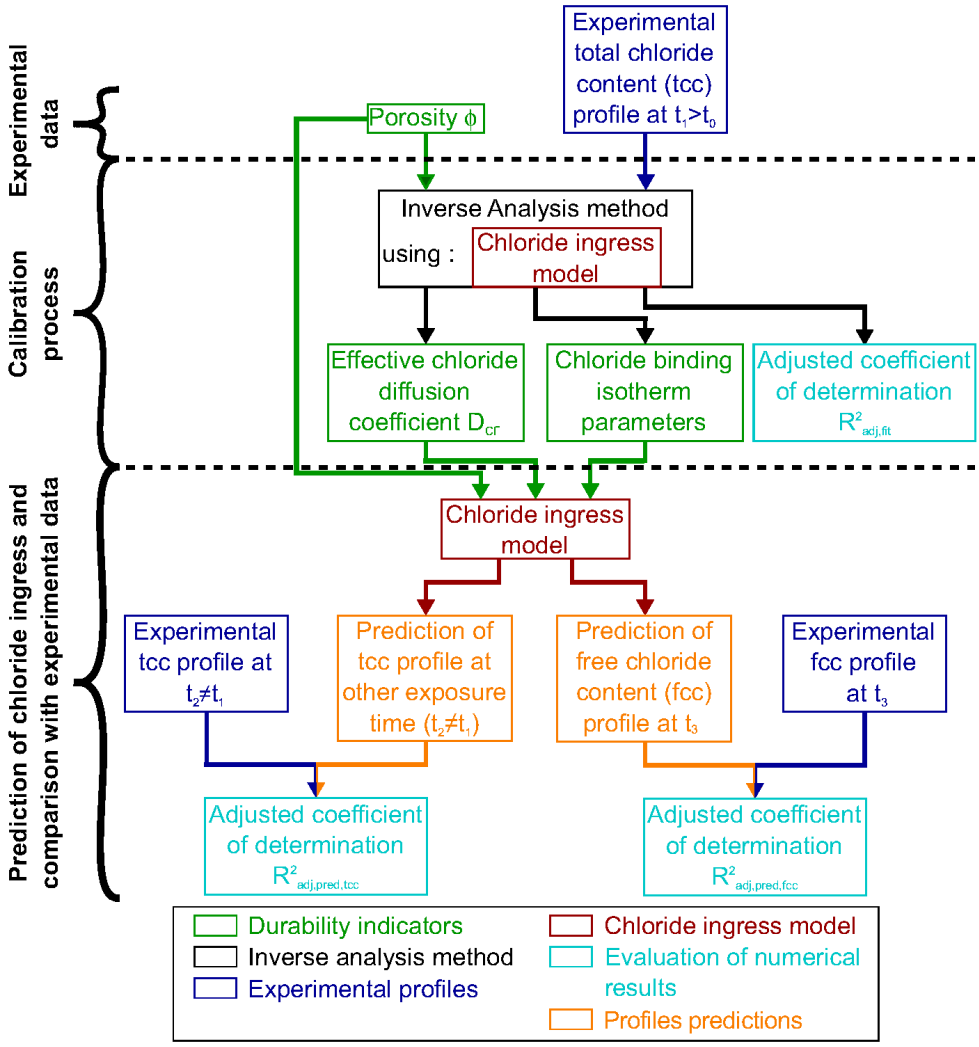


Fig. 1 Synthesis of the developed methodology for calibration of chloride ingress models and prediction of chloride profiles

mortars are analyzed to assess them: accessible-to-water porosity to assess ϕ_w and one total chloride content (tcc) profile at a given age of exposure to assess D_{Cl^-} and one or two parameters of CBI. To evaluate if the calibrated parameters are physically acceptable, the adjusted coefficient of determination (R^2_{adj}) is calculated. After calibration, the adjusted model is used to predict tcc profiles for other available exposure times, in particular at other ages than the one used for the fitting, and fcc profiles (if they are available). The discrepancy between numerical predictions and experimental profiles is again estimated using R^2_{adj}. Thus, the performance of studied models to predict chloride ingress is evaluated and a discriminating ranking can be proposed.

The present paper is decomposed as follows. Firstly, the studied physico-chemical chloride ingress models are described. Secondly, the developed methodology is precised: numerical resolution strategy, calibration process and selected statistical indicator. Then, the performance of the studied models is assessed by ensuring the success of the calibration process (chloride profiles, D_{Cl^-} and CBIs parameters physically acceptable) and by comparing predictive results to experimental data. To conclude, main features and recommendations are pointed out for the development of numerical predictive chloride ingress models in saturated conditions.

2 Description of the considered studied physico-chemical chloride ingress models

Several previous studies have introduced different models predicting chloride ingress into saturated cementitious materials. Different degrees of refinement exist:

Author's personal copy

- Simple diffusion of chloride ions slowed down by its binding on the solid matrix [20, 21];
- Multi-diffusion of a restricted number of ions only coupled with chloride binding [9, 22];
- Multi-diffusion of a large number of ions only coupled with complex binding phenomena [18, 16, 23].

This paper focuses on one-dimensional, physico-chemical and engineering-friendly models since they are also consistent with the framework of the French performance-based approach for concrete durability [4] with limited input data (three or four). Three physical and chemical phenomena are taken into account and described in the following sections: ion transport within the concrete, ion binding onto the solid matrix, and dissolution-precipitation reaction of *CH*. Maximum eight ionic species are considered here: chloride (Cl^-), sodium (Na^+), potassium (K^+), calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), sulfate (SO_4^{2-}), hydroxyl (OH^-) and hydron (H^+) ions. They correspond to the principal ionic species present in seawater and in the concrete interstitial solution.

2.1 Transport description

Different levels of refinement are available to describe ion transport. A simple description of ion transport considers only chloride ions and their movement caused by the gradient of concentration, through the Fick law. A more relevant and comprehensive approach consists in a multispecies transport model. It takes into account the diffusion of all considered ionic species and the electrical interactions between them. Such an approach can be modeled by the simplified Nernst-Planck equation [9, 22]:

$$J_i = -D_i\left[\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{c_i z_i F}{\mathrm{RT}}\frac{\partial \psi}{\partial x}\right] \quad (1)$$

where J_i, D_i, c_i and z_i are the molar flux (mol/m^2/s), the effective diffusion coefficient (m^2/s), the concentration (mol/m^3), the valence number (−) associated with each ion i, respectively. ψ is the local electrical potential (V) which arises in order to maintain electroneutrality in the pore solution. F is the Faraday constant (96485.3328959 C/mol), R the ideal gas constant (8,3144621 J/mol/K), T the absolute temperature (K), and x the depth (m).

The effective diffusion coefficient of each involved species is determined by using a theoretical definition which is commonly used in the literature [9, 24]:

$$D_i = \tau\phi D_i^0 \quad (2)$$

where τ, ϕ and D_i^0 are the tortuosity, the porosity and the intrinsic diffusion coefficient in water related to species i, respectively. Stating that the values of porosity and tortuosity are independent of the type of ion, all the effective diffusion coefficients are proportional to each other. Thus, the effective diffusion coefficient related to chloride is sufficient to determine the others.

2.2 Binding description

For a given specie i, Eq. 3 distinguishes the free ions in solution from the ions bound onto the cementitious matrix:

$$n_i = \phi c_i + s_i \quad (3)$$

where n_i and s_i are the molar content of the ionic species i (mol/m^3 of concrete) and the amount of the ionic species i bound onto the cementitious matrix (mol/m^3 of concrete), respectively.

Previous studies [22, 25] have underlined that the kinetics of binding of ions is faster than the diffusion process. Thus, considering an equilibrium between free ions in the interstitial solution and ions bound onto the cementitious matrix is an acceptable assumption. The content of the bound ion i is easily described as a function of the concentrations of free ions presented in the interstitial solution.

In the remainder of this paper, the adopted description for the interactions ion/solid matrix is based on previously proposed theories of physical adsorption onto solid surfaces (mainly onto C-S-H). However, the chemical binding of chloride ions cannot be neglected since the amounts of C_3A (see Table 4) in the cements used in the present study are higher than 7 % of the clinker mass. In the absence of description suitable for engineers, no equation consider explicitly the chemical binding. As the binding description is calibrated by inverse analysis on tcc profiles (see Sect. 3.2), chemical and physical binding will be taken into account whatever equations the authors choose. Three different approaches will be developed in this paper to quantify chloride binding.

Author's personal copy

Table 1 Equations of three classical chloride binding isotherms: the linear, the *Freundlich* and the *Langmuir* isotherms. The parameters K, (μ, γ) and (α, β) describe the adsorption capacity of C-S-H and they must be calibrated

CBI name	Equations	Parameters
Linear	$s_{Cl} = f_{Li}(c_{Cl^-}) = Kc_{Cl^-}$ (4)	$K > 0$
Freundlich	$s_{Cl} = f_{Fr}(c_{Cl^-}) = \mu c_{Cl^-}^{\gamma}$ (5)	$\mu > 0, 0 < \gamma < 1$
Langmuir	$s_{Cl} = f_{La}(c_{Cl^-}) = \frac{\alpha c_{Cl^-}}{1+\beta c_{Cl^-}}$ (6)	$\alpha > 0, \beta > 0$

Firstly, a simple description is based on chloride ion binding. In this paper, the authors deal with three classical chloride binding isotherms (see Table 1): linear, *Freundlich* (empirical) and *Langmuir* (one layer adsorption theory) isotherms. For these three isotherms, one or two parameters must be calibrated.

Secondly, a more comprehensive description considers a competitive adsorption onto the solid matrix between chloride and hydroxide ions. This is in agreement with experimental results found by Suryavanshi [13] and Tritthart [15]. Consequently, an isotherm based on the double layer (DL) theory [26, 27] is defined in Eq. 7:

$$\begin{cases} s_{Cl} = f_{DL}^{Cl}(c_{Cl^-}, c_{OH^-}) = \dfrac{\alpha' c_{Cl^-}}{c_{OH^-} + \beta' c_{Cl^-}} \\ s_{OH} = f_{DL}^{OH}(c_{Cl^-}, c_{OH^-}) = \dfrac{\alpha' c_{OH^-}}{\beta'(c_{OH^-} + \beta' c_{Cl^-})} \end{cases} \quad (7)$$

where the parameters (α', β') have to be calibrated. They depend on the amount of hydrates on which ions Cl^- can be adsorbed and their intrinsic properties like their specific surface area. Note that, with this model, the pH of the interstitial solution has an influence on chloride adsorption. Nonetheless, if the pH value is unknown, a standard value equal to 13.5 is generally considered as it is globally representative of the pH value of the pore solution in concretes.

Lastly, some authors consider a multispecies competition of adsorption onto C-S-H and thus binding of several ionic species. Table 7 resumes such adsorption reactions proposed by Kari et al. [16]. This theoretical framework is copied and then applied to the whole solid matrix able to adsorb ions. Analytical formula (see Appendix 1) are deduced from these reactions considered at equilibrium in order to link the content of bound ions to the concentration of free ions. In our framework, the content of bound ions depends on two types of parameters: C_{ads} representing the unknown potential of concrete to adsorb ions onto its solid matrix (to be fitted) and known equilibrium constants of adsorption (see Table 7) associated with the adsorption reactions onto C-S-H.

For each analytical formula, one parameter (linear isotherm and multispecies adsorption onto solid matrix) or two parameters (*Freundlich*, *Langmuir* and DL isotherms) is assessed on the basis of inverse analysis of an experimental tcc profile. The method of calibration is presented in Sect. 3.2.

2.3 Buffer role of portlandite

The authors propose a first level of description of the role of dissolution-precipitation reactions. This description is not exhaustive but it takes into account the equilibrium of CH with the interstitial solution. Thus, its buffer role [28] is considered. For this purpose, an hypothesis is made in order to have a lightweight modeling: the content of CH is considered high enough to ensure at any time and anywhere its equilibrium with the pore solution (see Eq. 8):

$$Ca(OH)_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \left(K_p = c_{Ca^{2+}} c_{OH^-}^2 = 10^{-5.2}\right) \quad (8)$$

3 Methodology

This section aims to present the strategy used for the benchmark: resolution strategy, inverse analysis methodology, and statistical indicators to assess the performance of the fitting and the prediction.

3.1 Balance equations and numerical resolution strategy

Chloride ingress within saturated cementitious materials is solved in the framework of a mass conservative problem. Thus, for each ionic species i, a mass balance equation is written as follows:

Author's personal copy

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J_i} \quad (9)$$

where t is the time (s).

The strategy of resolution of the equations systems is synthesized in Table 2: the considered equations, their numbers, the input data and the unknown variables are specified. Three levels of modeling are identified:

- Mono-ionic models (MI1);
- Multispecies models considering five ions (MS5);
- Multispecies models considering eight ions (MS8).

Considering MI1 models, the simplest description of chloride ingress takes into account its diffusion coupled with a linear CBI. The authors use an analytical law based on the error function to solve this configuration of modeling, adding the hypothesis that transfers occur through a semi-infinite medium. When a non linear CBI is coupled with a mono-ionic transport model, no analytical solution can be proposed and a numerical resolution of the mass balance equation of chloride ions is required.

In MS5 models, a more comprehensive approach takes into account other present ions than chloride ions in the interstitial solution. Baroghel-Bouny et al. [29] consider five ionic species: chloride, sodium, potassium, hydroxide and hydron ions. Various non linear isotherms for chloride (*Freundlich*, *Langmuir* and DL isotherms) can be used (see Table 1 and Eq. 7). Mass balance equations for the ions Cl^-, Na^+ and K^+ are considered. OH^- and H^+ concentrations are

Table 2 Numerical strategy of resolution of the equations systems

Models	Equations	Number of equations	Input data	Unknow variables
Mono-ionic (MI1)	$\frac{\partial(\phi c_{Cl^-}+s_{Cl})}{\partial t} = -D_{Cl^-}\frac{\partial c_{Cl^-}}{\partial x}$	1	ϕ, D_{Cl^-}	$\underline{c_{Cl^-}}$, s_{Cl}
	$s_{Cl} = f_{Li}(c_{Cl^-})$ or $s_{Cl} = f_{Fr}(c_{Cl^-})$	1	Parameters of CBI	
	or $s_{Cl} = f_{La}(c_{Cl^-})$ or $s_{Cl} = f_{DL}^{Cl}(c_{Cl^-}, c_{OH^-})$			
	Total	2	Total	2
Multispecies 5 ions (MS5)	$\frac{\partial(\phi c_i+s_i)}{\partial t} = -D_i\left[\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{c_i z_i F}{RT}\frac{\partial \psi}{\partial x}\right]$	3	ϕ, D_{Cl^-}	$\underline{c_{Cl^-}}$, s_{Cl},
	$\frac{\partial\left(F\sum_\alpha z_\alpha J_\alpha\right)}{\partial x} = 0$	1	–	$\underline{c_{Na^+}}$, $\underline{c_{K^+}}$,
	$c_{OH^-}^2 + (c_{Na^+} + c_{K^+} - c_{Cl^-})c_{OH^-} + K_e = 0$	1	–	c_{OH^-}, c_{H^+} and $\underline{\psi}$
	$c_{OH^-}c_{H^+} = K_e$ $(pK_e = 14)$	1	–	
	$s_{Cl} = f_{Fr}(c_{Cl^-})$ or $s_{Cl} = f_{La}(c_{Cl^-})$	1	Parameters of CBI	
	or $s_{Cl} = f_{DL}^{Cl}(c_{Cl^-}, c_{OH^-})$			
	Total	7	Total	7
Multispecies 8 ions (MS8)	$\frac{\partial(\phi c_j+s_j)}{\partial t} = -D_j\left[\frac{\partial c_j}{\partial x} + \frac{c_j z_j F}{RT}\frac{\partial \psi}{\partial x}\right]$	5	ϕ, D_{Cl^-}	$\underline{c_{Cl^-}}$, s_{Cl},
	$\frac{\partial\left(F\sum_\beta z_\beta J_\beta\right)}{\partial x} = 0$	1	–	$\underline{c_{Na^+}}$, s_{Na},
	$(c_{Na^+} + c_{K^+} + 2c_{Mg^{2+}} - c_{Cl^-} - 2c_{SO_4^{2-}})c_{OH^-}{}^2$	1	–	$\underline{c_{K^+}}$, s_K,
	$-c_{OH^-}^3 + K_e c_{OH^-} + K_p = 0$			$\underline{c_{OH^-}}$, s_{OH},
	$c_{OH^-}c_{H^+} = K_e$ $(pK_e = 14)$	1	–	$\underline{c_{SO_4^{2-}}}$, $s_{SO_4^{2-}}$,
	$(c_{OH^-})^2 c_{Ca^{2+}} = K_p$ $(pK_p = 5.2)$	1	–	$\underline{c_{Mg^{2+}}}$, c_{H^+},
	$s_k = f_{Kari}^k(c_{Cl^-}, c_{OH^-}, c_{SO_4^{2-}}, c_{Na^+}, c_{K^+}, c_{Ca^{2+}})$	6	Parameters of CBI	$c_{Ca^{2+}}$, s_{Ca} and $\underline{\psi}$
	Total	15	Total	15

Numerical strategy of resolution of the equations systems. The index i browses 3 ions: Cl^-, Na^+ and K^+. The index α ranges 5 ions: Cl^-, Na^+, K^+, OH^- and H^+. The index j browses 5 ions: Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+} and SO_4^{2-}. The index β ranges 8 ions: Cl^-, Na^+, K^+, OH^-, H^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} and SO_4^{2-}. The index k browses 6 ions: Cl^-, Na^+, K^+, OH^-, Ca^{2+}, and SO_4^{2-}. The explicitly solved unknown variables are underlined

Author's personal copy

determined using the electro-neutrality condition and the self-ionization equation of water. This implies the resolution of a polynomial of degree two in which c_{OH^-} is the unknown variable. The electrical potential ψ is set by using a balance equation of electrical charge.

In MS8 models, three new ions are added to the five ions previously considered: magnesium, calcium and sulphate ions. A similar resolution strategy as for models MS5 is considered: the mass balance equations of the ions Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+} and SO_4^{2-} are solved and the Ca^{2+}, OH^- and H^+ concentrations are determined by considering the electro-neutrality condition coupled with the equilibrium of the dissolution-precipitation reaction of CH and the self-ionization of water. In this case, this implies the resolution of a polynomial of degree three in which the unknown variable is c_{OH^-}.

Except for the simplest description (level 1 with a linear CBI), equations are solved by a finite-volume code named Bil in C language [29, 30, 9]. For a synthetic overview, Table 3 summarizes the eight physico-chemical models studied in this paper.

3.2 Numerical calibration method and verification of predictions

3.2.1 *Definition of the adjusted coefficient of determination*

The adjusted coefficient of determination R^2_{adj} is used to assess the accuracy of simulated profiles with experimental data. It is defined as:

$$R^2_{adj} = \frac{(n-1)R^2 - (m-1)}{(n-m)} \quad \left(R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n} \left(Z_{Cl_i}^{ms} - Z_{Cl_i}^{pr} \right)^2}{\sum_{i=1}^{n} \left(Z_{Cl_i}^{ms} \right)^2} \right) \tag{10}$$

where m and n are the number of parameters to be fitted and the number of available experimental data, respectively. $Z_{Cl_i}^{ms}$ and $Z_{Cl_i}^{pr}$ represent the amounts of chloride (total content or free concentration) experimentally measured and numerically calculated, respectively.

The coefficient of determination R^2 evaluates the existing difference between the experimental data and the corresponding numerical profile. R^2_{adj} is an extension of R^2 as it considers the numbers of measured data and parameters which have to be fitted. R^2_{adj} takes into account the fact that the use of more parameters can yield a higher R^2 value, but a lower robustness and a lower sensitivity to parameters as well.

R^2_{adj} results can be analyzed as follows. Firstly, if R^2_{adj} is close to 1, it indicates a satisfactory result. Nevertheless, it remains difficult to indicate an a priori threshold values for this statistical indicator. That is why practical verifications between experimental and numerical chloride profiles have to be carried out in parallel in order to ensure the relevance of the simulation. Secondly, when one model is considered, the dispersion of R^2_{adj} values gathered for all studied concretes indicates the repeatability of the methodology. Thus, for each model, the objective is to find a standard deviation of R^2_{adj} closest as possible to 0.

Table 3 Synthesis of physico-chemical studied models

Levels	Models	Species								Adsorption on C-S-H	Buffer role of CH
		Cl^-	Na^+	K^+	OH^-	H^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}		
1	Erf	✔								Linear	
	MI1_Fre	✔								*Freundlich*	
	MI1_Lang	✔								*Langmuir*	
	MI1_DL[a]	✔								DL	
2	MS5_Fre	✔	✔	✔	✔	✔				*Freundlich*	
	MS5_Lang	✔	✔	✔	✔	✔				*Langmuir*	
	MS5_DL	✔	✔	✔	✔	✔				DL	
3	MS8_K_act	✔	✔	✔	✔	✔	✔	✔	✔	Kari	✔

[a] For this model, the pH is considered equal to 13.5 in the interstitial solution in order to define the DL isotherm

Author's personal copy

3.2.2 *Calibration process and assessment of prediction quality*

For the assessment of D_{Cl^-} and CBI parameters (1 or 2), the calibration method is based on a non linear least squared optimization procedure performed on an experimental tcc profile at a given age. A numerical algorithm based on the downhill simplex method [31] is used in order to find the unknown parameters that minimize the sum of squared errors between experimental data and numerical profile. As this algorithm corresponds to an iterative method, different starting points are selected in order to cover the usual range of values for D_{Cl^-} and CBI parameters. The couple (D_{Cl^-}, CBI parameters) giving the best result according to R^2_{adj} is chosen. The quality of the calibration is visually checked by comparing numerical and experimental tcc profiles. The relevance of the fitted parameters and the shape of the CBI is also controlled.

After achieving calibration, chloride ingress models are used to predict tcc profiles at another age than the one used for the fitting and fcc profiles. The statistical tool R^2_{adj} is again used to evaluate the discrepancy between predicted profiles and experimental data.

3.3 Studied materials

Concretes ranging from low-grade to high-performance materials are studied (see Table 4). Some materials take part of the French project BHP 2000 [36] (concretes M25, M30FA, M75SF and M120SF). This set of concretes is completed by three other concretes (BO, C1 and H4) [6, 29, 37] and two mortars (Mo1 and Mo2) [32]. The data for the concretes C1, H4, Mo1 and Mo2 are taken from other studies illustrated in the literature. Note that concrete H4, made with a sulfate-resistant Portland cement and silica fume, was studied in the European project Chlortest [7]. The authors class the studied cementitious materials according to two categories: laboratory (lab.) materials (M25, BO, M30FA, C1, Mo1 and Mo2) and in-situ materials (M75SF, M120SF and H4).

For the studied materials, ϕ_w is assessed by hydrostatic weighing according to the French Standard NF P18-459 [29, 30]. As discussed before, D_{Cl^-} and CBI parameter(s) are calibrated by numerical inverse analysis of an available experimental tcc profile (see

Table 4 Main characteristics of the studied concretes [6, 29, 32]

Concretes // Mortars	Laboratory						In-situ		
	M25	BO	M30FA	C1	Mo1	Mo2	M75SF	M120SF	H4
Gravel (G) content (kg/m^3)	1007	1192	986	825	–	–	1044	991	842.5
(min/max grain size (mm))	(5/20)	(4/20)	(4/20)	(3/8)	–	–	(5/20)	(5/20)	(8/16)
Sand (S) content (kg/m^3)	899	744	879	695	1365	1253	877	820	842.5
(min/max grain size (mm))	(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/4)	(0/4)	(0/4)	(0/5)	(0/5)	(0/8)
Cement (C) content (kg/m^3)	230	353	223	560	618	682[a]	360	470	399
Fly ash (FA) content (kg/m^3)	0	0	95	0	0	0	0	0	0
Silica fume (SF) content (kg/m^3)	0	0	0	0	0	0	22	57	21
Water (W) content (kg/m^3)	193	172	166	224	264	267	136	124	168
Super-plasticisers (SP) content (kg/m^3)	0	0	1.1	0	7.72	10.22	12	15.6	3.4
Retarder (R) content (kg/m^3)	0	0	1.4	0	0	0	2.5	3.3	0
C_3A content (% by mass of clinker)	2.5	4.3	2.5	6	10	2.8	2.5	2.5	1.3
C_4AF content (% by mass of clinker)	14	6.9	14	8.5	9.6	12.2	14	14	14.3
Water-to-binder ratio (W/B)	0.84	0.49	0.52	0.40	0.43	0.39	0.36	0.23	0.40

Table 4 continued

Concretes // Mortars	Laboratory						In-situ		
	M25	BO	M30FA	C1	Mo1	Mo2	M75SF	M120SF	H4
Average 28-day cylinder compressive strength (MPa)	22.2	58.6	48.5	49.5	76.1	70.7	85.5	127.5	63
Average porosity accessible to water ϕ (−) (age)	0.159 (90 days)	0.124 (90 days)	0.137 (90 days)	0.159 (28 days)	0.192 (1 year)	0.220 (1 year)	0.084 (45 days)	0.074 (45 days)	0.1169 (217 days)
Tcc profile tests									
Initial concentration of the interstitial solution (mol/m^3)									
Cl^-	0	0	0	1	0.5	2	0	0	0
K^+	0	0	0	156	272	362	$\simeq$ 170[b]	$\simeq$ 170[b]	255
Na^+	100	100	100	23	100	94	$\simeq$ 38[b]	$\simeq$ 38[b]	34
SO_4^{2-}	0	0	0	$\simeq$ 1[c]	$\simeq$ 1[c]	$\simeq$ 4[c]	$\simeq$1[c]	$\simeq$1[c]	$\simeq$1[c]
Mg^{2+}	0	0	0	$\simeq$ 0[d]	$\simeq$0[d]	$\simeq$ 0[d]	$\simeq$ 0[d]	$\simeq$0[d]	$\simeq$0[d]
Boundary condition	Immersion in 30 g/L NaCl + 4 g/L NaOH			Immersion in 33 g/L NaCl	Immersion in 30 g/L NaCl + 2 g/L $Ca(OH)_2$		Tidal zone (La Rochelle) (seawater[e])		Immersion (Träslövsläge) (seawater[f])

[a] The cement is composed of 55 % of clinker, 22 % of fly ash and 22 % of ground-granulated blast-furnace slag

[b] Experimental data are not available. Values for an high performance cement paste obtained by Baroghel-Bouny [33] are chosen

[c] Values for ordinary and high performance (including silica fume) cement pastes obtained by Codina [34] are chosen

[d] Because of a lack of available data, initial magnesium concentration is assumed to be equal to zero

[e] In seawater (typical salinity equal to 35 g L^{-1}), the concentrations of Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+} and Ca^{2+} ions are equal to 19.7 g/L, 11.1 g/L, 0.41 g/L, 1.31 g/L and 0.42 g/L, respectively

[f] Tang and Andersen [35] have achieved a seawater withdrawal and measured out a chloride ions concentration equal to 14 g/L. According to the Dittmar's law, the relative proportions of the major chemical constituents of sea water are constant throughout all the oceans. Thus, the concentrations of Na^+, K^+, Mg^{2+} and Ca^{2+} ions are equal to 7.9 g/L, 0.29 g/L 0.93 g/L and 0.30 g/L, respectively

Author's personal copy

Author's personal copy

Table 5 Chloride profiles available for each concrete

Concretes // Mortars	Laboratory						In-situ		
	M25	BO	M30FA	C1	Mo1	Mo2	M75SF	M120SF	H4
Tcc profiles used for the inverse analysis	90 days	84 days	90 days	180 days	6 months	4 months	2 years	2–4 years	1.047 years
Other tcc profiles available	150 days	210 days	–	–	–	6 months	4, 10 years	10 years	2.027, 5 years
Fcc profiles available	90, 150 days	84, 210 days	90 days	–	–	–	–	–	–

Tcc profiles used for the inverse analysis are highlighted

Table 5). These profiles were measured by a potentiometric titration after nitric acid extraction [38]. It is important to note that the number of experimental data available for concrete M120SF on the profiles at 2 and 4 years is insufficient to carry out inverse analysis. For this reason, data for these two ages will be brought together for the calibration. Three types of tcc profiles are used for the calibration depending either they are obtained in laboratory, or in-situ conditions:

- For lab. conditions, concrete specimens are immersed in an alkaline solution with a pH close to 13;
- M75SF and M120SF specimens are placed in a tidal zone in La Rochelle, France (Atlantic Ocean) with a pH close to 8.2 and a salinity equal to 35 g/L, The following assumption is made: as M75SF and M120SF are high performance concretes (hpc), they are assumed to remain saturated due to their low porosity rating and thin microstructure [29].
- H4 specimens are immersed in the Baltic Sea at the Träslövsläge station, Sweden. In this condition, chloride concentration is measured equal to 14 g/L.

The concentration at each boundary condition (lab. or in-situ conditions) are specified in Table 4.

The initial ionic compositions of the interstitial solution are also summarized in Table 4. The concretes M25, BO and M30FA are presaturated in a 4 g/L solution of NaOH providing a pH similar to that of the real interstitial solution. Furthermore, the authors assume that the fluid used for presaturation is similar to the pore solution within the material. Thus, the potential leaching of the concrete samples (e.g. release of potassium and calcium) is neglected. For concretes C1, Mo1, Mo2 and H4, the initial composition of the pore solution is determined thanks to data of extraction of the interstitial solution [6, 32, 35]. For in-situ concretes (M75SF and M120SF), the composition of the pore solution is considered similar to the one of a high performance cement paste studied by Baroghel-Bouny with a similar mix design (presence of silica fumes [33].

4 Comparison results

4.1 Assessment of D_{Cl^-} and CBIs parameters

Calibrated values of D_{Cl^-} are compared to experimental measurements of non-steady-state (NSS) [39] and steady-state (SS) [40, 41] migration tests (see Fig. 2). Baroghel-Bouny et al. [42] have validated experimentally the equivalence of the effective chloride diffusion coefficients deduced from a NSS migration test and measured by a SS migration test. Indeed, for a large range of cementitious materials, the observed discrepancy of D_{Cl^-} values between these two experimental methods is limited.

For the different studied models, D_{Cl^-} values adjusted by inverse analysis are globally of the same order of magnitude. Thus, the calibration of D_{Cl^-} seems slightly impacted neither by the choice of binding description (kind of CBI, taking into account or not competitive binding between ions) or by the choice of transport equations (mono-ionic diffusion or multi-ionic diffusion). In addition, the dispersion observed for the MI1 and MS5 models with the three studied CBI descriptions is limited (expect for concrete M120SF) confirming this observation. On the whole, experimental assessments of D_{Cl^-} and results

Author's personal copy

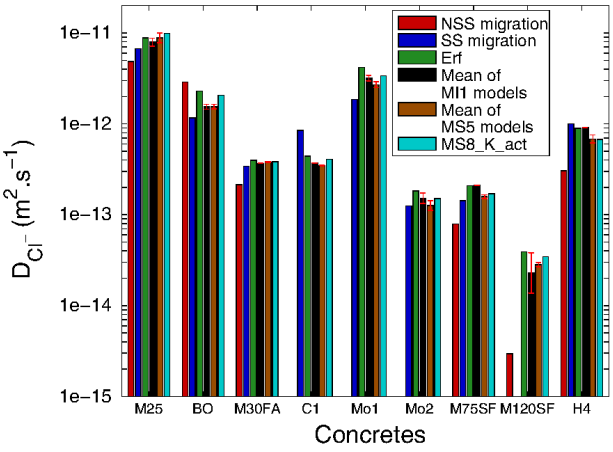


Fig. 2 Effective chloride diffusion coefficients D_{Cl^-} obtained from non-steady state (NSS) [39] and steady state (SS) migration tests, and from inverse analysis for the eight studied materials. SS migration test are realized according to the norm [40], except for concretes C1, Mo1, Mo2 and H4 (LMDC test [41]). For models MI1 and MS5, a mean value corresponding to the three kinds of CBI (*Freundlich*, *Langmuir* and DL) is considered (the standard deviation is indicated using *error bars*)

of calibration are in good agreement. Nonetheless, it can be noted that the best agreement is found between SS migration test and the numerical inverse analysis methodology presented here. This illustrates the relevancy of a SS migration test to represent an effective diffusion coefficient D_{Cl^-}.

Numerical values for concrete M120SF are higher than the value deduced from the NSS migration test (one order of magnitude). This could indicate that the studied chloride ingress models within saturated cementitious materials cannot be extended to a hpc located in a tidal zone. Moreover, this discrepancy between the experimental result and the numerical assessment could also be explained by the lack of experimental data at each exposure time, which imposes to consider two tcc profiles for the calibration of D_{Cl^-} and CBI parameter(s).

A ranking of the studied concretes on the basis of the effective chloride diffusion coefficient can be proposed (by decreasing value of D_{Cl^-}): (*i*) M25, (*ii*) BO and H4, (*iii*) M30FA, M75SF, C1 (*iv*) M120SF. Concerning the two mortars, Mo1 has an higher effective chloride diffusion coefficient than Mo2. As expected [25], the incorporation of the supplementary cementitious materials, e.g.in this article, silica fume, fly ash and ground granulated blast furnace, induces a significant decrease in the effective chloride diffusion coefficient.

The calibrated values of CBI parameters are provided in Table 6. Some results are underlined since the authors suspect an ineffective calibration. As example, in the case of the calibration of the *Freundlich* isotherm, the parameter γ must be under 1 in order to avoid a convex function which is not realistic. The calibration seems to be ineffective only for the concretes M25, M75SF, M120SF. In case of concretes M75SF and M120SF, the unsatisfactory fitting results could be explained by the limited number of available experimental data. Moreover, the previously adopted hypothesis (full saturation of M75SF and M120SF) could be not relevant since in those cases, the selected models do not describe all the significant transport phenomena and the calibration of CBI parameter(s) becomes impossible. For concrete M25, the non-converging calibration is unexpected. These results will be investigated more in details in the Sect. 4.5.

When considering concrete H4, the result of the calibration points out that the relevant CBI is a linear function. As a matter of fact, when applying *Freundlich* or *Langmuir* isotherms, the calibration results converge to a linear shape since the γ (*Freundlich*) and β (*Langmuir*) parameters tend towards 1 and 0, respectively. Saillio [43] observed also linear CBIs for various concretes (OPC, concretes incorporating metakaolins, fly ash and ground-granulated blast-furnace slag) cured with water during more than one year. According to his research work, in the range of fcc between 0 and 14 g/L, the sites of the solid matrix on which chloride ions can be adsorbed, are not all saturated. Consequently, the non-linear feature of the CBI cannot be detected in this case.

As previously mentioned in the literature [30], the parameters γ, β and β' of the *Freundlich*, *Langmuir* and DL CBIs, respectively, should be intrinsic. This is clear at least for parameters β and β', since they correspond to a ratio of equilibrium constants characterizing the binding mechanism. However, whatever the considered parameter (γ, β or β'), a large dispersion is observed here. This illustrates that the inverse problem is likely to be under-determined and that there is more than one solution for the triplet (D_{Cl^-} + two CBI parameters). This problem can be overcome by linking the two CBI parameters using Eq. 3 at the sample surface [30].

Let us consider the other parameters, μ, α and α' of the *Freundlich*, *Langmuir* and DL CBIs, respectively.

Author's personal copy

Table 6 CBIs parameters determined using an inverse analysis method on the tcc profile precised in Table 5

Models	Erf	MI1_Fre		MI1_Lang		MI1_DL	
CBI Parameters	K	μ	γ	α	β	α'	β'
Laboratory							
M25	0.021	11.36	1.3×10^{-8}	28.29	2.51	6.761	2.59×10^{-7}
BO	0.116	17.38	0.189	0.683	0.011	216.27	3.330
M30FA	0.146	0.894	0.688	0.403	5.0×10^{-3}	76.48	0.606
C1	0.126	2.718	0.508	0.665	9.0×10^{-3}	210.18	2.868
Mo1	0.442	20.80	0.368	1.388	5.0×10^{-3}	438.75	1.563
Mo2	0.335	25.16	0.300	0.674	2.0×10^{-3}	213.08	0.680
In situ							
M75SF	0.422	0.424	1.000	0.500	4.3×10^{-4}	134.00	4.3×10^{-8}
M120SF	0.259	9.449	0.542	2.532	0.013	82.68	8.3×10^{-7}
H4	0.993	0.999	1.000	0.999	1.3×10^{-12}	315.77	1.5×10^{-9}

Models	MS5_Fre		MS5_Lang		MS5_DL		MS8_K_act
CBI Parameters	μ	γ	α	β	α'	β'	C_{ads}
Laboratory							
M25	11.86	6.8×10^{-8}	99.22	3.55	2.2098	8.5×10^{-8}	19.54
BO	16.06	0.203	0.678	0.010	130.98	2.194	106.82
M30FA	0.826	0.717	0.236	1.8×10^{-3}	41.78	0.471	116.43
C1	2.677	0.510	0.605	8.1×10^{-3}	106.31	1.745	257.89
Mo1	16.36	0.404	1.129	3.7×10^{-3}	340.21	1.660	613.13
Mo2	11.25	0.430	0.549	1.5×10^{-3}	186.71	1.104	1063.68
In situ							
M75SF	0.403	1.000	0.409	3.3×10^{-5}	46.82	0.273	786.58
M120SF	0.237	1.000	0.248	1.5×10^{-5}	4.884	0.044	440.87
H4	0.9415	1.000	0.9415	6.7×10^{-11}	56.85	0.1916	1447.02

The underlined results have to be treated with caution because the authors suspect a non-converging calibration

Due to the high dispersion of γ, β and β', no clear ranking of concretes according to their binding capacity can be determined. However, parameters K and C_{ads}, used in CBI models with only one unknown variable, seem to present a physico-chemical meaning by being correlated to the amount of binder within the concrete and its capacity to bind physically ions. Thus, a ranking of the studied concretes (excepted H4) on the basis of the capacity to bind chloride ions can be proposed (by increasing order): (*i*) M25, (*ii*) BO, C1 and M30FA, (*iii*) M120SF and (*iv*) M75SF. Concrete H4 is excluded of this ranking since the assessed capacity of chloride binding is not consistent with the composition of this concrete. Concerning the two mortars, Mo1 has an higher capacity to bind chloride ions than Mo2.

Fixing the material, the comparison of models using the same kind of CBI (MI1_Fre / MS5_Fre or MI1_Lang / MS5_Lang or MI1_DL / MS5_DL), but different approaches of transport indicates similar values for each parameter of the CBIs (except the ineffective calibration). Thus, the description of ion transport (mono-ionic diffusion or multi-ionic diffusion) seems to weakly influence the calibration of the CBI parameters.

4.2 Evaluation of the calibration process

The accuracy of the calibration is evaluated using the indicator R^2_{adj} (see Fig. 3). All models provide satisfactory fitting results except in the cases of concretes M120SF and H4 (only for the models MS5_DL).

Author's personal copy

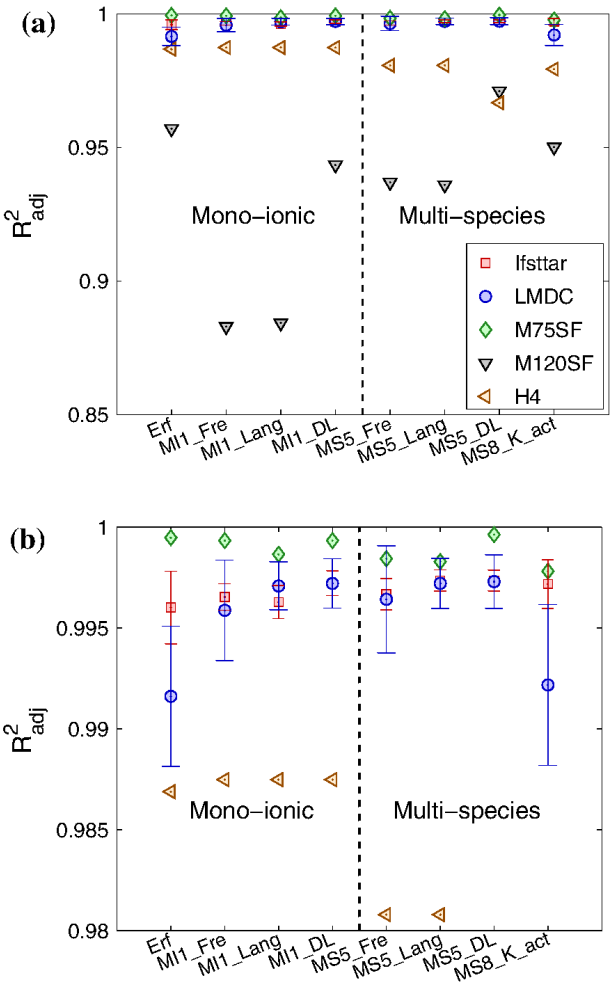


Fig. 3 Comparison on the basis of R^2_{adj} of the calibration results for each studied model. Each *square* and each *circle* represent the mean value for the laboratory results. Single symbols are plotted for concretes M75SF (*diamond*), M120SF (*down pointing triangle*) and H4 (*left pointing triangle*). Each *error bar* represents the standard deviation. Concretes M75SF and M120SF are drawn separately because of the high dispersion of the results. The second figure illustrates a focus for the best results, i.e. R^2_{adj} values between 0.98 and 1

Excluding M120SF and H4, R^2_{adj} values are higher than 0.98 and the dispersion of R^2_{adj} remains limited ($\sigma(R^2_{adj}) < 6.10^{-3}$). For concrete H4, R^2_{adj} values are different depending on the considered model: (i) for the monoionic models (Erf and MI1), they are close to 0.9875, (ii) for the models MS5_Fre, MS5_Lang and MS8_K_act, they are close to 0.98, (iii) for the model MS5_DL, it is equal to 0.967. In this last case, a visual check (using Fig. 4) is needed to ensure the success of the calibration. Models MI1_Lang, MI1_DL provide slightly better fitting results than other models.

Illustrations of fitting results in term of tcc profiles are represented in Fig. 4 for four materials (BO, M75SF, M120SF and H4 representing one laboratory concrete and three in-situ concretes). The calibration process is qualitatively conclusive for all concretes (even the concrete M120SF) since the discrepancy between experimental data and numerical profiles remains limited. The combined use of the statistical indicator R^2_{adj} and the visual check ensures the success of calibration.

4.3 Prediction of total chloride content profiles

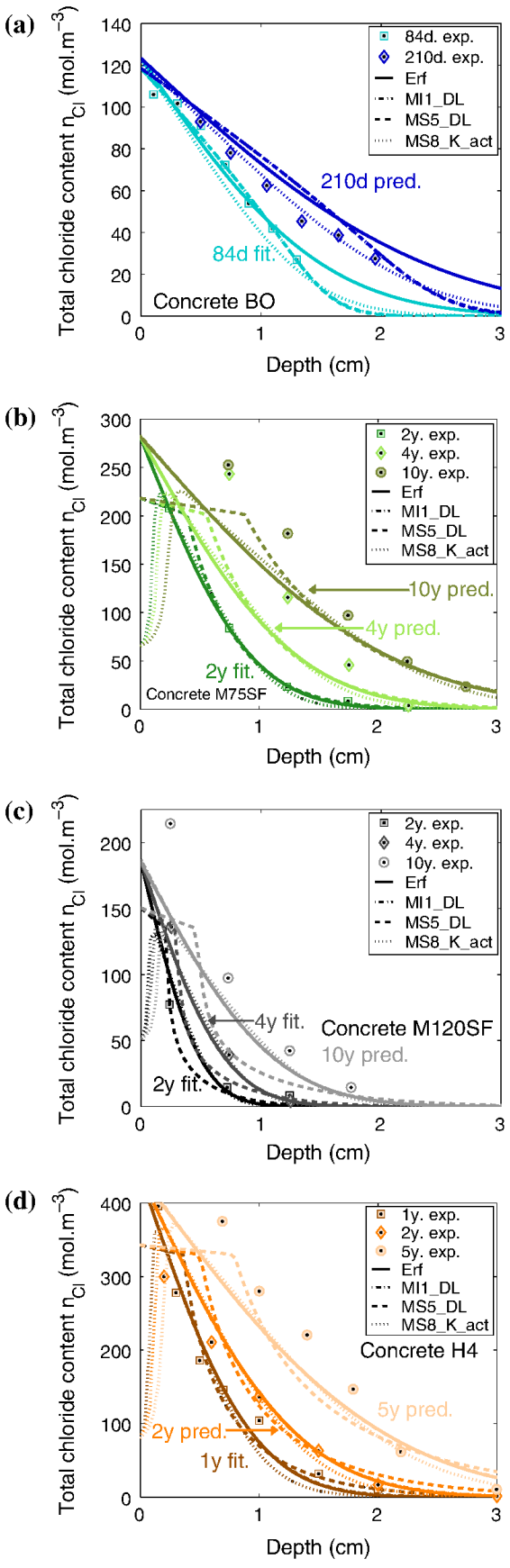
Once the chloride ingress models are calibrated, it is possible to predict at any age tcc and fcc profiles. The statistical indicator R^2_{adj} is again used in order to assess the accuracy of the predicted numerical tcc profiles according to the available experimental data at the different ages specified in Table 5. As expected, R^2_{adj} values (see Fig. 5) are lower than those corresponding to the calibration procedure.

Substantially different results are obtained between concretes immersed in a saline solution (artificial solution or seawater) and concretes located in a tidal zone. Indeed, a large dispersion in the results is observed for concretes M75SF and M120SF ($0.25 < R^2_{adj} < 0.95$). This feature implies that the tcc profiles prediction is not conclusive in that case. There are three possible explanations:

- In case of concrete M120SF, the thickness affected by the wetting and drying cycles (the so-called convection zone) is not negligible. Even if the convection zone is thin, chloride ingress is significantly modified in comparison to the saturated case. From a practical point of view, this problem is overcome by modifying the boundary conditions and increasing the chloride content at the specimen surface [4]. Consequently, chloride ingress models which neglect moisture transport, are no relevant in this case.
- An improved description of the involved dissolution-precipitation reactions is necessary.
- Carbonation has occurred in the first millimeters leading to a lower binding capacity [44] (not considered in the models).

Note that for concrete H4, the predictions of the model MS8_K_act are not satisfactory ($R^2_{adj} \simeq 0.82$).

Author's personal copy



◀**Fig. 4** Fitted and predicted tcc profiles for concretes BO (**a**), M75SF (**b**), M120SF (**c**) and H4 (**d**). For each concrete, the experimental tcc profile corresponding to the first time of exposure is used to fit the CBI parameter(s) and D_{Cl^-}. Then, tcc profiles at various following exposure times are predicted. To make the display clearer, only the models Erf, MI1_DL, MS5_DL and MS8_K_act are plotted

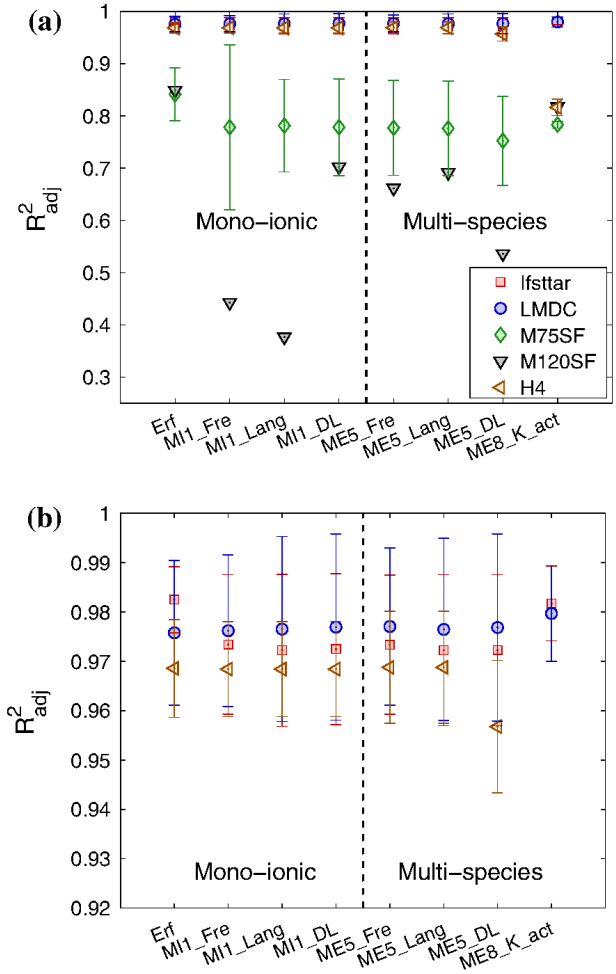


Fig. 5 Comparison results of prediction of tcc profiles at other exposure times than the times used for the fitting for each studied model. Each *square* and each *circle* represent the mean value for the laboratory results (origin from two different references). The *left pointing triangle* corresponds to the concrete H4. Single values are plotted for concretes M75SF (*diamond*) and M120SF (*down pointing triangle*). The *error bar* represents the standard deviation. The second figure focuses on the best results (R^2_{adj} values between 0.92 and 1)

Moreover, in case of model MS5_DL, mean R^2_{adj} value is close to 0.96. A visual check using Fig. 4d is necessary to ensure the success of calibration. By their definition, these two models are not relevant to

Author's personal copy

describe a linear feature. Indeed, considering a linear CBI in case of concrete H4, the model calibration is successful and then, the prediction of chloride ingress is compatible with experimental data. Model MS8_K_act describes a competitive adsorption of ions onto the solid matrix. Model MS5_DL takes into account the pH impact on chloride ion binding: the higher is the pH value, more the hydroxide ions compete the chloride ions for the adsorption on the solid matrix. Thus, the difference in pH between seawater and interstitial solution implies a non linear CBI. As the concrete H4 specimens are immersed in seawater (i.e. pH < 13 and various ions are present), the numerical CBIs calculated by these two models have a non linear shape.

Dealing with concretes immersed in a saline solution and excluding the models MS5_DL and MS8_K_act, R^2_{adj} results are quite similar: mean $R^2_{adj} \simeq 0.975$ and standard deviation around 0.015. For the concretes tested in laboratory condition, the model MS8_K_act provides slightly better prediction: mean $R^2_{adj} \simeq 0.98$ and $\sigma(R^2_{adj}) \simeq 0.010$).

These results are confirmed by checking in Fig. 4 the predicted shape of tcc profiles for concretes BO (210 days), M75SF (4 and 10 years), M120SF (10 years) and H4 (2 and 5 years). The prediction is conclusive for concrete BO, as opposed to M75SF, M120SF and H4. Indeed, in Fig. 4b and c, for the concretes M75SF and M120SF, the studied models underestimate the total chloride content in the vicinity of the specimen surface. This could illustrate the fact that the selected models do not take into account the consequences of wetting and drying cycles on the distribution of chloride ions [45, 46]. In Fig. 4d, in case of the concrete H4, the prediction of the tcc at 2 and 5 years seems qualitatively in agreement with the experimental data, excluding the models MS5_DL and MS8_K_act. As previously detailed in this section, these two last models cannot describe the linear shape of the CBI and thus, the difference between experimental data and numerical predictions for the first millimeters of material from the specimen surface is important.

4.4 Prediction of free chloride concentration profiles

The prediction of fcc profiles is as necessary as that of tcc profiles since no clear trend indicates if the chloride threshold amount initiating the corrosion must be expressed using total chloride content or free chloride concentration. Only fcc profiles of laboratory materials (M25, BO and M30FA) are compared here to simulations (see Table 5).

The indicator R^2_{adj} related to the prediction of fcc profiles is shown in Fig. 6a. Results for concrete M25 are not satisfactory since $R^2_{adj} < 0.95$ and the dispersion is high. This could be explained by the characteristics of concrete M25 which has a so low durability ($w/c = 0.84$) that it is difficult to reach enough stability during the placing of the fresh material. Thus, the homogeneity in term of microstructure properties is low,

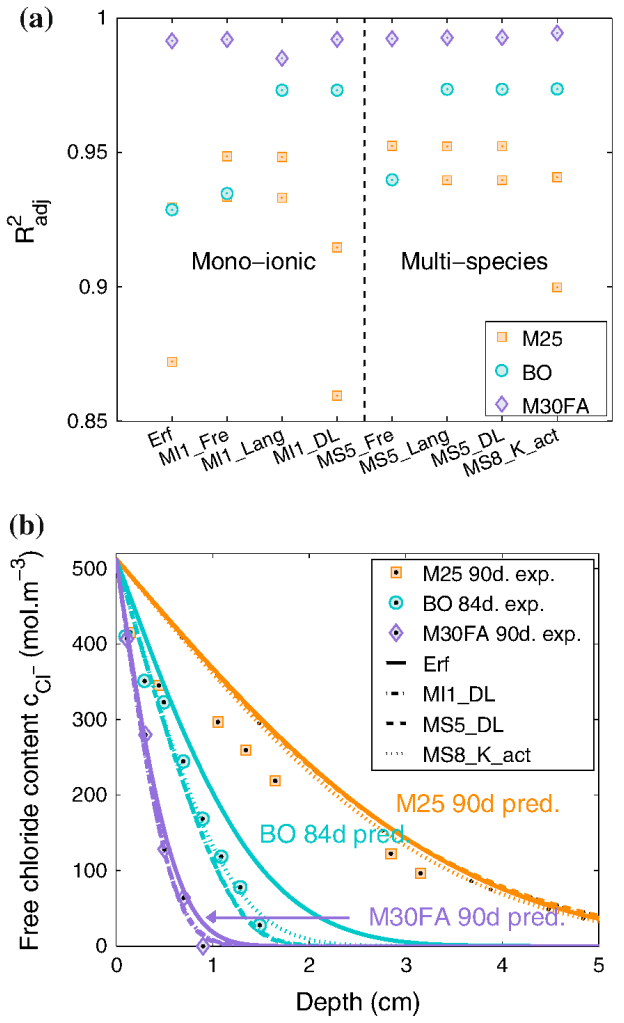
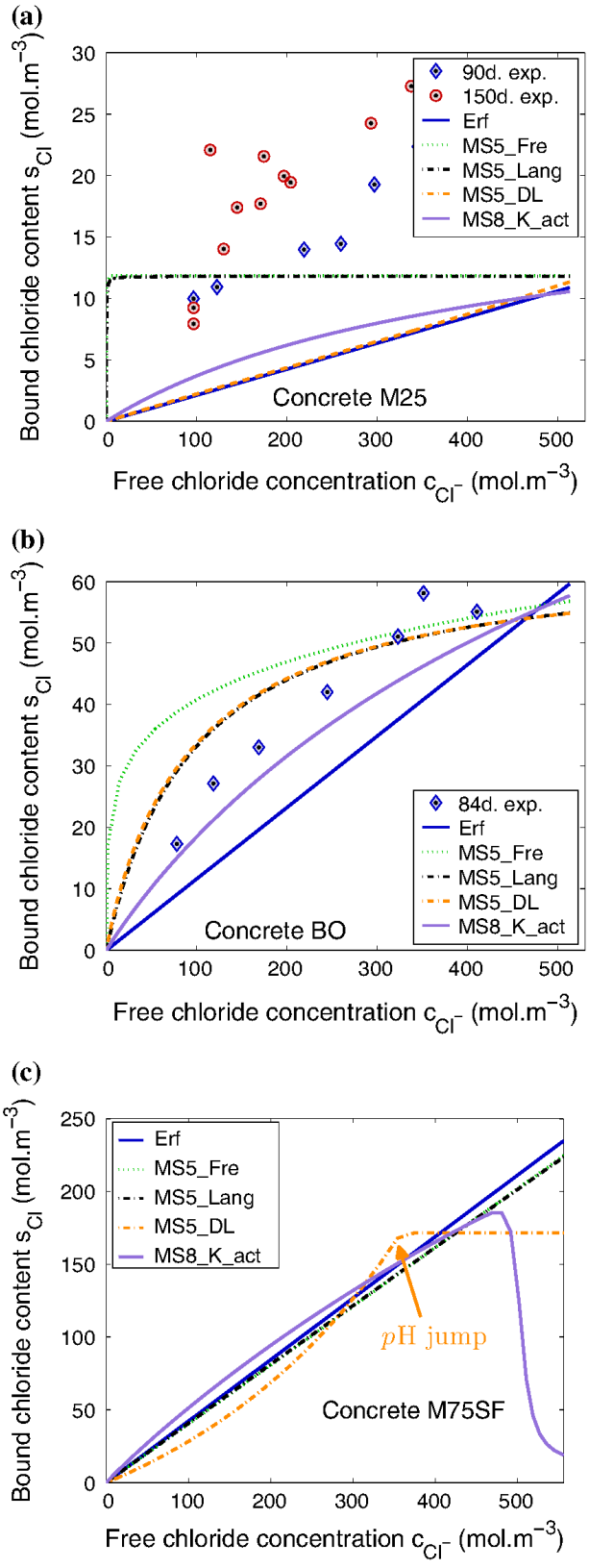


Fig. 6 **a** Comparison results of predicting fcc profiles using R^2_{adj}. *Squares*, *circles* and *diamonds* represent the concretes M25, BO and M30FA, respectively. **b** Predicted fcc profiles for concretes M25, BO and M30FA using fitted values for D_{Cl^-} and parameters of CBIs presented in Table 6

Author's personal copy



◀**Fig. 7** Calculated chloride binding isotherms for all studied models **a** concrete M25, **b** concrete BO, **c** concrete M75SF. For concretes M25 and BO, simulated CBIs using the MI1_Fre, MI1_Lang and MI1_DL models are similar to that assessed using the MS5_Fre, MS5_Lang and MS5_DL models, respectively. For concrete M75SF, CBIs which are not illustrated are between MS5_Lang and MS5_Fre CBIs

e.g. between the specimen used for the calibration at a given time and the one for the determination of a fcc profile at another time. On the contrary, the prediction for concrete M30FA is satisfactory for all types of model ($R^2_{adj} > 0.985$). For concrete BO, the predictions obtained with models MI1_Lang, MI1_DL, MS5_Lang, MS5_DL and MS8_K_act are satisfactory ($R^2_{adj} \simeq 0.974$) whereas those obtained with other models are lower ($R^2_{adj} < 0.94$) but remain of good quality.

Comparisons between experimental data and predictions performed for concretes M25, BO and M30FA by the above models are provided in Fig. 6b. The previous observations about the prediction performances in term of R^2_{adj} are confirmed. No model predicts with enough accuracy fcc profiles for concrete M25. Note that model Erf provides a faster kinetics of chloride ingress than other models and experimental profiles (see concrete BO in particular). Qualitatively, it is confirmed that predictions performed with a non linear CBI description are closer to the reality.

4.5 Shapes of the numerical chloride binding isotherms

Different examples of numerical CBIs (concretes M25, BO and M75SF) are illustrated in Fig. 7. These isotherms are plotted combining predicted tcc and fcc values at any depth and at a given age.

Available experimental data are also reported in Fig. 7 for concretes M25 (90 and 150 days) and BO (90 days). They are obtained by the so-called *profile method* which requires both tcc and fcc data at the same age [30]. The discrepancy observed between numerical CBIs and experimental data has two origins: the error on the free chloride concentration (x-axis) and the error on the total chloride concentration (y-axis).

Dealing with concrete M25 (see Fig. 7a), none of the proposed descriptions is actually conclusive since a large discrepancy exists between experimental data and numerical CBIs. An explanation has been already pointed out in Sect. 4.4 regarding the high level of heterogeneity of this peculiar concrete which is

Author's personal copy

reflected in experimental profiles, and thus in experimental CBI (see Fig. 7a). The studied models are more or less too sensitive to the dispersion of these profiles: two-parameter CBI models (with a higher degree of freedom than the one-parameter CBI models) are closer to the experimental data. Three shapes of numerical CBI are observed. Whatever is the transport description (mono-ionic diffusion or multi-ionic diffusion), the *Freundlich* and *Langmuir* isotherms tend towards a constant function whereas the DL description is almost linear. Only the competitive adsorption description seems to present a relatively realistic shape.

Considering Fig. 7b, numerical CBIs for the concrete BO present common shape. Again, no influence of the description of ion transport is observed. Comparison between numerical results and experimental data reveals that all descriptions are acceptable: the *Freundlich*, *Langmuir* and DL isotherms seem to overestimate the binding (except at a very high fcc), unlike of the linear and competitive adsorption descriptions.

For concrete M75SF (see Fig. 7c), no experimental data are available. Nevertheless, interesting elements can be pointed out about the shapes of numerical CBIs. Considering the *Freundlich* and *Langmuir* isotherms, the shape of the CBIs looked like to a linear function. This confirms the observations made in Sect. 4.1 of the non-converging calibration in these cases.

Dealing with models MS5_DL and MS8_K_act, when the bound chloride content (bcc) is ploted as a function of fcc, it involves a projection since the bcc also depends on the free concentration of hydroxide ions (MS5_DL) as well as of all other ions (MS8_K_act). The calculated CBI is a simple path on the hyperplane. Consequently, Fig. 7 only represents a projection of s_{Cl} as a function of c_{Cl^-} for model MS8_K_act.

In case of the DL isotherm, a maximal amount of bound chloride is reached at high fcc. A numerical error explains this peculiar shape. It is related to the concentration c_{OH^-} which is fixed using the electroneutrality (see Sect. 3.1). Indeed, respecting the concentration of chloride and alkaline ions, pH is calculated equal to 1.2 for the seawater boundary condition (see Fig. 8). The pH jump (13 $\rightarrow$ 1.2) coincides with the apparition of the plateau in Fig. 7c. At acidic pH, mainly chloride ions are adsorbed (bound hydrogen content can be neglected) and the

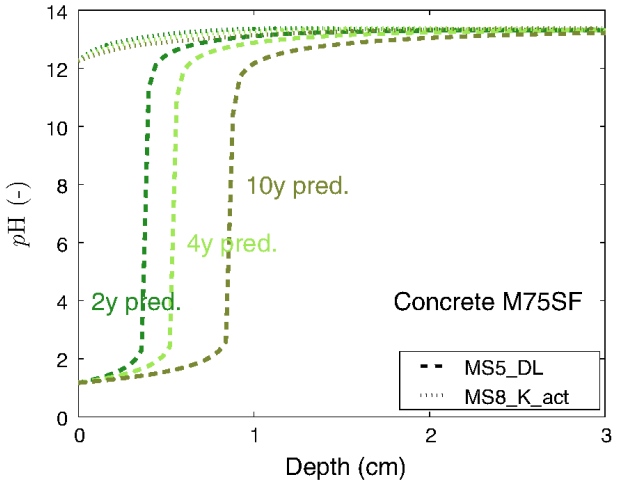


Fig. 8 Calculated pH profiles for concrete M75SF

maximal bcc is thus reached. On the contrary, at a pH close to the initial value (pH $\simeq$ 13), a competitive adsorption (Cl^-/OH^-) onto the solid matrix occurs.

The CBI assessed using model MS8_K_act is also unusual. A classical shape of CBI is observed except at high fcc since the amount of bound chloride ions falls drastically illustrating a severe competitive adsorption between ions (sulfate ions tend to be bound instead of chloride ions). On the contrary of the DL description, hydroxide ions do not influence the shape of CBI. Indeed, adding the buffer role of CH in the model MS8_K_act, the above-mentioned artifact regarding the calculation of pH and its consequences on the shape of CBI remain limited. For the seawater boundary condition, pH value is calculated equal to 12. Thus, whatever the depth and the exposure time, pH value are included between 12 and the initial value (13-13.5). This observation can open up new interesting horizons for research. Indeed, it is commonly assumed that in case of cementitious materials placed in-situ in a tidal zone, the particular shape of tcc profiles as a bell curve is related to the wetting-drying phenomena. The assumed competitive adsorption on solid matrix could also explain this peculiar shape of tcc profiles.

5 Conclusion

A comprehensive benchmark of chloride ingress models into saturated cementitious materials have been performed. For this purpose, a database of nine concretes and mortars, including laboratory and in-situ

Author's personal copy

data have been used. The adopted calibration process is based on inverse analysis of total chloride content profiles using different models. The success of the calibration has been validated using the indicator R^2_{adj} and a visual check of numerical tcc profiles. Finally, predictions of tcc and fcc profiles have been provided. The same process of validation has been performed to evaluate the discrepancy between numerical predictions and experimental data.

The following conclusions have been drawn from the above benchmark:

- The selected models provide satisfactory predictions only in the case of concretes fully immersed in a saline solution. In case of materials in tidal zone, improvements of the models is needed to account for the effects of wetting-drying cycles on chloride ingress and/or dissolution-precipitation phenomena of hydration products, and carbonation.
- The benchmark indicates that all levels of modeling provide reliable predictions in case of fully immersed concrete specimens. If a higher precision is researched, distinctions can be proposed according to the objective: for tcc predictions, model MS8_K_act is recommended (only for a full immersion in an alkaline solution) whereas for fcc predictions, the models MS5_Fre or MS5_Lang are more relevant.
- Considering the description adapted from Kari et al. [16] of a competitive adsorption onto the solid matrix, induced an unexpected conclusion: in case of cementitious materials in tidal zone, the particular shape of the tcc profiles, commonly explained by the effect of wetting-drying cycles, could result from the competitive ion binding as well. Calculations seem to indicate that sulfate ions compete with chloride ions in the adsorption onto the solid matrix.

This study has investigated different levels of refinement for chloride ingress models within saturated concretes. Thanks to these conclusions, the selected models can be implemented in a reliability framework. This work could help for a more comprehensive sensitivity analysis related to input data.

Description of ion adsorption onto C-S-H [16]

Table 7 resumes the considered equations describing the competitive adsorption onto solid matrix. The authors add the hypothesis that the capacity of solid matrix to adsorb is constant for all ions. Constants of adsorption reaction are assumed to be equal to those of adsorption reactions onto C-S-H. Such hypothesis is equally used by some authors of the literature [47, 16]. Thus, analytical relationships (see Eq. 13) between the content of bound ions and the free concentration of ions can be written. First, let us note the denominator D and the vector $\mathbf{C}$ as:

$$D = 1 + K_{OH}c_{OH^-} + (K_{Ca} + K_{CaSO_4}c_{SO_4^{2-}} + K_{CaCl}c_{Cl^-})\frac{c_{Ca^{2+}}}{c_{H^+}} + \frac{K_{Na}c_{Na^+} + K_K c_{K^+}}{c_{H^+}} + K_{Cl}c_{Cl^-} \quad (11)$$

$$\mathbf{C} = \left(c_{Cl^-}\, c_{OH^-}\, c_{SO_4^{2-}}\, c_{Na^+}\, c_{K^+}\, c_{Ca^{2+}}\right) \quad (12)$$

Analytical relationships are then:

Table 7 The equilibrium constants K for physical adsorption onto C-S-H [16]

Reaction equations	K
$\equiv SiOH + OH^- \Leftrightarrow \equiv SiO^- + H_2O$	$K_{OH} = 10^{-12.70}$
$\equiv SiOH + Ca^{2+} \Leftrightarrow \equiv SiOCa^+ + H^+$	$K_{Ca} = 10^{-9.40}$
$\equiv SiOH + Ca^{2+} + Cl^- \Leftrightarrow \equiv SiOCaCl + H^+$	$K_{Ca} = 10^{-6.00}$
$\equiv SiOH + Ca^{2+} + SO_4^{2-} \Leftrightarrow \equiv SiOCaSO_4^- + H^+$	$K_{CaSO_4} = 10^{-8.90}$
$\equiv SiOH + Na^+ \Leftrightarrow \equiv SiONa + H^+$	$K_{Na} = 10^{-13.64}$
$\equiv SiOH + K^+ \Leftrightarrow \equiv SiOK + H^+$	$K_K = 10^{-13.64}$
$\equiv SiOH + Cl^- \Leftrightarrow \equiv SiOHCl^-$	$K_{Cl} = 10^{-0.35}$

Author's personal copy

$$\begin{cases} s_{\mathrm{OH}} = f_{\mathrm{Kari}}^{\mathrm{OH}}(\mathbf{C}) = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{\mathrm{K_{OH}} c_{\mathrm{OH^-}}}{D} \\ s_{\mathrm{Cl}} = f_{\mathrm{Kari}}^{\mathrm{Cl}}(\mathbf{C}) = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{(\mathrm{K_{CaCl}} \dfrac{c_{\mathrm{Ca^{2+}}}}{c_{\mathrm{H^+}}} + \mathrm{K_{Cl}}) c_{\mathrm{Cl^-}}}{D} \\ s_{\mathrm{Ca}} = f_{\mathrm{Kari}}^{\mathrm{Ca}}(\mathbf{C}) \\ \quad = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{(\mathrm{K_{Ca}} + \mathrm{K_{CaSO_4}} c_{\mathrm{SO_4^{2-}}} + \mathrm{K_{CaCl}} c_{\mathrm{Cl^-}}) c_{\mathrm{Ca^{2+}}}}{D c_{\mathrm{H^+}}} \\ s_{\mathrm{SO_4}} = f_{\mathrm{Kari}}^{\mathrm{SO_4}}(\mathbf{C}) = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{\mathrm{K_{CaSO_4}} c_{\mathrm{SO_4^{2-}}} c_{\mathrm{Ca^{2+}}}}{D c_{\mathrm{H^+}}} \\ s_{\mathrm{Na}} = f_{\mathrm{Kari}}^{\mathrm{Na}}(\mathbf{C}) = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{\mathrm{K_{Na}} c_{\mathrm{Na^+}}}{D c_{\mathrm{H^+}}} \\ s_{\mathrm{K}} = f_{\mathrm{Kari}}^{\mathrm{K}}(\mathbf{C}) = C_{\mathrm{ads}} \dfrac{\mathrm{K_K} c_{\mathrm{K^+}}}{D c_{\mathrm{H^+}}} \end{cases} \tag{13}$$

where the parameter C_{ads} has to be calibrated.

References

1. EN 206–1 Concrete part 1: specification, performance, production and conformity. CEN (2000)
2. EN 1992-1-1 Eurocode 2: design of concrete structures—Part 1–1: general rules and rules for buildings (2004)
3. Alexander M, Ballim Y, Stanish K (2008) A framework for use of durability indexes in performance-based design and specifications for reinforced concrete structures. Mater Struct 41(5):921–936. doi:10.1617/s11527-007-9295-0
4. Baroghel-Bouny V (2007) Concrete design for a given structure service life-durability management with regards to reinforcement corrosion and alkali-silica reaction. State-of-the-art and guide for the implementation of a predictive performance approach based upon durability indicators. Scientific and Technical Documents of AFGC (AFGC, Paris, issue in French: 2004 & issue in English: 2007)
5. Bickley J, Hooton RD, Hover KC (2006) Preparation of a performance-based specification for cast-in-place concrete. Technical report, RMC Research Foundation
6. Khitab A (2005) Modelling of ionic transfers in saturated porous media: application to the penetration of chlorides into cementitious materials. Ph.D. thesis, INSA Toulouse **(in French)**
7. Tang L (2005) Guidelines for practical use of methods for testing the resistance of concrete to chloride ingress. EU-Project CHLORTEST (EU funded research Project under 5FP GROWTH programme), SP Swedish National, Testing and Research Institute, Boras, p 271
8. Martín-Pérez B, Zibara H, Hooton R, Thomas M (2000) A study of the effect of chloride binding on service life predictions. Cem Concr Res 30(8):1215–1223. doi:10.1016/S0008-8846(00)00339-2
9. Nguyen TQ, Baroghel-Bouny V, Dangla P (2006) Prediction of chloride ingress into saturated concrete on the basis of a multi-species model by numerical calculations. Comput Concr 3:401–422
10. Justnes H (1998) A review of chloride binding in cementitious systems. Nord Concr Res Publ 21:48–63
11. Ramachandran V (1971) Possible states of chloride in the hydration of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride. Mater Struct 4(1):3–12. doi:10.1007/BF02473926
12. Arya C, Buenfeld N, Newman J (1990) Factors influencing chloride-binding in concrete. Cem Concr Res 20(2):291–300. doi:10.1016/0008-8846(90)90083-A
13. Suryavanshi A, Scantlebury J, Lyon S (1996) Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate. Cem Concr Res 26(5):717–727. doi:10.1016/S0008-8846(96)85009-5
14. Tang L, Nilsson LO (1993) Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars. Cem Concr Res 23(2):247–253. doi:10.1016/0008-8846(93)90089-R
15. Tritthart J (1989) Chloride binding in cement II. the influence of the hydroxide concentration in the pore solution of hardened cement paste on chloride binding. Cem Concr Res 19(5):683–691. doi:10.1016/0008-8846(89)90039-2
16. Kari O, Elakneswaran Y, Nawa T, Puttonen J (2013) A model for a long-term diffusion of multispecies in concrete based on ion-cement-hydrate interaction. J Mater Sci 48(12):4243–4259. doi:10.1007/s10853-013-7239-3
17. Balonis M, Lothenbach B, Le Saout G, Glasser FP (2010) Impact of chloride on the mineralogy of hydrated portland cement systems. Cem Concr Res 40(7):1009–1022. doi:10.1016/j.cemconres.2010.03.002. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461000058X
18. Johannesson B, Yamada K, Nilsson LO, Hosokawa Y (2007) Multi-species ionic diffusion in concrete with account to interaction between ions in the pore solution and the cement hydrates. Mater Struct 40(7):651–665. doi:10.1617/s11527-006-9176-y
19. Paz-García JM, Johannesson B, Ottosen LM, Ribeiro AB, Rodríguez-Maroto JM (2013) Computing multi-species chemical equilibrium with an algorithm based on the reaction extents. Comput Chem Eng 58: 135–143. doi: 10.1016/j.compchemeng.2013.06.013. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S009813541300207X
20. Engelund S, Edvardsen C, Mohr L (2000) General guidelines for durability design and redesign. Report R15, EU-Brite EuRam III Project BE95-1347 DuraCrete. Probabilistic performance based durability design of concrete structures
21. Tang L (2008) Engineering expression of the ClinConc model for prediction of free and total chloride ingress in submerged marine concrete. Cem Concr Res 38(89):1092–1097. doi:10.1016/j.cemconres.2008.03.008. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884608000720
22. Truc O, Ollivier JP, Nilsson LO (2000) Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test MsDiff code. Cem Concr Res 30(10):1581–1592. doi:10.1016/S0008-8846(00)00305-7
23. Marchand J, Samson E, Maltais Y, Lee R, Sahu S (2002) Predicting the performance of concrete structures exposed to chemically aggressive environment—field validation. Mater Struct 35(10):623–631. doi:10.1007/BF02480355
24. Samson E, Marchand J, Beaudoin J (1999) Describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using the

Author's personal copy

homogenization technique. Cem Concr Res 29(8):1341–1345. doi:10.1016/S0008-8846(99)00101-5
25. Yuan Q, Shi C, De Schutter G, Audenaert K, Deng D (2009) Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment a review. Constr Build Mater 23(1):1–13. doi:10.1016/j.conbuildmat.2008.02.004. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006180800055X
26. Aramata A, Bockris J, White R, Conway B (1997) Modern aspects of electrochemistry. Plenum Press, New York
27. Zhang T, Gjorv OE (1995) Effect of ionic interaction in migration testing of chloride diffusivity in concrete. Cem Concr Res 25(7):1535–1542. doi:10.1016/0008-8846(95)00147-5
28. Wang H, Gillott J (1991) Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. Cem Concr Res 21(4):647–654. doi:10.1016/0008-8846(91)90115-X
29. Baroghel-Bouny V, Thiéry M, Wang X (2013) Performance-based assessment of durability and prediction of RC structure service life: transport properties as input data for physical models. Mater Struct 47:1–23. doi:10.1617/s11527-013-0144-z
30. Baroghel-Bouny V, Wang X, Thiéry M, Saillio M, Barberon F (2012) Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by analytical model or numerical inverse analysis. Cem Concr Res 42(9):1207–1224. doi:10.1016/j.cemconres.2012.05.008. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612001251
31. Nelder JA, Mead R (1965) A simplex method for function minimization. Comput J 7(4):308–313. doi:10.1093/comjnl/7.4.308
32. Nguyen TS (2006) Influence of the nature of the binder and the temperature on the transport of chlorides in cementitious materials. Ph.D. thesis, INSA Toulouse **(in French)**
33. Baroghel-Bouny V (1994) Characterization of cement pastes and concretes-methods, analysis, interpretations. Ph.D. thesis, ENPC LCPC Publications, Paris **(in French)**
34. Codina M, Caudit Coumes C, Le Bescop P, Verdier J, Ollivier J (2008) Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements. Cem Concr Res 38(4):437–448. doi:10.1016/j.cemconres.2007.12.002. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607003092
35. Tang L, Andersen A (2000) Chloride ingress data from five years fild exposure in a Swedish marine environment. In C. Andrade, & J. Kropp (Eds.), Second International RILEM Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress into Concrete. RILEM Publications SARL, pp 105–119
36. De Larrard F, Baroghel-Bouny V (2000) Ageing of concrete in natural environments: an experiment for the 21st century. I : general considerations and initial mechanical properties of tested concrete, vol 225. Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées **(in French)**
37. Nilsson LO, Sandberg P, Poulsen E, Tang L, Andersen A, Frederiksen JM (1997) Hetek, A system for estimation of chloride ingress into concrete. Theoritical background. Report No. 83. The Danish Road Directorate. Copenhagen
38. Chaussadent T, Arliguie G (1999) AFREM test procedures concerning chlorides in concrete: extraction and titration methods. Mater Struct 32(3):230–234. doi:10.1007/BF02481520
39. XP P18–462:2012 : Testing hardened concrete—chloride ions migration accelerated test in non-steady-state conditions—determining the apparent chloride ions diffusion coefficient (2012)
40. XP P18–461:2012 : Testing hardened concrete—chloride ions migration accelerated test in steady-state conditions—determining the effective chloride ions diffusion coefficient (2012)
41. Truc O, Ollivier J, Carcassè s M (2000) A new way for determining the chloride diffusion coefficient in concrete from steady state migration test. Cem Concr Res 30(2):217–226. doi:10.1016/S0008-8846(99)00232-X
42. Baroghel-Bouny V, Kinomura K, Thiéry M, Moscardelli S (2011) Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials. Cem Concr Compos 33(8):832–847. doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.04.007. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946511000801
43. Saillio M (2012) Physical and chemical binding in non-carbonated and carbonated cement materials. Influence on the ion transport. Ph.D. thesis, Université Paris-Est-Marne-la-Vallée **(in French)**
44. Saillio M, Baroghel-Bouny V, Barberon F (2014) Chloride binding in sound and carbonated cementitious materials with various types of binder. Constr Build Mater 68(0):82–91. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.05.049. http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814005339
45. Francy O (1998) Modelling of chloride ions ingress in partially water saturated mortars. Ph.D. thesis, Paul Sabatier University, Toulouse **(in French)**
46. Nielsen EP, Geiker MR (2003) Chloride diffusion in partially saturated cementitious material. Cem Concr Res 33(1):133–138. doi:10.1016/S0008-8846(02)00939-0
47. Henocq P (2005) Modeling of the ion interactions to the surface of the calcium silicate hydrate. Ph.D. thesis, Cergy-Pontoise University **(in French)**

Annexe B

Article *Construction and Building Materials* : "Sensitivity analysis of chloride ingress models : Case of concretes immersed in seawater"

Cette première annexe reprend l'article intitulé "Sensitivity analysis of chloride ingress models : Case of concretes immersed in seawater", publié dans la revue *Construction and Building Materials*, volume 49, issue 11, pages 4497-4516.

Construction and Building Materials 136 (2017) 44–56

Contents lists available at ScienceDirect

Construction and Building Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/conbuildmat

Sensitivity analysis of chloride ingress models: Case of concretes immersed in seawater

Sylvain Pradelle [a,b,*], Mickaël Thiéry [a,c], Véronique Baroghel-Bouny [a]

[a] Université Paris-Est, IFSTTAR, MAST/FM²D, 14-20 Boulevard Newton, Cité Descartes, Champs sur Marne, F-77447 Marne-La-Vallée Cédex 2, France
[b] Ministry of Ecology, Sustainable Development and Energy, MEEM/CGDD/DRI/AST3, F-92055 La Défense Cédex, France
[c] Ministry of Ecology, Sustainable Development and Energy, MEEM/DGALN/DHUP/QC2, F-92055 La Défense Cédex, France

HIGHLIGHTS

- A reliability sensitivity analysis of chloride ingress models is performed.
- A framework is proposed to calculate a reliability service life for RC structures.
- The concrete cover thickness and the critical chloride content play a crucial role.
- To a lesser extent, the effective chloride diffusion coefficient is influential.
- The *Freundlich* description of chloride binding is difficult to use.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 5 June 2016
Received in revised form 5 January 2017
Accepted 6 January 2017

Keywords:
Chloride
Concrete
Durability
Modeling
Reliability
Sensitivity analysis

ABSTRACT

Reinforced concrete structures exposed to a marine environment deteriorate as a result of chloride-induced corrosion of the steel rebars. A wide variety of models to predict chloride ingress in water-saturated concretes have already been developed to understand and predict the underlying transport processes. The majority of these models focus on the initiation period of chloride-induced corrosion in order to predict the service life of reinforced concrete structures. They require information on the concrete properties, the concrete cover thickness, the definition of corrosion initiation, etc. These models combine well-known mechanisms, *i.e.* diffusion of relevant ions, electrical interactions between ions, and interactions between these ions and the solid matrix. As the mechanisms to consider are well identified, the objective here is to perform a probabilistic analysis of some common models. A general framework is proposed to calculate a reliability service life for reinforced concrete structures under chloride attack in case of continuous immersion in seawater. Then a sensitivity analysis is performed in terms of the most relevant mechanisms and influencing input data. The results point out the crucial role of the concrete cover thickness, the critical chloride content and, to a lesser extent, the effective chloride diffusion coefficient. The difficulty to use the *Freundlich* isotherm for chloride binding is highlighted; it seems to be due to the non-linearity of the description which is still difficult to control.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, designers of reinforced concrete (RC) structures have to deal with service life issues related to degradations resulting from mechanical, chemical and environmental actions, as well as more general sustainability issues (reduction of the carbon footprint, limitation of the depletion of natural resources, etc.). To achieve this multi-criteria objective, the common approach [1,2] is based on requirements about mix-design parameters, thickness of concrete cover, etc., and thus does not provide an adequate guide for designers to develop innovative, environment-friendly and sustainable solutions. Considering environmental attacks, more flexible approaches based on performances to be achieved in terms of durability indicators (DIs) have been developed [3–5]. The authors consider predictive durability models consistent with these approaches, *i.e.* they use DIs as input data and they have a clear physical and chemical basis.

This present study deals in particular with the issue of chloride-induced corrosion [6] of the embedded steel rebars. This degradation mechanism can lead to a shortening of Service Life (SL) of RC

* Corresponding author at: Ministry of Ecology, Sustainable Development and Energy, MEEM/CGDD/DRI/AST3, F-92055 La Défense Cédex, France.
E-mail address: sylvain.pradelle@developpement-durable.gouv.fr (S. Pradelle).

http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.019
0950-0618/© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

structures (exposed to seawater or deicing salts). The simplest and most conservative approach to determine the SL of RC structures is to consider only the initiation period of steel corrosion. For this purpose, predictive models [7–14] take account of microstructure, transport (gas, water, ions) and chemical properties of concrete.

In this paper, only fully water-saturated concretes are considered, *i.e.* chloride ingress is limited to a coupled diffusion-binding process. This situation represents a theoretical case since major problems of chloride-induced corrosion are observed for RC structures subjected to wetting–drying cycles (tidal zone). Nevertheless, the assumption of chloride transport through fully water-saturated materials has shown its relevance in many cases (at least for high performance concretes). Furthermore, this approach has the advantage of simplicity given the limited number of involved input data.

To increase the relevance of the prediction for practice, durability models can be coupled with reliability tools [15–23]. In this way, they can integrate the uncertainties of measurements [24], the variability of cementitious materials properties and quality of execution (*e.g.* concrete cover thickness). The present study is carried out with this framework in mind.

The main objective of this paper is to perform a sensitivity analysis of predictive tools in terms of the most relevant mechanisms and influencing input data (choices of correlation, mean value and variability). This could help to define an effective strategy for the assessment of input data for durability models.

The paper is structured as follows. Firstly, chloride ingress models are presented. Different levels of refinement are proposed: diffusion of chloride ions only or multi-diffusion of major ions present in seawater and pore water, adsorption phenomena of ions on the solid matrix, buffering role of portlandite ($Ca(OH)_2$), etc. Four chloride ingress models are selected based on their simplicity and their acceptable computation time even if coupled with a probabilistic approach. Secondly, reliability approaches are introduced and the different tools used for sensitivity analysis are described in detail. Thereafter, a large range of cementitious materials are studied and the statistical distribution for each input data is presented. A methodology for a probabilistic SL prediction of RC structures immersed in seawater is provided. A comparative study of these four chloride ingress models is performed. Sensitivity analysis is then carried out, and the impacts of the mean and the standard deviation for each input data, as well as the correlation coefficients, are quantified.

2. Service life prediction models

2.1. From chloride ingress models...

This paper focuses on one-dimensional and engineering-friendly models predicting chloride ingress within water-saturated cementitious materials. Four mathematical models have been chosen from those already discussed in a previous paper [25]: Erf, MI1_Fre (Mono-ionic model + *Freundlich* isotherm), MS5_Fre (Multispecies model involving 5 ions + *Freundlich* isotherm) and MS8_K_act (Multispecies model involving 8 ions + *Kari* isotherms + equilibrium of the precipitation-dissolution reaction of Ca $(OH)_2$). Thanks to models which mostly use intrinsic input data and to their general level of refinement, chloride ingress can be predicted for any type of cementitious material, from the ordinary to the high performance material, with or without supplementary cementitious materials (SCMs) [12,26–28]. Table 1 provides an overview of the key features of each model.

At the most eight dissolved salts in seawater ions are considered: chloride (Cl^-), sodium (Na^+), potassium (K^+), calcium (Ca^{2+}), magnesium (Mg^{2+}), sulfate (SO_4^{2-}), hydroxyl (OH^-) and hydrogen (H^+). These ions represent correspond to the principal ionic species present in seawater and, as well as in the concrete interstitial solution.

These four models differ in terms of description of transport: two of them consider only one single ion, *i.e.* chlorides (Erf and MI1_Fre), whereas the other two are multi-species (MS5_Fre and MS8_K_act). Single ion models are based on the assumption that chloride ingress is only controlled by diffusion (Fick's law) while multi-species models consider the diffusion of all considered ionic species as well as the electrical interactions between them. The simplified Nernst–Planck equation can model this coupled movement of ions:

$$J_i = -D_i\left[\frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{c_i z_i F}{RT}\frac{\partial \psi}{\partial x}\right] \quad (1)$$

where J_i, D_i, c_i and z_i are the molar flux (mol/m^2/s), the effective diffusion coefficient (m^2/s), the concentration (mol/m^3), the valence number (−) associated with each ion i, respectively. ψ is the local electrical potential (V) which arises in order to maintain electroneutrality in the pore solution. F is the Faraday constant (9.649×10^{-4} - C/mol), R the ideal gas constant (8.314 J/mol/K), T the absolute temperature (K), and x the depth (m). In order to apply the Nernst–Planck equation, for all ions the effective diffusion coefficients are assumed to be proportional to each other [27,28]:

$$\frac{D_i}{D_i^0} = \frac{D_{Cl^-}}{D_{Cl^-}^0} = \phi\tau \quad (2)$$

where τ and ϕ are the tortuosity (−) and the porosity (−) of the cementitious materials, respectively. D_i^0 is the intrinsic diffusion coefficient in water related to ion i. Using Eq. (2), all the effective diffusion coefficients can be assessed from the knowledge of D_{Cl^-}.

The binding of ions onto the solid cementitious matrix is considered. This phenomenon is taken at equilibrium [14,29], thus all the relations are based on an explicit physically-based formula between free and bound ions. The adopted description relies on previously proposed theories of physical adsorption onto solid surfaces (mainly onto calcium silicate hydrates *C-S-H*). Three levels of refinement are developed (see Table 1): a linear function (model Erf), the *Freundlich* isotherm (MI1_Fre and MS5_Fre) and a

Table 1
Overview of studied physico-chemical models. s_{Cl} and c_{Cl^-} are the bound content and the free concentration of chloride ions.

Models	Species								Chloride binding isotherms	Buffer role of $Ca(OH)_2$
	Cl^-	Na^+	K^+	OH^-	H^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}		
Erf	✓								Linear[a]: $s_{Cl} = Kc_{Cl^-}$	
MI1_Fre	✓								*Freundlich*[b]: $s_{Cl} = \mu c_{Cl^-}^{\gamma}$	
MS5_Fre	✓	✓	✓	✓	✓				*Freundlich*[b]: $s_{Cl} = \mu c_{Cl^-}^{\gamma}$	
MS8_K_act	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	*Kari*[c]	✓

[a] The linear isotherm is a one-parameter function (K).
[b] The *Freundlich* isotherm is a two parameter isotherm (μ and γ).
[c] More details available in Appendix A and in Kari et al. [10]. Only one parameter C_{ads} has to be assessed.

competitive multi-species adsorption named *Kari* model (MS8_K_act), described in more detail in Appendix A and in Kari et al. [10]. These CBIs implicitly consider chemical binding (see methods of assessment in Section 4). Indeed, as their parameters are generally determined using inverse analysis of measured chloride profiles (total content and free concentration of ions Cl^-), the authors consider that both chemical and physical binding are reflected in the fitted parameters. The chosen formulas are not able to take account for aging and/or kinetic effects. Firstly, the authors are indeed not convinced that the descriptions of aging and kinetic effects available in the literature are enough consolidated. Since those descriptions are mostly empirical, their introduction in the present approach would have led to inconsistencies with physically-based relationships which are preferred. Secondly, the determination of the statistical distribution for the parameters representing these phenomena would have been difficult. Nevertheless, it is reasonable to consider that the variability which is introduced for the binding parameters encompasses those aging and/or kinetics phenomena.

The *p*H-buffering role of portlandite $Ca(OH)_2$ is only introduced in case of the model MS8_K_act, assuming that the content of $Ca(OH)_2$ is high enough to ensure its equilibrium with the pore solution anytime and anywhere. It leads to the following relationship:

$$Ca(OH)_2 \Longleftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^- \qquad K_p = c_{Ca^{2+}} c_{OH^-}^2 \tag{3}$$

where $c_{Ca^{2+}}$ and c_{OH^-} are the free concentration (mol/m^3) of calcium and hydroxyl ions, respectively. K_p is the equilibrium constant of the dissolution-precipitation reaction of portlandite which depends on the ambient temperature.

This set of equations is complemented by molar conservative equations. For each ionic species, a balance equation is written:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J_i} \tag{4}$$

where t is the time (s) and n_i is the molar content of the ionic species i (mol/m^3 of concrete).

For the three models MI1_Fre, MS5_Fre and MS8_K_act, the set of equations (transport and binding) is solved by a finite-element code named *Bil* implemented in C language (url: http://perso.lcpc.fr/dangla.patrick/bil/index.html).

For the Erf model, an analytical formula is available:

$$c_{Cl^-} = c_{Cl^-}^0 + \left(c_{Cl^-}^{ext} - c_{Cl^-}^0\right)\left(1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{\frac{D_{Cl^-}}{\phi + K}t}}\right)\right) \tag{5}$$

where $c_{Cl^-}^0$ and $c_{Cl^-}^{ext}$ are the initial and boundary free chloride concentration (mol/m^3), respectively, *erf* is the error function.

2.2. ... towards service life prediction

In this paper, SL prediction of RC structures corresponds to the initiation period of chloride-induced corrosion, *i.e.* the time required for the depassivation of the first layer of steel bars. Numerous parameters can influence the depassivation [30,31]: steel surface condition, binder properties, characteristics of the concrete/steel interface [32] and environmental factors.

Hausmann [33] introduced the notion of a critical chloride content required for the depassivation of steel rebars. The DuraCrete project [23] mentioned that the critical chloride content is defined as "the amount at which a depassivation of the steel surface and iron dissolution begins, irrespective of whether it leads to visible corrosion damage on the concrete surface". This definition is chosen here for its simplicity. As mentioned by Angst *et al.* [30], the critical chloride content can be expressed in different ways: a total chloride content, a free chloride concentration or a ratio between the free chloride and hydroxyl concentrations $\frac{c_{Cl^-}}{c_{OH^-}}$. Glass and Buenfeld [31] discussed the relevance of a threshold level based on a free chloride concentration by pointing out that bound chlorides present a corrosion risk and that the resistance of concrete against chloride is not only related to the presence of hydroxyl ions but also to many other species. Moreover, it remains difficult to accurately measure free chloride and *p*H within concrete. In view of the critics regarding the involvement of free chloride in the definition of the threshold level of chloride-induced corrosion, the authors have chosen the expression of total chloride content n_{th} (subscript *th* refers to threshold), besides as used many times in the literature [23,30,31,34–39].

Therefore, the critical depth x_{th} is defined as the depth with respect to the exposed concrete surface at which n_{th} is reached. This depth is compared to the concrete cover thickness e to assess the SL.

3. Reliability approaches

3.1. Principles of the reliability approaches

Reliability approaches aim to determine the time-dependent failure probability $P_f(t)$ as a function of the model input data which are considered as random variables. Lemaire et al. [40] define the concepts used in the present research:

- A random vector $\vec{X}$ among input data of the models. According to the choice of model, $\vec{X}$ corresponds to:

$$\begin{aligned}
\vec{X}_{Erf} &= [en_{th}\phi D_{Cl^-} K] \\
\vec{X}_{MI1_Fre} &= [en_{th}\phi D_{Cl^-} \mu\gamma] \\
\vec{X}_{MS5_Fre} &= [en_{th}\phi D_{Cl^-} \mu\gamma c_{Na^+}^0 c_{K^+}^0] \\
\vec{X}_{MS8_K_act} &= [en_{th}\phi D_{Cl^-} C_{ads} c_{Na^+}^0 c_{K^+}^0 c_{OH^-}^0]
\end{aligned} \tag{6}$$

  where ϕ and D_{Cl^-} are the porosity (−) and the effective chloride diffusion coefficient (m^2/s), respectively. K, (μ, γ) or C_{ads} are the parameters (−) of CBIs. $c_{Na^+}^0$, $c_{K^+}^0$ and $c_{OH^-}^0$ are the initial concentrations (mol/m^3) of sodium, potassium and hydroxyl ions in the pore solution, respectively. Probability distribution (type, mean value and standard deviation) and linear correlation coefficients are necessary.

- A failure scenario defined by a limit state function G:

$$G(\vec{X}, t) = e - x_{th}\left(\vec{X}, t\right) \tag{7}$$

  This function G defines three states: if $x_{th} < e$, it represents the safety domain; if $x_{th} = e$, it equals the limit state and if $x_{th} > e$, it represents the failure domain.

- The failure probability is defined as:

$$P_f(t) = P(G(\vec{X}, t) \leq 0) = \int_{G(\vec{X},t)\leq 0} f_X(\vec{x})dx \tag{8}$$

  where f_X is the joint probability density function of the random vector $\vec{X}$.

Direct calculation of $P_f(t)$ presents many difficulties. Firstly, the failure domain $G(\vec{X}, t) \leqslant 0$ is not explicitly known for three of the four studied chloride ingress models (except for the model Erf) since the limit state function G is calculated using a finite-volume code. Secondly, for correlated random variables, the joint probability density function f_X cannot be determined using the

probability density functions f_{X_i} of each input data X_i and the correlation coefficients between the input data.

In this paper, different calculation techniques [40] are used to assess P_f by means of numerical tools:

- *First Order Reliability Method (FORM):* The calculations are performed in the standardized Gaussian space, *i.e.* the physical $\vec{X}$ is converted to a vector $\vec{U}$ of centered, standard and uncorrelated Gaussian variables using the Nataf transformation [40]. FORM solves the optimization problem of the distance β (hereafter named the reliability index) from the origin (mean value point in the physical space) to the limit-state surface. The design point P^* belongs to the limit-state surface such as $\beta = |OP^*|$. In this paper, only positive values for β are considered, which means that the mean value point belongs to the safety domain. An approximated value of P_f is thus deduced from β:

$$P_f \simeq \Phi(-\beta) \tag{9}$$

  where Φ is the cumulative distribution function of the centered and reduced normal law. This leads to approximate the limit state surface by the hyperplane tangent to the limit state surface at the point P^*.
- *First Order Reliability Method coupled with a Response Surface Method (FORM-RSM) [41,42]:* The limit state function $G(\vec{X}, t)$ is approximated by a polynomial function $\overline{G}$ of degree two without crossed terms. Coefficients of $\overline{G}$ are determined to minimize the approximation error around the design point P^*. They are assessed using least square minimizations for a number of appropriate vectors $\vec{X}$. In this paper, as proposed by Bucher [43], these vectors are chosen according to a "star" experimental design.
- *Importance Sampling Monte Carlo simulations (MCIS):* This method is used in order to validate the two previous simplified reliability approaches, FORM and FORM-RSM. This is based on a sampling concentrated around the design point P^*. In this paper, 10,000 simulations were performed. In comparison with crude Monte Carlo simulations, MCIS is more efficient and limits the number of drawings. Nevertheless, if the design point P^* determined by the First Order Reliability Method (FORM) is not correct, the results obtained by Monte Carlo simulations performed around this point do not allow to fairly evaluate the failure probability P_f. In addition to the P_f value, MCIS provide an estimation of the variability of this value. If this is too large, 10,000 supplementary simulations are performed until obtaining a satisfactory variability. The accuracy of this method can be estimated by the P_f due to the calculation method.

Each of these methods is independently applied for each time of calculation in order to express reliability information according to time. This approach is satisfactory [44] since the failure function G continuously decreases over time and the random vector $\vec{X}$ remains time-independent (no aging effect or kinetics are taken into account).

The reliability calculations are solved using two toolboxes ReliabTbx [45] (FORM-RSM calculations) and FERUM [46] (MCIS and FORM calculations) implemented in MATLAB® language environment.

In the following the authors will not reason in terms of failure probability P_f but in terms of reliability index β by considering its evolution as a function of the time. On the whole, they will use the expression "$\beta-$" to address results relative to the reliability index (*e.g.* β-curves, β-value, etc.).

The final objective is to calculate a reliability service life (SL), which means the identification of a threshold value for β. It corresponds to the criterion for the end of service life (β_{lim}). β_{lim} must be chosen independent of the material and structural parameters, as well as of the boundary conditions. Previous studies in the literature [16,20,45,47,48] consider a time-independent value. In contrast, the authors have adopted a function of time in agreement with the annex C of EN 1990 [49]. Thus, β_{lim}^{τ} is determined at time τ using the following relation:

$$\Phi(\beta_{lim}^{\tau}) = [\Phi(1.5)]^{\frac{\tau}{50}} \tag{10}$$

In a systematic way, the reliability SL T_{SL} is defined as the time when $\beta(T_{SL}) = \beta_{lim}^{T_{SL}}$. Using Eq. (10), β_{lim} is equal to 1.5, 1.304 and 1.024 (corresponding to failure probabilities 7, 10 and 16%, respectively) at 50, 100 and 120 years, respectively. In comparison, the previous studies performed by Deby et al. [16] and Muigay et al. [20] are consistent with this approach since they consider $\beta_{lim} = 1.5$ for a targeted service life of 50 years.

3.2. Sensitivity analysis

Previously different sensitivity analyses [22,45,50–54] have been previously performed on predictive durability models. Nevertheless, in case of chloride ingress models, some limitations are observed: the variability of input data is not considered, no comparison of models has been performed and a limited number of cementitious materials have been tested.

In this paper, a sensitivity analysis is carried out in the framework of the reliability approach, in order to improve our comprehension of the studied models, the major mechanisms and the significance of each input data. This is accomplished at the reliability SL T_{SL} and based on two sensitivity indicators.

Firstly, the direction cosine α_i represents the global influence of the random variable U_i over the limit-state, and thus the response of the reliability model:

$$\alpha_i = -\left.\frac{\partial\beta(T_{SL})}{\partial u_i}\right|_{\vec{U}^*} \tag{11}$$

where u_i and $\vec{U}^*$ are the realization of U_i and the vector of the design point coordinates in the standardized Gaussian space, respectively. In practice, the direction cosine informs on the global influence of the associated input data on the reliability calculation, without making a distinction between its mean value and its standard deviation. By definition, α_i checks the following equality: $\sum \alpha_i^2 = 1$. Consequently, the interpretation of results is simplified using α_i^2 due to the normalization of the contribution of each individual input data.

Secondly, to achieve a more comprehensive approach, the influence of the values for the mean value and standard deviation can be studied separately using the elasticity coefficients. The elasticity ϵ_{p_i} with respect to the reliability parameter p_i of the random variable X_i is defined as:

$$\epsilon_{p_i} = \frac{p_i}{\beta(T_{SL})}\left.\frac{\partial\beta(T_{SL})}{\partial p_i}\right|_{U^*} \tag{12}$$

Regarding the mean value, if the elasticity ϵ_{m_i} of variable X_i is close to zero, this signifies that a variation of the mean value does not influence the reliability result, and thus an approximated value can be chosen. Thus, the analysis of ϵ_{m_i} responds quantitatively to the need to limit expensive experimental tests by pointing out input data for which only the order of magnitude is necessary. In contrast, a high value for ϵ_{m_i} implies that the associated mechanism related to the variable X_i plays a significant role in durability prediction.

The elasticity ϵ_{σ_i} with respect to the standard deviation of X_i can be interpreted as follows. If ϵ_{σ_i} is close to zero, the variable X_i can be considered as deterministic compared to the other variables. In

contrast, if its value is high, it is necessary to limit the scatter of the associated variable X_i in order to achieve the expected long-term durability performance.

4. Studied materials

Concretes and mortars [55–58] ranging from low-grade to high-performance materials, and with or without supplementary cementitious materials, are studied (see Table 2). All materials have already been characterized from the point of view of the microstructure, transport and chemical properties. The type of the probabilistic distribution (including deterministic input data), mean value, and the coefficient of variation are presented in Table 2 and explained in the following.

For the concrete cover thickness, the critical content of chloride, the porosity and the effective chloride diffusion coefficient, the authors have selected probabilistic distributions previously proposed in the literature [16,23,37,59]. Due to a lack of literature data, for the parameters μ, K and C_{ads} of the *Freundlich*, linear and *Kari* isotherms, respectively, as well as for the initial concentrations of alkali (K^+ and Na^+) and hydroxyl ions, a log-normal distribution with a coefficient of variation equal to 20% is systematically chosen. As the parameter γ of the *Freundlich* isotherm is defined between 0 and 1, a normal distribution with a coefficient of variation equal to 20% and truncated in the range [0 1] is used. Other initial ion concentrations (Cl^-, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+} and H^+) are considered deterministic to simplify the calculations. Moreover, ion concentrations in seawater (*i.e.* the boundary conditions) are chosen deterministic since the seawater in contact with the concrete specimens can be seen as an infinite reservoir with constant chemical composition.

The mean or deterministic values of the input data are presented in Table 2. The porosity ϕ is determined by hydrostatic weighing according to the French Standard NF P18-459 and the effective chloride diffusion coefficient D_{Cl^-} is calibrated by inverse analysis carried out on total chloride contents (tcc) profiles [25].

Table 2
Main characteristics of the studied concretes [55,57,58]. Regarding the statistical distributions, LN, Tr. N and D mean log-normal distribution, truncated normal distribution and deterministic, respectively.

Concretes // Mortars		Statistical law	Mean Value M25	M30FA	M75SF	M120SF	BO	C1	Mo1	Mo2	Coefficient of variation
Content (kg/m^3)	Gravel (G)		1007	986	1044	991	1192	825	-	-	
	(min/max grain size (mm))		(5/20)	(4/20)	(5/20)	(5/20)	(4/20)	(3/8)	-	-	
	Sand (S)		899	879	877	820	744	695	1365	1253	
	(min/max grain size (mm))		(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/4)	(0/4)	(0/4)	
	Cement (C)		230	223	360	470	353	560	618	682[a]	
	Fly ash (FA)		0	95	0	0	0	0	0	0	
	Silica fume (SF)		0	0	22	57	0	0	0	0	
	Water (W)		193	166	136	124	172	224	264	267	
	Super-plasticisers (SP)		0	1.1	12	15.6	0	0	7.72	10.22	
	Retarder (R)		0	1.4	0	0	0	0	2.5	3.3	
Content (% by mass of clinker)	C_3A		2.5	2.5	2.5	2.5	4.3	6	1.5	24.7	
	C_4AF		14	14	14	14	6.9	9	14	9.7	
Water-to-binder ratio (W/B)			0.84	0.52	0.36	0.23	0.49	0.40	0.43	0.39	
Average 28-day cylinder compressive strength (MPa)			22.2	58.6	85.5	127.5	48.5	49.5	76.1	70.7	
Apparent chloride diffusion coefficient D_{app} (10^{-12} m^2/s)			10.0[b]	1.7[b]	0.79[b]	0.04[b]	5.45[b]	-	-	-	
Average water porosity ϕ (-) (age[c])		LN	0.159 (90 d)	0.137 (90 d)	0.084 (45 d)	0.074 (45 d)	0.124 (90 d)	0.159 (28 d)	0.192 (1 y)	0.220 (1 y)	10 %
Effective chloride diffusion coefficient D_{Cl^-} (10^{-12} m^2/s) (age)		LN	8.062[d] (90 d)	0.374[d] (90 d)	0.153[e] (2 y)	0.029[e] (2 -4 y)	1.422[d] (84 d)	0.345[d] (180 d)	2.405[d] (6 m)	0.105[d] (4 m)	10 %
Freundlich	μ (-)	LN	0.303[f]	0.373[f]	0.403[g]	0.237[g]	0.908[f]	2.677[g]	16.36[g]	11.25[g]	20 %
	γ (-)	Tr. N	0.948[f]	0.952[f]	1[g]	1[g]	0.797[f]	0.510[g]	0.404[g]	0.430[g]	20 %
Linear	K (-)	LN	0.222	0.280	0.403	0.237	0.270	0.144	0.471	0.378	20 %
Kari	C_{ads} (-)	LN	347.15	438.23	639.10	375.85	424.26	230.26	807.35	1476.37	20 %
Initial concentration of the pore solution (mol/m^3)	Cl^-	D	0	0	0	0	0	1	0.5	2	-
	K^+	LN	$\simeq 93^h$	$\simeq 93^h$	$\simeq 170^h$	$\simeq 170^h$	$\simeq 93^h$	156	272	362	20 %
	Na^+	LN	$\simeq 64^h$	$\simeq 64^h$	$\simeq 38^h$	$\simeq 38^h$	$\simeq 64^h$	23	100	94	20 %
	SO_4^{2-}	LN	$\simeq 1^i$	$\simeq 1^i$	$\simeq 1^i$	$\simeq 1^i$	$\simeq 1^i$	$\simeq 1^i$	$\simeq 1^i$	$\simeq 4^i$	20 %
	Mg^{2+}	D	$\simeq 0^j$	$\simeq 0^j$	$\simeq 0^j$	$\simeq 0^j$	$\simeq 0^j$	$\simeq 0^j$	$\simeq 0^j$	$\simeq 0^j$	-
	OH^-	D / LN[k]	These three last concentrations are determined using the electro-neutrality condition								- / 20 %
	H^+	D	and the self-ionization equation of water. In case of model MS8_k_act, the equilibrium								-
	Ca^{2+}	D	of the dissolution-precipitation reaction of $Ca(OH)_2$ is also considered.								-
Boundary condition		D	Immersion in seawater (salinity: 35 g/L)[l]								-

[a] The cement is composed of 55% clinker, 22% fly ash and 22% ground-granulated blast-furnace slag.
[b] Values were determined by a non-steady state migration test.
[c] For the water porosity experiments, the specimens were cured in water during the time specified in brackets.
[d] Values were determined by inverse analysis on a total chloride content profile (concrete specimens immersed in a NaCl solution).
[e] Values were determined by inverse analysis on a total chloride content profile (concrete specimens *in-situ* in a tidal zone).
[f] Parameters were calibrated directly on CBI experimentally determined using the profile method [26].
[g] Parameters were calibrated by inverse analysis on a total chloride content using the methodology developed in [25].
[h] Experimental data are not available. Values for a normal (named CO) and a high performance (named CH) cement pastes studied by Baroghel–Bouny [61].
[i] Values for ordinary and high performance (including silica fume) cement pastes obtained by Codina [62] are chosen.
[j] Because of a lack of available data, initial magnesium concentration is assumed to be equal to 0.
[k] Initial hydroxyl concentration is a random variable only in the case of model MS8_K_act.
[l] In seawater, the concentrations of Cl^-, Na^+, K^+, Mg^{2+} and Ca^{2+} ions are equal to 19.7, 11.1, 0.41, 1.31 and 0.44 g/L, respectively.

For all materials (except concretes M75SF and M120SF), these tcc profiles are the results of a diffusion test performed in the laboratory on water-saturated samples [26,28,55,57,58]. In case of the two high performance concretes M75SF and M120SF, they are assessed on concrete specimens placed in a tidal zone [56]. The *Freundlich* parameters (see Table 2) are calibrated for the concretes M25, BO and M30FA on experimental tcc and free chloride concentration (fcc) profiles [26] (note that the difference between tcc and fcc profiles enables to assess the binding). In case of the other studied materials, the *Freundlich* parameters are only assessed by numerical inverse analysis of experimental tcc profiles [25] (due to a lack of more complete experimental data). For the linear and *Kari* isotherms, the mean values of K and C_{ads} are calibrated using a least-square method and ensuring that the obtained CBI is the closest as possible to the *Freundlich* isotherm constructed using the mean values of μ and γ. The aim is to keep a consistent description between the studied CBI models. Finally, boundary and initial conditions have to be specified. Ion concentrations for a seawater with a salinity equal to 35 g/L [60] are chosen as boundary conditions. For the initial concentration of the pore solution, experimental values previously published in the literature are used [61,62].

The threshold total chloride content n_{th} involves numerous influencing parameters which lead to a high random nature. Values proposed by Polder [37] are chosen: a log-normal distribution with a mean value equal to 0.5% of mass of binder and a high coefficient of variation equal to 44%. This choice is more conservative than the distributions proposed in the DuraCrete project [23] and the fib model code [39].

According to EN 1992-1-1 [1], it is common to prescribe a concrete cover thickness of 0.05 m. For comparison purpose this value is selected whatever the studied material. A classical statistical distribution is used for the concrete cover depth e, *i.e.* a log-normal law with a coefficient of variation equal to 20% [16,23]. For a mean value of 0.05 m, this corresponds to a standard deviation of 0.01 m.

5. Results

In this section, the vector $\vec{X}$ of independent random variables as defined in Eq. (6) is considered. The correlation effects between ϕ, D_{Cl^-} and CBI parameters will be investigated in Section 5.4.

5.1. Validation of the probabilistic approach

Probabilistic calculations need to be verified. The models used in the present paper are classified in the following ascending order of approximation: MCIS, FORM and FORM-RSM. Thus, as soon as the MCIS model is verified, it will be used to check the two other models.

For each determined failure probability P_f as calculated by MCIS, an estimation of its coefficient of variation (c_v) is calculated as provided by Lemaire [40]. Whatever the considered models, the studied materials or the calculation time, it has been verified that c_v remains less than 3% (for 10000 simulations). This confirms the relevance of the calculations provided by MCIS.

β-values determined by FORM and FORM-RSM are checked using MCIS results and Eq. (7) (to convert P_f into β). For concretes M75SF, M120SF and Mo2, the three calculation methods, MCIS, FORM and FORM-RSM are compared in Fig. 1 which shows a qualitative consistency with each other. The coefficient of determination R^2 [63] can be used to assess quantitatively the accuracy of approximated β-curves (FORM or FORM-RSM) with respect to MCIS. If the value of R^2 is close to 1, an approximated β-curve is satisfactory. In case of unsatisfactory results using FORM-RSM ($R^2 < 0.98$), calculations of the reliability index using FORM are considered. This strategy enables to limit the computation time.

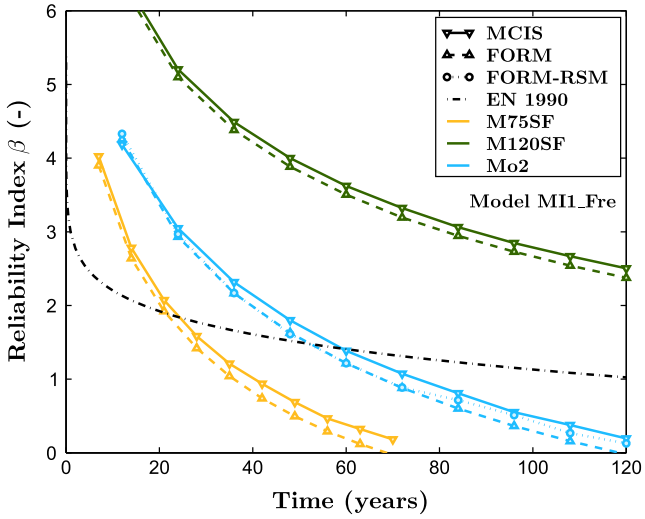


Fig. 1. Comparison of β-curves using various methods for reliability calculation: MCIS, FORM and FORM-RSM. These profiles are presented for concretes M75SF, M120SF and mortar Mo2.

5.2. Service life prediction

Fig. 2 illustrates β-curves for M75SF, M120SF and Mo2. The four chloride ingress models, Erf, MI1_Fre, MS5_Fre and MS8_K_act are compared. β_{lim} according to EN 1990 [49] is illustrated in black dotted lines in order to determine the reliability SL (see method described in Section 3.1). The determined β-curves are clearly different according to the considered chloride ingress model.

A first point of explanation relies on the number of probabilized input data. Indeed, the addition of input data as random variables increases the level of uncertainty and leads to a logical reduction in the calculated β-values. An example can perfectly illustrate this effect. Let's consider the models Erf and MI1_Fre which differ in terms of CBI but are similar regarding the description of ion transport. The *Freundlich* isotherm (used in model MI1_Fre) can transform into a linear one (thus corresponding to the model Erf) if

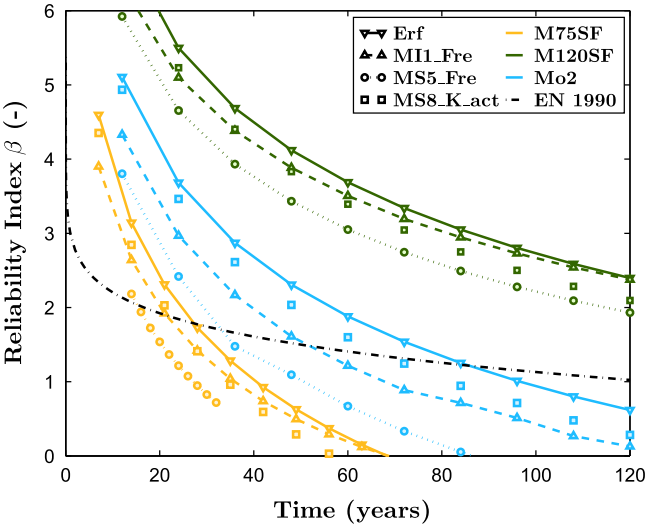


Fig. 2. Comparison of four studied chloride ingress models by increasing the order of sophistication: models Erf, MI1_Fre, MS5_Fre and MS8_K_act. β-curves are presented for concretes M75SF, M120SF and mortar Mo2. Reliability calculations are performed using FORM (*e.g.* for the model Erf) and FORM-RSM (*e.g.* for the model MS8_K_act).

the value of parameter γ is close to 1 (see concretes M75SF and M120SF). Therefore for the same material, predicted tcc profiles are similar. Nevertheless, a minimal difference exists between the β-curves. Since the model MI1_Fre considers two variables for the description of the CBI instead of one for Erf, MI1_Fre leads to lower β-values.

Moreover, discrepancies can be explained by physical and chemical considerations. Models MI1_Fre and MS5_Fre adopt the same CBI (*Freundlich* isotherm) but differ in terms of transport description. A multi-species transport (MS5_Fre) modeling means a concerted movement of ions, *i.e.* ions with a high diffusion coefficient (OH^- and H^+) are slowed down; in contrast, transport of ions with a low diffusion coefficient (Na^+, K^+ and (Cl^-) are accelerated. Thus, chloride ingress is accelerated by using model MS5_Fre in comparison with model MI1_Fre [14] and β-values for the multi-species model are reduced in comparison with the mono-ionic model.

The interpretation of results obtained with model MS8_K_act remains tricky since it differs from other models both in CBI and transport descriptions. The resulting concerted movement of the main eight ions dissolved in seawater leads to chloride diffusion similar to the case of single ion diffusion. But, as detailed by Pradelle et al. [25], the competitive ion adsorption on the solid matrix corresponding to model MS8_K_act leads to an unusual shape of the CBI. For high fcc the content of bound chloride ions falls drastically illustrating a severe competitive adsorption between ions. This has a direct impact on the shape of the simulated tcc profiles (see the presence of a bell shape in the vicinity of the surface for instance [25]).

Considering the methodology described in Section 3.1, the reliability SL T_{SL} is assessed. Table 3 resumes the results obtained for the different studied models and materials. Furthermore, the deterministic SL using the mean value of the vector $\vec{X}$ (*i.e.* SL corresponds to $\beta = 0$) and the expected SL according to the performance-based approach (Perf.) are reported. The performance-based approach used by Baroghel et al. [64] to assess the SL relies on durability performances to be achieved in terms of durability indicators (DIs) which can be easily assessed in laboratory by means of direct measurements. Regarding chloride ingress, Baroghel et al. consider the porosity and the apparent diffusion coefficient as DIs (see Table 2). The choice of an apparent diffusion coefficient is justified by the facility to measure it with respect to the effective diffusion coefficient. The advantage of the apparent diffusion coefficient is also its capacity to encompass both transport phenomena and binding effects.

Deterministic SL values based on mean values are logically higher than those obtained with probabilistic calculations due to the consideration of uncertainties. Deterministic T_{SL} is in general classified in the following increasing order for a given concrete: MS5_Fre, MS8_K_act, MI1_Fre and Erf. The ranking of reliability T_{SL} is slightly different: MS5_Fre, MI1_Fre, MS8_K_act and Erf. This discrepancy emphasizes the role of the number of input data considered as random variables (6 for MI1_Fre and 8 for MS8_K_act). On the whole, these results are consistent with the previous analysis of the ranking of β-curves (see Fig. 2).

Whatever the considered model, a ranking of predicted (deterministic or reliability) T_{SL} can also be determined for the six studied concretes (increasing order): M25, BO, M30FA, C1, M75SF and M120SF. Even if this ranking is consistent with the performance-based approach, predicted values are shorter. There are two plausible explanations:

- in the framework of the performed calculations of reliability T_{SL}, the description of the initiation of corrosion is skewed by significant uncertainties due to a lack of scientific knowledge on the actual extent of the dispersions of input data. This leads to arbitrarily fixing of the scattering of some variables. Furthermore, the description of the initiation of corrosion, based on a single parameter n_{th}, is clearly not relevant for SL calculations and might lead to underestimation due to the chosen high variability (standard deviation of 44%).
- in case of reliability T_{SL} calculations, since a threshold reliability index β_{lim} as a function of time is chosen, it leads to a reduced T_{SL} in comparison with previous studies using a fixed threshold, whatever the targeted service life [16,20,45].

Moreover, a conservative approach has been assumed in this paper since the propagation period of corrosion is not taken into account in the calculation of T_{SL}. This is an acknowledged shortfall (also present in the performance-based approach) since, during a part of the propagation period, damages remain limited and RC structures continue to be functional for their intended use. This should be taken into account when comparing the present study and observations carried out on real RC structures made of the same materials.

In spite of abnormally low T_{SL} calculated for most of the studied materials, the simulations remain relevant from a strict concrete point of view and for the purpose of a sensitivity analysis.

5.3. Reliability sensitivity analysis

The reliability sensitivity analysis is only carried out at T_{SL}. This is relevant in view of the fact that durability models are used to predict T_{SL} and that designers want to know the most influencing input data in terms of mean value and variability of the studied input data for this specific value. Firstly, a global analysis is performed using the direction cosines α. Thereafter, a more precise

Table 3
Determination of the service life for the studied concretes and mortars, considering the four studied chloride ingress models and the performance-based approach [4].

Models		Erf		MI1_Fre		MS5_Fre		MS8_K_act		Performance-based approach (Perf.)
		Determ.	Reliab.	Determ.	Reliab.	Determ.	Reliab.	Determ.	Reliab.	
Concretes	M25	335 d	55 d	308 d	43 d	245 d	35 d	304 d	52 d	∅[b]
	M30FA	23 y	6 y	21 y	5 y	16.5 y	4y	20 y	6 y	< 30 y
	M75SF	76.5 y	27 y	84.5 y	21 y	61 y	15 y	69 y	23 y	120 y
	M120SF	677 y	>120 y[a]	4013 y	>120 y[a]	3017 y	>120 y[a]	590 y	>120 y[a]	120 y
	BO	7.5 y	2y	7 y	1 y	5 y	357 d	6.5 y	1 y	50–100 y
	C1	66 y	13 y	55 y	10 y	41 y	7 y	64.5 y	12 y	∅[b]
Mortars	Mo1	5 y	1 y	4 y	269 d	4 y	284 d	6.5 y	1 y	-[c]
	Mo2	199 y	86 y	134 y	51 y	96 y	32 y	158.5 y	69 y	-[c]

[a] For M120SF, the reliability SL T_{SL} cannot be determined but is significantly higher than 120 years.
[b] Porosity of M25 and C1 is too high to apply the performance-based approach.
[c] Performance-based approach cannot be applied in case of mortars.

analysis is carried out using the elasticities with respect to the mean and the standard deviation.

5.3.1. Direction cosines α

Fig. 3 illustrates the square of the direction cosines α^2 obtained for each set of statistical input data in case of the four studied models. Considering each predictive model and each input data X_i, no clear trend is observed between the different cementitious materials (see that the variability of α^2 is illustrated by a high coefficient of variation around 20%). Similarly, no clear influence of the level of modeling refinement can be found. Thus the following sensitivity analysis will be valid whatever the model and the concrete.

Globally, the comparison of the various input data reveals that a maximum for α^2 is obtained for the concrete cover thickness e (60–70% on average) and the critical chloride content n_{th} (20–30% on average). Nevertheless, no conclusion can be drawn to distinguish between e and n_{th}, the most influencing input data since in some cases α^2 values are of the same order of magnitude, or even $\alpha^2(n_{th})$ can be higher than $\alpha^2(e)$.

Among the other input data linked to the concrete properties, only α^2 related to the effective chloride diffusion coefficient D_{Cl^-} and the power coefficient γ of the *Freundlich* isotherm are significantly different from 0. As a whole, it confirms that D_{Cl^-} is a key input data among the concrete properties.

Now let's have a look more specifically at the influencing role of the CBI parameters. K and C_{ads} (used in models Erf and MS8_K_act, respectively) represent the slope of the CBI (the *Kari* model is almost linear [25]). Their α^2 values are close to 0. Regarding the models MI1_Fre and MS5_Fre, the chosen *Freundlich* description corresponds to a two-parameter CBI, *i.e.* μ is linked to the slope from the origin while γ expresses the non-linear nature of the CBI. $\alpha^2(\gamma)$ is higher than α^2 values associated with the other input data characterizing chloride binding. As the *Freundlich* description remains empirical, such results are difficult to interpret with physical or chemical arguments. Nonetheless, it seems to correspond to the chosen significant variability of parameter γ which is based on a previous study performed by the present authors [25]. Due to several numerical calibrations of CBI parameters performed for a large panel of concretes, the authors have indeed shown that γ is randomly distributed between 0.2 and 1.0 with no clear ranking according to the kind of concrete. It confirms the difficulty to use this parameter for a consistent description of the CBI.

Also other input data related to concrete properties exist and are considered as random variables, *i.e.* the porosity, and the initial alkali and hydroxyl concentrations. Their α^2 values are close to 0. Therefore, no advanced knowledge of these input data (*e.g.* mechanical pore solution extraction in order to determine initial alkali and hydroxyl concentrations) is required to accurately predict T_{SL}.

A comparative study with results previously published in the literature can now be conducted. In general, sensitivity analyses were performed in case of analytical chloride ingress models (derived from the error function) [22,52,54], except the paper of Conciatori et al. [51] (multi-species model STADIUM®). The results of these papers are consistent with each other: the concrete cover thickness and the critical chloride content are the key input data to predict the SL of RC structures immersed in seawater. Let's note that Saassouh and Lounis [22] consider a low standard deviation (20%) for the critical chloride content, and thus find a limited impact on the SL prediction.

For the input data linked to the concrete properties, the most influencing input data is the apparent chloride diffusion coefficient which encompasses both transport phenomena and binding effects. By comparison, regarding the chloride ingress models studied in the present paper, the effective chloride diffusion coefficient D_{Cl^-} is a key input data among the studied concrete properties whereas the influence of the binding parameters seems to be limited.

5.3.2. Elasticity with respect to the mean value ϵ_m

The comparison between elasticities with respect to the mean value of each input data X_i is shown in Fig. 4. As mentioned in the previous section dealing with direction cosines, for each input data X_i, no clear trend appears with respect to the studied concretes and the kind of model. Nevertheless, some discussions remain common to the four studied chloride ingress models.

The elasticity of the concrete cover thickness $\epsilon_m(e)$ is between 1.4 and 3.6. A clear distinction between $\epsilon_m(e)$ and $\epsilon_m(n_{th})$ is noticed ($\epsilon_m(n_{th})$ is between 0.3 and 1.7). This confirms the crucial role of these two input data in the calculation of β.

As a second step, a focus on the input data related to solely the concrete properties can be made. $\epsilon_m(D_{Cl^-})$ is between 0.5 and 1.5 which represents the same order of magnitude as $\epsilon_m(n_{th})$. This reinforces the idea that chloride ingress is mainly controlled by transport phenomena. $\epsilon_m(\phi)$ is negligible whatever the type of concrete and model suggesting that an approximated value can be chosen for this parameter. This is in line with the principle of an *a priori* assessment based on models or the use of approximated

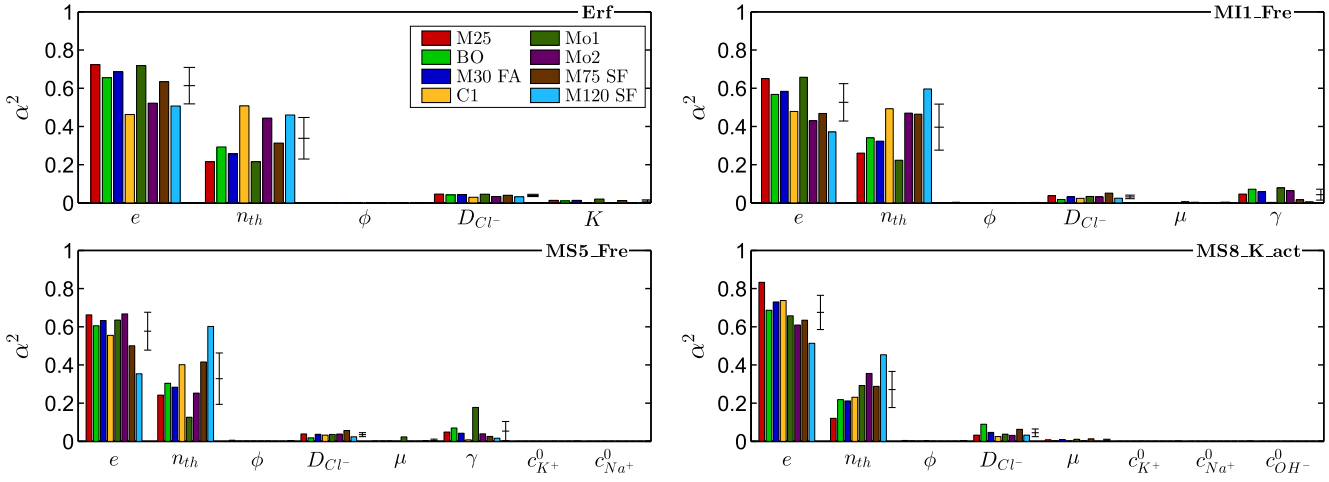


Fig. 3. Square of the direction cosines α obtained for each set of statistical input data. Four chloride ingress models are tested (up to down, left to right): models Erf, MI1_Fre, MS5_Fre and MS8_K_act. For each input data X_i, the mean and the standard deviation of $\alpha^2(X_i)$ are indicated using a solid black line.

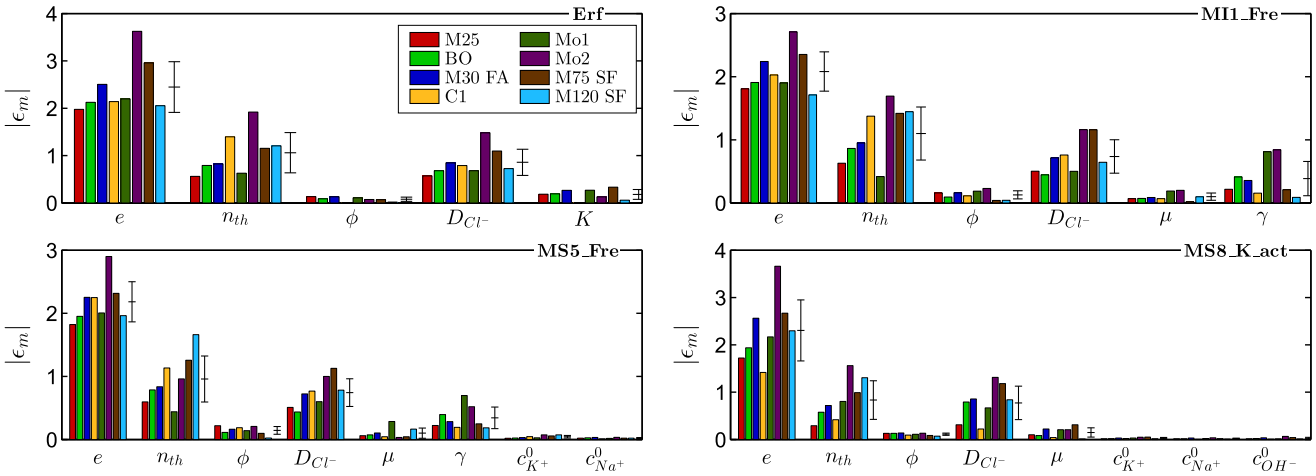


Fig. 4. Elasticity with respect to the mean obtained for each statistical input data. Four chloride ingress models are tested (up to down, left to right): models Erf, MI1_Fre, MS5_Fre and MS8_K_act. For each input data X_i, the mean and the standard deviation of $\epsilon_m(X_i)$ are indicated using a solid black line.

relationships. For instance usual relationships between compressive strength and porosity [65] could be useful.

Furthermore, Fig. 4 allows an analysis of the influence of the CBI descriptions. Considering the input data linked to the slope of the CBI (K, μ and C_{ads}), the elasticities with respect to the mean stay in the same order of magnitude (between 0.01 and 0.3). Like for the porosity, these low values of ϵ_m indicate a limited influence of these input data and allow to consider as assessment of first order. Among others, two methods for determination of K, μ and C_{ads} seem possible. On the one hand, the analytical formula proposed by Baroghel-Bouny et al. [26] can be used, where the binding capacity is directly related to the content of *C-S-H*, residual aluminates C_3A and C_4AF. On the other hand, values proposed by Pradelle et al. [25] for a large range of cementitious materials can be employed. Note that in the specific case of the *Freundlich* description, most weight is observed on the parameter γ ($\epsilon_m(\gamma)$ is between 0.088 and 0.85). This confirms the observation made in Section 5.3.1 based on the analysis of the direction cosines.

Considering the two multi-species models (MS5_Fre and MS8_K_act), ϵ_m values for the initial concentrations of alkali and hydroxyl ions are close to 0. Initial concentrations of these ions can thus be determined using approximate hydration models or assessed using analogies with similar concretes since the low level of accuracy for these methods does not impair the ability of the used chloride ingress models to predict T_{SL}. This statement confirms *a posteriori* the choice made in Section 4 to consider initial ion concentrations by comparison with similar concretes.

5.3.3. Elasticity with respect to the standard deviation ϵ_σ

The elasticities $\epsilon_\sigma(X_i)$ with respect to the standard deviation of each input data X_i are illustrated in Fig. 5. As described in the previous discussion about the direction cosines and the elasticities with respect to the mean values, ϵ_σ seems to be independent of the type of concrete and/or used model. Again, the standard deviations of e and n_{th} play a crucial role in the assessment of β: the mean value of $\epsilon_\sigma(e)$ and $\epsilon_\sigma(n_{th})$ are in the range of 0.65 and 0.4, respectively.

The influence of the standard deviation of the other input data is weak in comparison to those of e and n_{th}. In case of input data linked to transport properties, D_{Cl^-} and ϕ, ϵ_σ values are close to 0. ϕ can thus be considered as deterministic. Regarding D_{Cl^-}, the calculated results highlight a weak influence of its standard deviation; it suggests not to pursue an exact determination of its statistical distribution and the one chosen in the present paper seems relevant (log-normal and 10% as a coefficient of variation).

Let us focus now on input data describing the interactions between the chloride ions and the solid matrix. In spite of arbitrarily high coefficients of variation (20%), all ϵ_σ related to the input data representing the slope of CBI (K, C_{ads} and μ) are negligible, which encourages not to go further in the determination of their statistical distributions as well. In case of the models MI1_Fre and MS5_Fre, the most significant variable in terms of ϵ_σ is γ. Globally, its influence seems even higher than D_{Cl^-} but lower than e and n_{th}. This highlights again that the chosen important variability of this input data has an impact on the calculated β, *i.e.* an essential role among the input data linked to the concrete properties.

ϵ_σ values for initial alkali and hydroxyl ions have been determined; they are close to 0. These three concentrations can then be defined as deterministic. Such results confirm the arbitrary hypothesis to define their statistical distribution as log-normal with a coefficient of variation of 20%. This choice seems not to influence the SL prediction.

5.4. Influence of the correlation

The possible influence of some correlation coefficients is evaluated in this section. This is relevant because it is likely that DIs and main properties of concrete are correlated [66]. For this purpose, the following strategy is adopted. In case of models Erf and MI1_Fre, results in terms of β-curves and direction cosines are compared according to two scenarios: the vector $\vec{X}$ is an independent random vector (scenario called "Independent") or the correlation coefficients $r(\phi, D_{Cl^-}) = 0.7, r(\phi, CBI) = -0.7$ and $r(D_{Cl^-}, CBI) = -0.7$ are introduced (scenario called "$r(\phi, D_{Cl^-}, CBI)$"). CBI means the parameters K or μ of the linear and *Freundlich* isotherms, depending on the considered model. Due to a lack of experimental data, the authors have arbitrarily chosen for a correlation coefficient of 0.7 since this value is sufficiently high to potentially influence the reliability calculation. A negative sign for the correlation coefficient means that the influence of the variables is opposite.

Whatever the considered scenarios (independent or with correlations), almost identical β-curves are determined (see Fig. 2). Thus, taking into account the correlation coefficient among D_{Cl^-}, ϕ and *CBI* does not modify the reliability T_{SL} prediction.

It is however possible that the introduced correlation coefficients modify the sensitivity analysis conclusions. To simply dis-

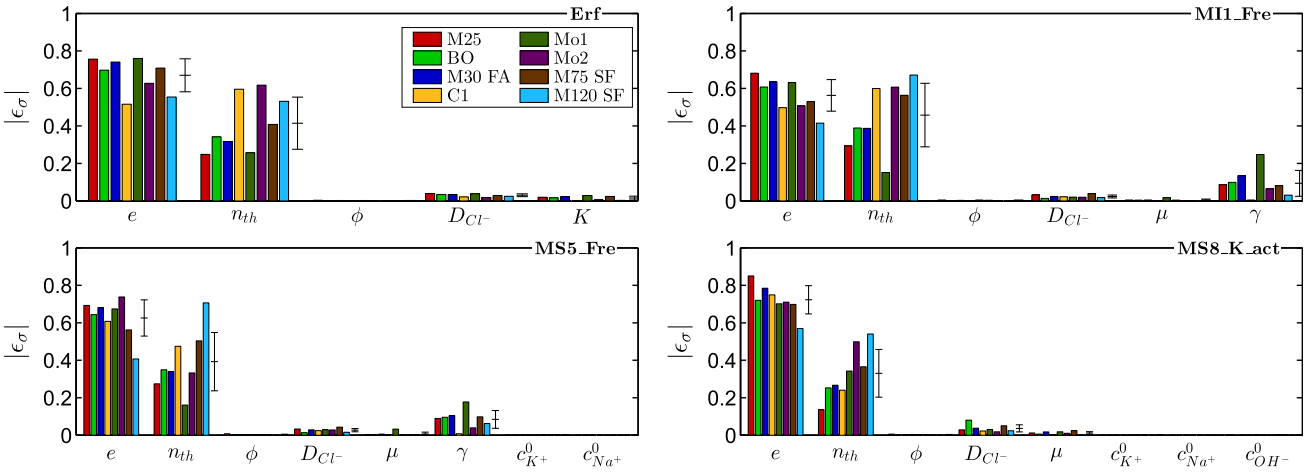


Fig. 5. Elasticity with respect to the standard deviation obtained for each statistical input data. Four chloride ingress models are tested (up to down, left to right): models Erf, MI1_Fre, MS5_Fre and MS8_K_act. For each input data X_i, the mean and the standard deviation of $\epsilon_m(X_i)$ are indicated using a solid black line.

cuss this issue, the comparison between an independent and a correlated vector $\vec{X}$ in terms of direction cosines is performed in Fig. 6. Remarks for the models Erf and MI1_Fre can be pointed out. Unexpectedly, all the input data can be impacted by the introduced correlations, and not only those which are correlated. Nevertheless, in most cases, these changes do not modify the relative influence of each input data. Whatever the scenario, the concrete cover thickness and the critical chloride content remain to be the key input data. Globally, for other input data, the orders of magnitude for α_i^2 remain much lower than those of e and n_{th}.

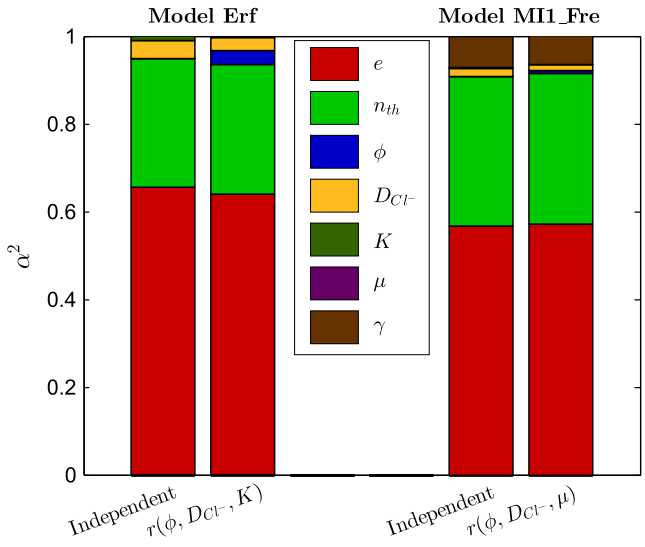


Fig. 6. Square of the direction cosines α for the concrete BO. Two scenarios (Independent and $r(\phi, D_{Cl^-}, CBI)$) and two models (Erf and MI1_Fre) are considered.

Table 4
The equilibrium constants K for physical adsorption onto *C-S-H* [10].

Reaction equations	K
$\equiv SiOH + OH^- \iff \equiv SiO^- + H_2O$	$K_{OH} = 10^{-12.70}$
$\equiv SiOH + Ca^{2+} \iff \equiv SiOCa^+ + H^+$	$K_{Ca} = 10^{-9.40}$
$\equiv SiOH + Ca^{2+} + Cl^- \iff \equiv SiOCaCl + H^+$	$K_{Ca} = 10^{-6.00}$
$\equiv SiOH + Ca^{2+} + SO_4^{2-} \iff \equiv SiOCaSO_4^- + H^+$	$K_{CaSO_4} = 10^{-8.90}$
$\equiv SiOH + Na^+ \iff \equiv SiONa + H^+$	$K_{Na} = 10^{-13.64}$
$\equiv SiOH + K^+ \iff \equiv SiOK + H^+$	$K_K = 10^{-13.64}$
$\equiv SiOH + Cl^- \iff \equiv SiOHCl^-$	$K_{Cl} = 10^{-0.35}$

The authors recall that in case of independent variables, $\alpha^2(\phi)$ is close to 0 and $\alpha^2(D_{Cl^-})$ is low but not negligible. The introduction of correlation conducts to an increase of the weight of ϕ to reach that of D_{Cl^-}. Dealing with the CBI parameters, α^2 values evolves as follows: $\alpha^2(\gamma)$ is significantly different from 0, but still remaining well below $\alpha^2(e)$ and $\alpha^2(n_{th})$; $\alpha^2(K)$ and $\alpha^2(\mu)$ values (already low for independent variables) decreases for the scenario $r(\phi, D_{Cl^-}, CBI)$.

This discussion globally highlights the weak effect of correlations on the sensitivity analysis. Nevertheless, this study remains limited and does not allow global conclusions to be drawn.

6. Conclusions

A sensitivity analysis of chloride ingress models for RC structures immersed in seawater has been performed in the framework of a reliability approach, *i.e.* the variabilities of the input data are taken into account. A methodology for a probabilistic service life (SL) prediction has been presented.

Once the adopted reliability approach has been verified, the authors have estimated the SL of a set of concretes and mortars, and compared the results with deterministic calculations and the values obtained by the performance approach based on the use of durability indicators. The calculated reliability SL T_{SL} is shorter than the one assessed by using the performance-based approach of durability. This is partly due to the definition of β_{lim}, as a time-dependent function. Two biases in the methodology have also been identified: the standard deviation of the concrete cover has been chosen quite high as well as the one of the chloride threshold for corrosion initiation. Moreover, the chosen conservative modeling does not consider the propagation of corrosion. These elements represent perspectives to improve the methodology to calculate T_{SL}.

A sensitivity analysis has been performed using three different indicators: the direction coefficients, the elasticities with respect to the mean value and the standard deviation. The following conclusions are drawn:

- The study confirms that the key input data to predict the SL of RC structures immersed in seawater are clearly the concrete cover thickness and the critical chloride content. It is thus important to define with enough accuracy the mean value and

the coefficient of variation of these input data since the determination of the reliability index β mainly depends on these two input data.

- The mean value of the effective chloride diffusion coefficient has a similar influence than the critical chloride content, which confirms the key role of diffusion phenomena in the chloride ingress process in comparison to binding capacity of the matrix. Nevertheless, even if the studied concretes belong to a broad range, the role of binding characteristics could be stronger if concretes blended with a very high content of supplementary cementitious materials were considered.
- In contrast, approximated values can be chosen for the porosity, input data related to the slope from the origin of the CBI (for instance coefficient μ for *Freundlich* description) and the initial concentrations of alkali and hydroxyl ions. They can be determined by analogy with similar materials or by using easy-to-use analytical formula or models. However, regarding the initial concentrations within the concrete, the conclusions will have to be confirmed for materials which intrinsically contain a high content of chloride ions, *e.g.* concretes mixed with cement containing blast furnace slag. The importance of the initial chloride concentration may prove not to be negligible.
- The elasticities with respect to the standard deviation indicate that the porosity, the initial concentration of alkali and hydroxyl ions within the concrete can be considered as deterministic. For other input data, the effective chloride diffusion coefficient and input data linked to the slope of CBIs, approximate statistical distributions are adequate.
- The practical use of the *Freundlich* description of the concrete binding isotherm turns out to be complex due to the high level of uncertainty which still relies on the power coefficient and the relative weight of this input data in the assessment of SL. Thus, the use of a *Freundlich* description, as a global approximation of physical and chemical interactions between ions and solid matrix, will generate too high uncertainties in the durability prediction of RC structures as long as its scattering cannot be sufficiently controlled. This leads to consider a single parameter CBI as the most relevant way to address chloride binding modeling in order to make a better management of uncertainty possible.
- The last part of the present paper has dealt with the introduction of correlation coefficients between the porosity, the effective chloride diffusion coefficient and the slope of the chloride binding isotherm. The authors have observed no significant influence of correlation effects on reliability SL predictions. Adding correlations between input data just seems to modify the influence of input data but in a moderate way. More investigations are however needed to confirm these results.

These conclusions can be summarized as follows: the concrete cover depth, the critical chloride content and the effective chloride diffusion coefficient are crucial parameters. This may lead to consider a simple model based on Fick's second law for the description of chloride penetration in immersed concrete. Nevertheless, it is necessary to bear in mind that only chloride content profiles are probably not sufficient to predict SL because, as recalled in the paper and even if not yet really well established, the propagation of corrosion is certainly highly controlled by the presence of other species like hydroxyl and alkali ions. This consideration simply points out the benefits of more sophisticated models than those based on the mono-diffusion Fick approach.

In the literature, chloride ingress models developed for saturated conditions are often used for high performance concretes placed in tidal zone. It would be interesting to expand the conclusions of the present study for these kinds of concrete which remain closely saturated.

All these conclusions allow a deeper understanding of chloride ingress models since a robust framework has been proposed for reliability service life calculations. The sensitivity analysis quantifies the influence of each input data (mean, standard deviation and correlation coefficient) and enables to identify the input data which necessitate a thorough management of their uncertainties. This finally allows to propose relevant and robust tools to predict SL but also a strategy to limit expensive experimental tests, necessary to determine input data.

7. Funding

This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

Appendix A. Description of ion adsorption onto *C-S-H*

Table 4 summarizes the considered equations describing the competitive adsorption onto solid matrix. The authors add the hypothesis that the capacity of solid matrix to adsorb is constant for all ions. Constants of adsorption reaction are assumed to be equal to those of adsorption reactions onto *C-S-H*. Such hypothesis is also used by other authors [10,67]. Thus, analytical relationships (see Eqs. (13) and (14)) between the content of bound ions and the free concentration of ions can be written. First, let us note D as:

$$D = 1 + K_{OH}c_{OH^-} + \left(K_{Ca} + K_{CaSO_4}c_{SO_4^{2-}} + K_{CaCl}c_{Cl^-}\right)\frac{c_{Ca^{2+}}}{c_{H^+}} + \frac{K_{Na}c_{Na^+} + K_K c_{K^+}}{c_{H^+}} + K_{Cl}c_{Cl^-} \quad (13)$$

Analytical relationships are then:

$$\begin{cases} s_{OH} = C_{ads}\frac{K_{OH}c_{OH^-}}{D} \\ s_{Cl} = C_{ads}\frac{(K_{CaCl}\frac{c_{Ca^{2+}}}{c_{H^+}} + K_{Cl})c_{Cl^-}}{D} \\ s_{Ca} = C_{ads}\frac{(K_{Ca} + K_{CaSO_4}c_{SO_4^{2-}} + K_{CaCl}c_{Cl^-})c_{Ca^{2+}}}{Dc_{H^+}} \\ s_{SO_4} = C_{ads}\frac{K_{CaSO_4}c_{SO_4^{2-}}c_{Ca^{2+}}}{Dc_{H^+}} \\ s_{Na} = C_{ads}\frac{K_{Na}c_{Na^+}}{Dc_{H^+}} \\ s_K = C_{ads}\frac{K_K c_{K^+}}{Dc_{H^+}} \end{cases} \quad (14)$$

where the parameter C_{ads} $(-)$ has to be calibrated. $s_{OH}, s_{Cl}, s_{Ca}, s_{SO_4}, s_{Na}$ and s_K are the bound content (mol/m^3) of hydroxyl, chloride, calcium, sulfate, sodium, and potassium ions, respectively.

References

[1] NF EN 1992-1-1 Eurocode 2 – design of concrete structures - Part 1–1: general rules and rules for buildings (October 2005).
[2] NF EN 206 Concrete – specification, performance, production and conformity (November 2014).
[3] M. Alexander, J. Mackechnie, Y. Ballim, Guide to the Use of Durability Indexes for Achieving Durability in Concrete Structures, Tech. rep., University of Cape Town and University of the Witwatersrand, 1999.
[4] V. Baroghel-Bouny, Concrete design for a given structure service life-durability management with regards to reinforcement corrosion and alkali-silica reaction. State-of-the-art and guide for the implementation of a predictive performance approach based upon durability indicators, Scientific and Technical Documents of AFGC (AFGC, Paris, issue in French: 2004 & issue in

English: 2007).
[5] J. Bickley, R.D. Hooton, K.C. Hover, Preparation of a Performance-based Specification for Cast-in-place Concrete, Tech. rep, RMC Research Foundation, 2006.
[6] X. Shi, N. Xie, K. Fortune, J. Gong, Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: an overview, Constr. Build. Mater. 30 (2012) 125–138, http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.038. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181100715X>.
[7] S. Engelund, C. Edvardsen, L. Mohr, General guidelines for durability design and redesign, Report R15, EU-Brite EuRam III project BE95-1347 DuraCrete. Probabilistic performance based durability design of concrete structures (2000).
[8] M. Jensen, K.D. Weerdt, B. Johannesson, M. Geiker, Use of a multi-species reactive transport model to simulate chloride ingress in mortar exposed to NaCl solution or sea-water, Comput. Mater. Sci. 105 (2015) 75–82, http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.04.023. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702561500261X>.
[9] B. Johannesson, K. Yamada, L.-O. Nilsson, Y. Hosokawa, Multi-species ionic diffusion in concrete with account to interaction between ions in the pore solution and the cement hydrates, Mater. Struct. 40 (7) (2007) 651–665, http://dx.doi.org/10.1617/s11527-006-9176-y.
[10] O.P. Kari, Y. Elakneswaran, T. Nawa, J. Puttonen, A model for a long-term diffusion of multispecies in concrete based on ioncement-hydrate interaction, J. Mater. Sci. 48 (12) (2013) 4243–4259, http://dx.doi.org/10.1007/s10853-013-7239-3.
[11] J. Marchand, E. Samson, Y. Maltais, R. Lee, S. Sahu, Predicting the performance of concrete structures exposed to chemically aggressive environment - field validation, Mater. Struct. 35 (10) (2002) 623–631, http://dx.doi.org/10.1007/BF02480355.
[12] T.Q. Nguyen, V. Baroghel-Bouny, P. Dangla, Prediction of chloride ingress into saturated concrete on the basis of a multi-species model by numerical calculations, Comput. Concr. 3 (2006) 401–422.
[13] L. Tang, Engineering expression of the clinconc model for prediction of free and total chloride ingress in submerged marine concrete, Cem. Concr. Res. 38 (89) (2008) 1092–1097, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.03.008. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884608000720>.
[14] O. Truc, J.-P. Ollivier, L.-O. Nilsson, Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test - MsDiff code, Cem. Concr. Res. 30 (10) (2000) 1581–1592, http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00305-7. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600003057>.
[15] E. Bastidas-Arteaga, A. Chateauneuf, M. Sánchez-Silva, P. Bressolette, F. Schoefs, A comprehensive probabilistic model of chloride ingress in unsaturated concrete, Eng. Struct. 33 (3) (2011) 720–730, http://dx.doi.org/10.1016/j.engstruct.2010.11.008. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141029610004281>.
[16] F. Deby, M. Carcassès, A. Sellier, Probabilistic approach for durability design of reinforced concrete in marine environment, Cem. Concr. Res. 39 (5) (2009) 466–471, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.03.003. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609000507>.
[17] F. Duprat, Reliability of RC beams under chloride-ingress, Constr. Build. Mater. 21 (8) (2007) 1605–1616, http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.08.002. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061806001759>.
[18] R. Ferreira, Probability-based Durability Analysis of Concrete Structures in Marine Environment (Ph.D. thesis), Escola de Engenharia Universidade do Minho, 2004.
[19] T.J. Kirkpatrick, R.E. Weyers, C.M. Anderson-Cook, M.M. Sprinkel, Probabilistic model for the chloride-induced corrosion service life of bridge decks, Cem. Concr. Res. 32 (12) (2002) 1943–1960, http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00905-5. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602009055>.
[20] R. Muigai, P. Moyo, M. Alexander, Durability design of reinforced concrete structures: a comparison of the use of durability indexes in the deemed-to-satisfy approach and the full-probabilistic approach, Mater. Struct. 45 (8) (2012) 1233–1244, http://dx.doi.org/10.1617/s11527-012-9829-y.
[21] P.C. Ryan, A.J. O'Connor, Probabilistic analysis of the time to chloride induced corrosion for different self-compacting concretes, Constr. Build. Mater. 47 (2013) 1106–1116, http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.110. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813005230>.
[22] B. Saassouh, Z. Lounis, Probabilistic modeling of chloride-induced corrosion in concrete structures using first- and second-order reliability methods, Cem. Concr. Compos. 34 (9) (2012) 1082–1093, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.05.001. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946512001023>.
[23] A. Siemes, C. Gehlen, A. Lindvall, A. Arteaga, H. Ludwig, Statistical quantification of the variables in the limit state functions, Tech. rep., EU-Brite EuRam III project BE95-1347 DuraCrete. Probabilistic performance based durability design of concrete structures (1999).
[24] S.G. Rabinovich, Measurement Errors and Uncertainties: Theory and Practice, Springer Science & Business Media, 2006.
[25] S. Pradelle, M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, Comparison of existing chloride ingress models within concretes exposed to seawater, Mater. Struct. 49 (11) (2016) 4497–4516, http://dx.doi.org/10.1617/s11527-016-0803-y.
[26] V. Baroghel-Bouny, X. Wang, M. Thiéry, M. Saillio, F. Barberon, Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by analytical model or numerical inverse analysis, Cem. Concr. Res. 42 (9) (2012) 1207–1224, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.05.008. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612001251>.
[27] T.Q. Nguyen, Physico-chemical Modelling of the Penetration of Chloride Ions in Cementitious Materials (in French) (Ph.D. thesis), Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2007.
[28] X. Wang, Modelling of Multispecies Transport in Cementitious Materials, Saturated or Unsaturated and Possibly Carbonated (in French) (Ph.D. thesis), Université Paris-Est, 2012.
[29] Q. Yuan, C. Shi, G.D. Schutter, K. Audenaert, D. Deng, Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environments: An oreview, Constr. Build. Mater. 23 (1) (2009) 1–13, http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.004. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006180800055X>.
[30] U. Angst, B. Elsener, C.K. Larsen, ø Vennesland, Critical chloride content in reinforced concrete a review, Cem. Concr. Res. 39 (12) (2009) 1122–1138, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.08.006. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609002099>.
[31] G. Glass, N. Buenfeld, The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, Corros. Sci. 39 (5) (1997) 1001–1013, http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(97)00009-7. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X97000097>.
[32] C.L. Page, Initiation of chloride-induced corrosion of steel in concrete: role of the interfacial zone, Mater. Corros. 60 (8) (2009) 586–592, http://dx.doi.org/10.1002/maco.200905278.
[33] D. Hausmann, Steel corrosion in concrete: how does it occur?, Materials protection 11 (1967) 19–23
[34] M.C. Alonso, M. Sanchez, Analysis of the variability of chloride threshold values in the literature, Mater. Corros. 60 (8) (2009) 631–637, http://dx.doi.org/10.1002/maco.200905296.
[35] V. Garcia, R. François, M. Carcassès, P. Gegout, Potential measurement to determine the chloride threshold concentration that initiates corrosion of reinforcing steel bar in slag concretes, Mater. Struct. 47 (9) (2014) 1483–1499, http://dx.doi.org/10.1617/s11527-013-0130-5.
[36] D. Izquierdo, C. Alonso, C. Andrade, M. Castellote, Potentiostatic determination of chloride threshold values for rebar depassivation: Experimental and statistical study, Electrochim. Acta 49 (1718) (2004) 2731–2739, http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2004.01.034. Electrochemical Methods in Corrosion Research, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468604002403>.
[37] R.B. Polder, Critical chloride content for reinforced concrete and its relationship to concrete resistivity, Mater. Corros. 60 (8) (2009) 623–630, http://dx.doi.org/10.1002/maco.200905302.
[38] S. Poulsen, H. Srensen, Chloride Threshold Values – State of the Art, Tech. rep., Danish Expert Centre for Infrastructure Constructions, 2012.
[39] J. Walraven, Model Code 2010-First complete draft, Vol. 1: Model Code, Vol. 55, fib Fédération Internationale du Béton, 2010.
[40] M. Lemaire, A. Chateauneuf, J.C. Mitteau, Structural Reliability, John Wiley & Sons Inc, 2009.
[41] S. Mohammadkhani Shali, C. Cremona, Damage effects on system redundancy for existing reinforced concrete bridges using response surface methods, in: V. Vinnem (Ed.), ESRL, Safety and Reliability Conference, Norway, 2007.
[42] S. Mohammadkhani Shali, Study of System Redundancy in Bridges: Failure Mechanism Analysis Using Response Surface Methods (in French) (Ph.D. thesis), Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2007.
[43] C. Bucher, U. Bourgund, A fast and efficient response surface approach for structural reliability problems, Struct. Saf. 7 (1) (1990) 57–66, http://dx.doi.org/10.1016/0167-4730(90)90012-E. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016747309090012E>.
[44] C. Andrieu, Mechanical Reliability of Structures Subjected to Time-variant Physical Phenomena (in French) (Ph.D. thesis), Université Blaise Pascal/LaRAMA-IFMA, Clermont-Ferrand, 2002.
[45] M. Thiéry, C. Cremona, V. Baroghel-Bouny, Application of the reliability theory to the assessment of carbonation-induced corrosion risk of rebars, Eur. J. Environ. Civ. Eng. 16 (3-4) (2012) 273–287, http://dx.doi.org/10.1080/19648189.2012.667987.
[46] J.-M. Bourinet, C. Mattrand, V. Dubourg, A review of recent features and improvements added to FERUM software, in: Proc. of the 10th International Conference on Structural Safety and Reliability (ICOSSAR'09), Osaka, Japan, 2009.
[47] J. Gulikers, Probabilistic service life modelling of concrete structures: improvement or unrealistic?, in: F. Toutlemonde (Ed.), Concrete under Severe Conditions: Environment and Loading, 2007, pp. 891–902.
[48] C.G. Nogueira, E.D. Leonel, Probabilistic models applied to safety assessment of reinforced concrete structures subjected to chloride ingress, Eng. Fail. Anal. 31 (2013) 76–89, http://dx.doi.org/10.1016/j.engfailanal.2013.01.023. urlhttp://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350630713000332.
[49] NF EN 1990-Annex C Eurocode 0: Basis of structural design – Annex C: Basis for partial factor design and reliability analysis (2003).
[50] A. Boddy, E. Bentz, M. Thomas, R. Hooton, An overview and sensitivity study of a multimechanistic chloride transport model, Cem. Concr. Res. 29 (6) (1999) 827–837, http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00045-9. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884699000459>.

[51] D. Conciatori, E. Grégoire, E. Samson, J. Marchand, L. Chouinard, Sensitivity of chloride ingress modelling in concrete to input parameter variability, Mater. Struct. 48 (9) (2015) 3023–3036, http://dx.doi.org/10.1617/s11527-014-0374-8.
[52] R. Ferreira, Sensitivity analysis of model parameters for corrosion initiation and implications on design, in: R. Ferreira, J. Gulikers, C. Andrade (Eds.), International RILEM Workshop on Integral Service Life Modelling of Concrete Structures, 2013.
[53] N. Rakotovao Ravahatra, T. De Larrard, F. Duprat, E. Bastidas-Arteaga, F. Schoefs, Sensitivity analysis of simplified models of carbonation-extension in spatial variability-updating through bayesian network, in: Proceedings of the 2nd International Symposium on Uncertainty Quantification and Stochastic Modeling, 2014.
[54] X. Zhou, K. Li, Sensitivity study on durability variables of marine concrete structures, J. Mar. Sci. Appl. 12 (2) (2013) 200–207, http://dx.doi.org/10.1007/s11804-013-1186-x.
[55] V. Baroghel-Bouny, M. Thiéry, X. Wang, Performance-based assessment of durability and prediction of rc structure service life: transport properties as input data for physical models, Mater. Struct. 47 (2013) 1669–1691, http://dx.doi.org/10.1617/s11527-013-0144-z.
[56] F. De Larrard, V. Baroghel-Bouny, Ageing of Concrete in Natural Environments: An Experiment for the 21st Century. I: General Considerations and Initial Mechanical Properties of Tested Concrete (in French), Vol. 225, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées, 2000.
[57] A. Khitab, Modelling of Ionic Transfers in Saturated Porous Media: Application to the Penetration of Chlorides into Cementitious Materials (Ph.D. thesis), INSA Toulouse, 2005.
[58] T.S. Nguyen, Influence of the Nature of the Binder and the Temperature on the Transport of Chlorides in Cementitious Materials (in French) (Ph.D. thesis), INSA Toulouse, 2006.
[59] 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.L. 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, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.11.002. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612002578>.
[60] A.G. Dickson, C. Goyet, Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon dioxide System in Sea Water, Version 2, Oak Ridge National Lab, TN (United States), 1994.
[61] V. Baroghel-Bouny, Characterization of Cement Pastes and Concretes-methods, Analysis, Interpretations (in French) (Ph.D. thesis), Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.
[62] M. Codina, C. Cau-dit Coumes, P. Le Bescop, J. Verdier, J. Ollivier, Design and characterization of low-heat and low-alkalinity cements, Cem. Concr. Res. 38 (4) (2008) 437–448, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.12.002. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884607003092>.
[63] J.O. Rawlings, S.G. Pantula, D.A. Dickey, Applied Regression Analysis: A Research Tool, Springer Science & Business Media, 1998.
[64] V. Baroghel-Bouny, K. Kinomura, M. Thiéry, S. Moscardelli, Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials, Cem. Concr. Compos. 33 (8) (2011) 832–847, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.04.007. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946511000801>.
[65] K. Watson, A simple relationship between the compressive strength and porosity of hydrated portland cement, Cem. Concr. Res. 11 (3) (1981) 473–476, http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(81)90119-8. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884681901198>.
[66] T. De Larrard, Variability of Concrete Properties: Experimental Characterization and Probabilistic Modeling of Calcium Leaching in Concrete (in French) (Ph.D. thesis), Ecole Nationale Supérieure de Cachan, 2010.
[67] P. Henocq, Modeling of the Ion Interactions to the Surface of the Calcium Silicate Hydrate (in French) (Ph.D. thesis), Université Cergy-Pontoise, 2005.

Annexe C

Description des outils fiabilistes

Sommaire

C.1 Rappel sur les variables aléatoires et les lois de probabilité 352
C.1.1 Variables aléatoires 352
C.1.2 Lois probabilistes 352
C.2 Principes de l'approche fiabiliste 355
C.3 Approche numérique simplifiée 355
C.3.1 Transformations iso-probabilistes 356
C.3.2 Approximation par un hyperplan : méthode *FORM* 358
C.3.3 Détermination de l'indice de fiabilité : Algorithme de Rackwitz - Fiessler . . . 358
C.4 Approche *FORM* couplée avec la méthode par surfaces de réponse (*FORM-RSM*) 361
C.4.1 Principe de la méthode par surface de réponse (*RSM*) 362
C.4.2 Plan d'expérience 363
C.4.3 Algorithme de calcul des coefficients de la surface de réponse 363
C.4.4 Avantages et inconvénients 364
C.5 Méthode de simulation : méthode de Monte-Carlo 364
C.5.1 Méthode de Monte-Carlo classique 365
C.5.2 Méthode de tirage utilisant le point de conception $P^{\star}$: les tirages d'importance 367
C.6 Synthèse des *toolboxes* MATLAB® ReliabTbx et FERUM 368

Cette annexe se propose de présenter en détail les outils fiabilistes (appelés également probabilistes) utilisés au cours de cette thèse. Rappelons que le principe général de l'approche fiabiliste a été présenté dans la Section 3.3.1. Il sera tout d'abord nécessaire de rappeler quelques propriétés simples sur les variables aléatoires, et notamment les quatre lois de probabilité utilisés dans cette thèse : normale, normale tronquée, log-normale et uniforme. Les méthodes fiabilistes utilisées et les algorithmes sous-jacents seront enfin présentés pour les approches *FORM*, *FORM-RSM* et Monte Carlo avec tirages d'importance. Pour plus d'informations, le lecteur pourra consulter la référence [224].

C.1 Rappel sur les variables aléatoires et les lois de probabilité

C.1.1 Variables aléatoires

Soit une variable aléatoire réelle continue Y. Sa fonction de répartition associée F_{Y} est définie par :

$$F_{\mathrm{Y}}(y) = P(Y \leq y) \tag{C.1}$$

où $P(Y \leq y)$ est la probabilité que la variable aléatoire Y prenne une valeur inférieure ou égale à y. La dérivée de la fonction de répartition d'une variable aléatoire continue est la densité de probabilité notée f_{Y} :

$$F_{\mathrm{Y}}(y) = \int_{-\infty}^{y} f_{\mathrm{Y}}(u)\mathrm{d}u \tag{C.2}$$

Ces fonctions vérifient les deux propriétés suivantes :

$$F_{\mathrm{Y}}(-\infty) = 0 \quad F_{\mathrm{Y}}(+\infty) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{\mathrm{Y}}(u)\mathrm{d}u = 1 \tag{C.3}$$

Il est possible de décrire pour une variable aléatoire Y :

- Sa valeur moyenne m (appelée aussi espérance mathématique) :

$$m = E(Y) = \int_{-\infty}^{+\infty} u f_{\mathrm{Y}}(u)\mathrm{d}u \tag{C.4}$$

- Son écart-type σ (racine carrée de la variance V) :

$$\sigma = (V(Y))^{\frac{1}{2}} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} (m-u)^2 f_{\mathrm{Y}}(u)\mathrm{d}u\right)^{\frac{1}{2}} \tag{C.5}$$

- Son coefficient de variation CV :

$$CV = \frac{\sigma}{m} \tag{C.6}$$

Soit une seconde variable aléatoire réelle continue Z. Le coefficient $r(Y,Z)$ de corrélation linéaire de Bravais-Pearson entre les deux variables aléatoires réelles continues Y et Z est défini de la manière suivante :

$$r(Y,Z) = \frac{E\left[(Y-E(Y))(Z-E(Z))\right]}{\sigma_{\mathrm{Y}}\sigma_{\mathrm{Z}}} = \frac{E(XY)-E(X)E(Y)}{\sigma_{\mathrm{Y}}\sigma_{\mathrm{Z}}} \tag{C.7}$$

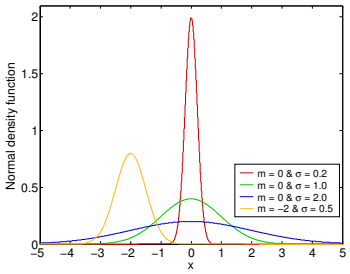
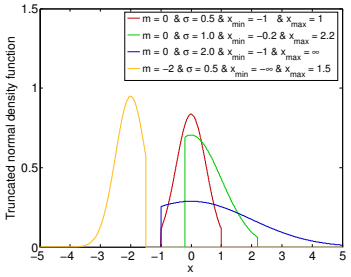
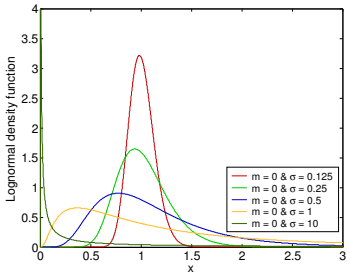
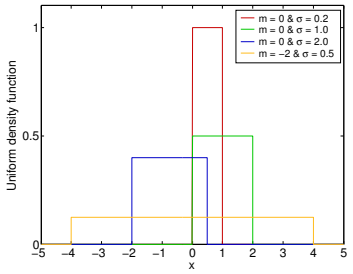
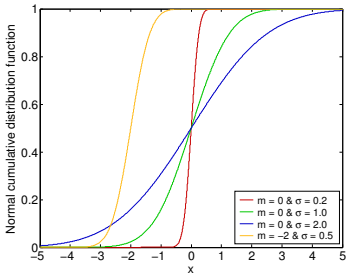
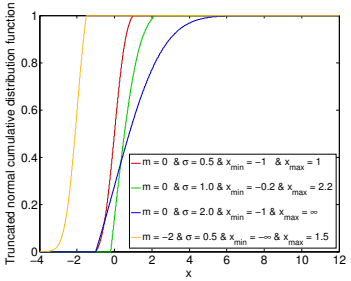
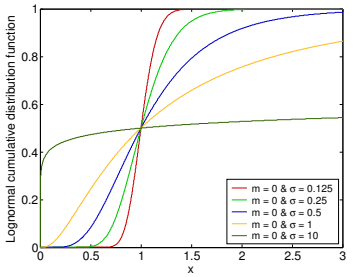
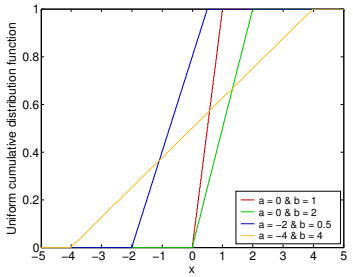
C.1.2 Lois probabilistes

Les lois utilisées lors des modélisations probabilistes de cette thèse sont présentées dans le Tableau C.1. Pour favoriser la compréhension du tableau, il est rappelé que les fonctions ϕ et Φ sont, respectivement,

la densité de probabilité et la fonction de répartition de la loi normale. De plus, la fonction d'erreur, notée erf, est définie de la manière suivante :

$$\begin{array}{rcccl} erf & : & \mathbb{R} & \to & \mathbb{R} \\ & & x & \mapsto & erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} \mathrm{d}t \end{array} \tag{C.8}$$

TABLEAU C.1 – Propriétés des distributions statistiques utilisées dans cette étude.

Loi	Normale	Normale tronquée sur $[a\ b]$	Log-normale	Uniforme
Paramètres	$m \in \mathbb{R}$ et $\sigma^2 \in \mathbb{R}^+$	$(m,a,b) \in \mathbb{R}^3$ et $\sigma^2 \in \mathbb{R}^+$	$\lambda \in \mathbb{R}$ et $\varepsilon \in \mathbb{R}^+$	$a \in \mathbb{R}$ et $b \in \mathbb{R}$
Support	$\mathbb{R}$	$[a\ b]$	$\mathbb{R}^+$	$[a\ b]$
Densité de probabilité	$\phi(y) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{(y-m)^2}{2\sigma^2}\right)$ 	$\frac{\frac{1}{\sigma}}{\Phi(\frac{b-m}{\sigma})-\Phi(\frac{a-m}{\sigma})}\phi\left(\frac{y-m}{\sigma}\right)$ 	$\frac{1}{y\varepsilon\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{[ln(y)-\lambda]^2}{2\varepsilon^2}\right)$ 	$\frac{1}{b-a}$ si $x \in [a\ b]$ 0 sinon 
Fonction de répartition	$\Phi(y) = \frac{1}{2}\left[1+\text{erf}\left(\frac{y-m}{\sigma\sqrt{2}}\right)\right]$ 	$\frac{\frac{1}{\sigma}}{\Phi(\frac{b-m}{\sigma})-\Phi(\frac{a-m}{\sigma})}\int_{-\infty}^{y}\phi\left(\frac{u-m}{\sigma}\right)\text{d}u$ 	$\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\text{erf}\left[\frac{ln(y)-\lambda}{\varepsilon\sqrt{2}}\right]$ 	$\frac{x-a}{b-a}$ si $x \in [a\ b]$ 0 sinon 
Moyenne	m	$m+\sigma\frac{\phi(\frac{a-m}{\sigma})-\phi(\frac{b-m}{\sigma})}{\Phi(\frac{b-m}{\sigma})-\Phi(\frac{a-m}{\sigma})}$	$e^{\lambda+\frac{\varepsilon^2}{2}}$	$\frac{a+b}{2}$
Écart-type	σ	$\sigma\sqrt{1+\frac{\frac{a-m}{\sigma}\phi(\frac{a-m}{\sigma})-\frac{b-m}{\sigma}\phi(\frac{b-m}{\sigma})}{\Phi(\frac{b-m}{\sigma})-\Phi(\frac{a-m}{\sigma})}-\left(\frac{\phi(\frac{a-m}{\sigma})-\phi(\frac{b-m}{\sigma})}{\Phi(\frac{b-m}{\sigma})-\Phi(\frac{a-m}{\sigma})}\right)^2}$	$\sqrt{(e^{\varepsilon^2}-1)e^{2\lambda+\varepsilon^2}}$	$\sqrt{\frac{(b-a)^2}{12}}$

[a] Les paramètres λ et ε sont, respectivement, la moyenne et l'écart-type de la fonction normale $ln(Y)$ associée à la loi log-normale.

C.2 Principes de l'approche fiabiliste

Les approches fiabilistes visent à déterminer la probabilité de défaillance $P_{\mathrm{f}}(t)$, dépendante du temps, comme une fonction des données d'entrées du modèle prédictif de durabilité, considérées comme des variables statistiques. Lemaire *et al.* [224] définit les concepts utilisés dans cette thèse :

- Un vecteur aléatoire $\mathbf{X}$ parmi les données d'entrée des modèles.
- Un scenario de défaillance défini par la fonction d'état limite G :

$$G(\mathbf{X},t) = R(\mathbf{X},t) - S(\mathbf{X},t) \tag{C.9}$$

  où R et S sont, respectivement, des fonctions qui caractérisent la résistance du matériau face aux agents délétères et les sollicitations de l'environnement (dans le cadre de cette thèse, il s'agit de la pénétration des ions chlorure et la carbonatation des matériaux cimentaires). Cette fonction G définit trois états : si S est inférieur à R, c'est le domaine de sécurité ; si S est égal à R, c'est l'état limite ; et si S est supérieur à R, il s'agit du domaine de défaillance.

- La probabilité de défaillance est définie comme :

$$P_{\mathrm{f}}(t) = P(G(\mathbf{X},t) \leq 0) = \int_{G(\mathbf{X},t)\leq 0} f_{\mathbf{X}}(\mathbf{x})dx \tag{C.10}$$

  où $f_{\mathbf{X}}$ est la fonction de densité de probabilité jointe du vecteur aléatoire $\mathbf{X}$.

Le calcul direct de la probabilité de défaillance $P_{\mathrm{f}}(t)$ présente de nombreuses difficultés. D'une part, le domaine de défaillance $G(\mathbf{X},t) \leq 0$ n'est pas nécessairement explicite, notamment si le modèle prédictif de durabilité s'appuie sur une résolution aux éléments finis. D'autre part, dans le cas de variables aléatoires corrélées, la fonction de densité de probabilité jointe $f_{\mathbf{X}}$ ne peut pas être déterminée en utilisant les fonctions de densité de probabilité $f_{\mathrm{X_i}}$ de chaque donnée d'entrée X_{i} et les coefficients de corrélation entre les différentes données d'entrée.

Des méthodes de calcul approché vont être présentées dans les sections suivantes. Chacune de celles-ci est appliquée indépendamment à chaque temps de calcul, avec pour objectif de déterminer la probabilité de défaillance en fonction du temps. Cette approche est satisfaisante [231] puisque la fonction de défaillance G décroît de manière continue et le vecteur de variables aléatoires $\mathbf{X}$ reste indépendant du temps. Les calculs fiabilistes sont réalisés en utilisant deux *toolboxes* ReliabTbx [22, 23, 225] (calcul *FORM-RSM*) et FERUM [232] (calculs *MCIS* et *FORM*) développées dans l'environnement MATLAB®.

C.3 Approche numérique simplifiée

L'approche numérique simplifiée *FORM* (*First Order Reliability Method*) [210, 211, 224–226] repose sur le calcul d'un indice de fiabilité (la notion géométrique est définie dans la suite de cette section ; elle

représente la probabilité de défaillance) et sur des hypothèses sur l'état limite considéré. Cette méthode requière de travailler dans l'espace centré réduit E, c'est-à-dire un espace où toutes les variables sont indépendantes et suivent une loi normale centrée réduite. Dans cette section, seront tout d'abord présentées les transformations permettant de travailler dans cet espace E ; ensuite, le principe de la méthode *FORM* ; et enfin, le problème d'optimisation à résoudre.

C.3.1 Transformations iso-probabilistes

Considérons la transformation Θ^{-1} du vecteur $\mathbf{X}$ de l'espace physique P en un vecteur $\mathbf{U}$ de l'espace centré réduit E de métrique euclidienne :

$$\begin{array}{rcccc} \Theta^{-1} & : & P & \rightarrow & E \\ & & X & \mapsto & \Theta^{-1}(X) = U \end{array} \tag{C.11}$$

Celle-ci est dite iso-probabiliste. Cette transformation conserve par définition la valeur de la probabilité en chacun des points de l'espace physique P dans l'espace centré réduit E. *A priori*, les variables physiques $\mathbf{X} = (X_{\mathrm{i}})_{\mathrm{i}=1\ldots n}$ suivent des lois quelconques et sont corrélées alors que les variables obtenues $\mathbf{U} = (U_{\mathrm{i}})_{\mathrm{i}=1\ldots n}$ sont des variables indépendantes, suivant chacune une loi normale centrée réduite. Cet espace permet ainsi une conduite simple des calculs. La fonction d'état limite est alors appelée H dans l'espace E :

$$G(\mathbf{X}) = G(\Theta(\mathbf{U})) = H(\mathbf{U}) \tag{C.12}$$

D'une part, les problèmes liés aux domaines de définition des densités des variables physiques sont évités puisque la densité gaussienne est à support infini. D'autre part, la différence d'ordre de grandeur des valeurs moyennes des variables physiques est résolue puisque le nouvel espace est centré réduit (les valeurs moyennes sont toutes nulles). Deux types de transformations seront utilisées : les transformations directes et la transformation de Nataf.

La transformation du vecteur $\mathbf{X}$ de l'espace physique P au vecteur $\mathbf{U}$ de l'espace centré réduit E peut être fait de différentes manières. On supposera que les distributions statistiques des variables X_{i} du vecteur $\mathbf{X}$ sont toutes connues ainsi que la matrice de corrélation $\underline{\underline{R}}$. Différents cas peuvent se présenter :

Cas n°1 : Les variables X_{i} du vecteur X sont indépendantes.
Dans ce cas, les variables X_{i} du vecteur $\mathbf{X}$ peuvent être traitées séparément. La variable U_{i}, qui suit une loi normale centrée réduite, peut être déduit de la variable physique X_{i} (qui suit une loi statistique quelconque) :

$$u_{\mathrm{i}} = \Phi^{-1}(F_{X_{\mathrm{i}}}(x_{\mathrm{i}})) \tag{C.13}$$

où Φ et $F_{X_{\mathrm{i}}}$ sont les fonctions de répartition de la loi normale centrée réduite et de la variable aléatoire X_{i}, respectivement. u_{i} et x_{i} sont, respectivement, les réalisations des variables aléatoires U_{i} et X_{i}.

Dans cette étude, plusieurs variables suivent une loi normale ou log-normale. Pour une variable X_{i} suivant une loi normale $\mathrm{N}(m,\sigma)$ ou une loi log normale $\mathrm{LN}(\lambda,\mu)$, la transformation permettant d'obtenir

un vecteur gaussien U_i s'exprime de la manière suivante :

$$x_\mathrm{i} = m + \sigma u_\mathrm{i} \quad \text{(Loi normale)} \tag{C.14}$$

$$x_\mathrm{i} = \frac{\lambda}{\sqrt{1+\frac{\lambda^2}{\varepsilon^2}}} \exp\left(u_\mathrm{i}\sqrt{\ln\left(1+\frac{\varepsilon^2}{\lambda^2}\right)}\right) \quad \text{(Loi log-normale)} \tag{C.15}$$

Cas n°2 : Les variables X_i du vecteur X sont corrélées.
Lorsque les variables sont corrélées et la densité conjointe des variables physiques n'est pas connue, la transformation de Nataf [321] peut être utilisée. Néanmoins, il est nécessaire de connaître les densités marginales, ainsi que la matrice de corrélation $\underline{\underline{R}} = (r_\mathrm{ij})_{i,j}$ (rassemblant les coefficients de corrélation de toutes les variables prises deux à deux). Nataf [321] a défini une fonction de densité conjointe $f_\mathbf{X}$:

$$f_\mathbf{X}(\mathbf{x}) = \phi^n(\mathbf{z}, \underline{\underline{R'}})|J| \tag{C.16}$$

où $\mathbf{z}$ est la réalisation de $\mathbf{Z}$, vecteur de variables aléatoires corrélées suivant chacune une loi normale centrée réduite. $\underline{\underline{R'}}$ est la matrice de corrélation fictive. ϕ^n est la densité de probabilité de la loi multi-normale centrée réduite défini suivant l'équation suivante :

$$\phi^n(\mathbf{z}, \underline{\underline{R'}}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{n}{2}}\det(\underline{\underline{R'}})} \exp\left(-\frac{1}{2}\,{}^t\mathbf{z}\underline{\underline{R'}}^{-1}\mathbf{z}\right) \tag{C.17}$$

$|J|$ est le Jacobien défini suivant l'équation suivante :

$$|J| = \frac{f_{X_1}(x_1) f_{X_2}(x_2) \ldots f_{X_\mathrm{n}}(x_\mathrm{n})}{\phi(z_1)\phi(z_2)\ldots\phi(z_\mathrm{n})} \tag{C.18}$$

La matrice de corrélation fictive $\underline{\underline{R'}} = (r'_\mathrm{ij})_{i,j}$ peut être exprimée de manière implicite par la formule suivante :

$$r_\mathrm{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{x_\mathrm{i}-m_\mathrm{i}}{\sigma_\mathrm{i}}\right)\left(\frac{x_\mathrm{j}-m_\mathrm{j}}{\sigma_\mathrm{j}}\right) \Phi^2(z_\mathrm{i}, z_\mathrm{j}, r'_\mathrm{ij}) \frac{f_{X_\mathrm{i}}(x_\mathrm{i}) f_{X_\mathrm{j}}(x_\mathrm{j})}{\phi(z_\mathrm{i})\phi(z_\mathrm{j})} \mathrm{d}z_\mathrm{i}\mathrm{d}z_\mathrm{j} \tag{C.19}$$

où Φ^2 est la fonction de répartition de la loi bi-normale centrée réduite.

La matrice $\underline{\underline{R'}}$ reste difficile à obtenir : il est nécessaire d'employer une méthode d'intégration itérative. C'est pourquoi des expressions empiriques, approchées et tabulées, sont proposées selon le type de distribution des variables aléatoires X_i et X_j. Elles permettent de calculer le ratio $\frac{r'_\mathrm{ij}}{r_\mathrm{ij}}$. Cette transformation permet donc d'obtenir le vecteur $\mathbf{Z}$ de variables aléatoires suivant des lois normales centrées réduites et corrélées deux à deux. La matrice de corrélation $\underline{\underline{R'}}$ du vecteur $\mathbf{Z}$ étant connue par l'équation C.19 ou par la tabulation des ratios $\frac{r'_\mathrm{ij}}{r_\mathrm{ij}}$, il est alors possible d'employer une décomposition de Cholesky (la matrice $\underline{\underline{R'}}$ étant généralement symétrique et définie positive). Ainsi, on obtient :

$$\underline{\underline{R'}} = {}^t\underline{\underline{L'}}\underline{\underline{I}}\underline{\underline{L'}} \tag{C.20}$$

où $\underline{\underline{L'}}$ est une matrice triangulaire inférieure.

Ainsi, le vecteur $\mathbf{U}$, vecteur de variables aléatoires indépendantes suivant chacune une loi normale centrée réduite de l'espace E, et associé au vecteur $\mathbf{X}$ de l'espace physique P peut être calculé de la manière suivante :

$$\mathbf{U} = \underline{\underline{L'}}^{-1}\mathbf{Z} \tag{C.21}$$

C.3.2 Approximation par un hyperplan : méthode *FORM*

Dans l'espace E, la probabilité de défaillance s'écrit :

$$P_{\mathrm{f}} = \int_{H(\mathbf{u})\leq 0} \phi^n(\mathbf{u})\mathrm{d}u_1\,\mathrm{d}u_2 ... \mathrm{d}u_{\mathrm{n}} \tag{C.22}$$

L'indice de fiabilité β s'identifie comme étant la distance entre l'origine de l'espace E et la surface d'état limite $H(\mathbf{U}) = 0$ définie dans le nouvel espace de variables normalisées. L'indice de fiabilité correspond alors à la solution au problème d'optimisation :

$$\beta = min_{H(\mathbf{U})=0}\left(\sum_{\mathrm{i}=1}^{n} U_{\mathrm{i}}^2\right)^{\frac{1}{2}} = min_{H(\mathbf{U})=0}\left({}^t\mathbf{U}.\mathbf{U}\right)^{\frac{1}{2}} = ||\mathbf{U}^\star|| \tag{C.23}$$

où $\mathbf{U}^\star$ est le vecteur coordonnées du point de fonctionnement $P^\star$ (point de la surface d'état limite $H(\mathbf{U}) = 0$ le plus proche de l'origine) dans l'espace centré réduit.

Cette méthode approchée appelée de type *FORM* (*First Order Reliability Method*) tend à approximer la surface d'état limite ($H(\mathbf{U}) = 0$) par un hyperplan tangent au point de fonctionnement $P^\star$ (cf. Figure C.1). Les coordonnées dans l'espace E du vecteur orthogonal à ce plan (dirigé vers le domaine de défaillance ($H(\mathbf{U}) < 0$)) sont appelées cosinus directeurs et notées $\mathbf{ff} = (\alpha_{\mathrm{i}})_{\mathrm{i}=1...n}$. La probabilité de défaillance est ainsi définie à partir d'une approximation du premier ordre :

$$P_{\mathrm{f}} \simeq \Phi(-\beta) \tag{C.24}$$

où Φ est la fonction de répartition de la loi normale centrée réduite.

C.3.3 Détermination de l'indice de fiabilité : Algorithme de Rackwitz - Fiessler

L'indice de fiabilité β est la solution du problème d'optimisation sous contrainte décrit par l'équation C.23. La méthode de Rackwitz - Fiessler est une adaptation de la méthode du gradient projeté au problème de la fiabilité mécanique. L'algorithme se base donc sur une suite de vecteurs $\mathbf{U}^k$, suite de vecteurs avec $\mathbf{U}^0$ bien choisi (le plus souvent le vecteur nul est choisi pour initier l'algorithme une première fois). À l'itération k, la surface ($H(\mathbf{U}) = H(\mathbf{U}^k)$) est approximée par l'hyperplan tangent à celle-ci en $\mathbf{U}^k$. Il est alors nécessaire de définir le vecteur $\boldsymbol{\alpha}^k$, vecteur unitaire normal à ce plan dirigé vers le

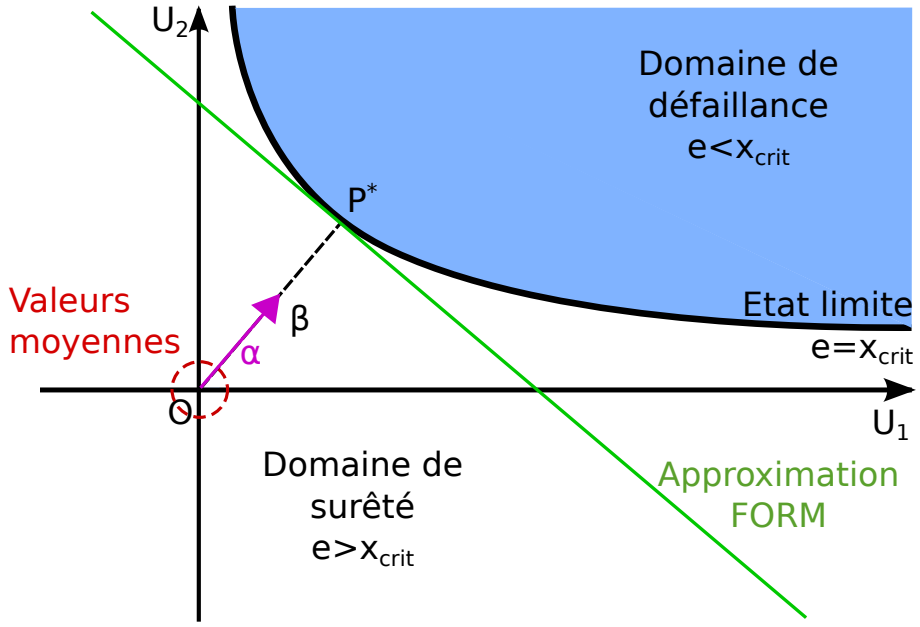


FIGURE C.1 – Illustration de la méthode *FORM* pour deux variables centrées réduites (u_1, u_2) de l'espace E.

domaine de défaillance et défini par l'équation suivante :

$$\boldsymbol{\alpha}^k = \frac{\mathbf{grad}\, H(\mathbf{U}^k)}{||\mathbf{grad}\, H(\mathbf{U}^k)||} \tag{C.25}$$

Le vecteur gradient de la fonction d'état limite $\mathbf{grad}\, H(\mathbf{U}^k)$ est défini suivant la formule suivante :

$$\mathbf{grad}\, H(\mathbf{U}^k) = \left(\frac{\partial H(\mathbf{U}^k)}{\partial U_1}, \frac{\partial H(\mathbf{U}^k)}{\partial U_2}, ..., \frac{\partial H(\mathbf{U}^k)}{\partial U_\mathrm{n}} \right) \tag{C.26}$$

Il est à noter que le calcul du gradient défini dans l'Équation C.26 s'effectue dans l'espace centré réduit E alors que la fonction d'état limite H n'est pas connue explicitement ($H(\mathbf{U}) = G.\Theta(\mathbf{X})$). Il est donc nécessaire d'employer le changement de variables suivant la formule ci-dessous :

$$\frac{\partial H(\mathbf{U}^k)}{\partial U_\mathrm{i}} = \frac{\partial G(\mathbf{X}^k)}{\partial X_1}\frac{\partial X_1}{\partial U_\mathrm{i}} + \frac{\partial G(\mathbf{X}^k)}{\partial X_2}\frac{\partial X_2}{\partial U_\mathrm{i}} + ... + \frac{\partial G(\mathbf{X}^k)}{\partial X_\mathrm{n}}\frac{\partial X_\mathrm{n}}{\partial U_\mathrm{i}} = \mathbf{grad}\, G(\mathbf{X}^k).\frac{\partial \mathbf{X}^k}{\partial U_\mathrm{i}} \tag{C.27}$$

Le vecteur $\dfrac{\partial \mathbf{X}^k}{\partial U_\mathrm{i}}$ peut se calculer par différences finies à l'aide de la transformation Θ pour passer de l'espace physique P à l'espace E :

$$\frac{\partial \mathbf{X}^k}{\partial U_\mathrm{i}} = \frac{\Theta(\mathbf{U}^k + \Delta u_\mathrm{i}\mathbf{e}_\mathrm{i}) - \Theta(\mathbf{U}^k - \Delta u_\mathrm{i}\mathbf{e}_\mathrm{i})}{2\Delta u_\mathrm{i}} \tag{C.28}$$

où $\mathbf{e}_\mathrm{i}$ est le vecteur unitaire d'une base de l'espace E. De la même manière, le calcul des composantes du gradient $\mathbf{grad}\, G(\mathbf{X}^k)$ peut se calculer par différences finies si la fonction G n'est pas connue explici-

tement :

$$\frac{\partial G(\mathbf{X}^k)}{\partial X_\mathrm{i}} = \frac{G(\mathbf{X}^k + \Delta x_\mathrm{i}\mathbf{E}_\mathrm{i}) - G(\mathbf{X}^k - \Delta x_\mathrm{i}\mathbf{E}_\mathrm{i})}{2\Delta x_\mathrm{i}} \tag{C.29}$$

où $\mathbf{E}_\mathrm{i}$ est le vecteur unitaire d'une base de l'espace P. Le problème des résolutions numériques des Équations C.28 et C.29 réside dans le choix des incréments afin d'assurer la précision et la convergence du schéma numérique. Pour l'Équation C.28, l'utilisation de la transformation isoprobabiliste Θ permet d'attribuer une valeur très faible à l'incrément Δu_i (par exemple, 10^{-7} pour Deby [210]). En revanche, le choix de l'incrément pour l'Équation C.29 reste plus difficile à établir. Ce calcul constitue une source d'instabilité importante de l'algorithme de Rackwitz - Fiessler.

Il faut également définir la norme β^k du vecteur $\mathbf{U}^k$ suivant la formule suivante :

$$\beta^k = \left({}^t\mathbf{U}^k.\mathbf{U}^k\right)^{\frac{1}{2}} \tag{C.30}$$

Le vecteur suivant $\mathbf{U}^{k+1}$ se définit alors comme la somme de deux vecteurs : la projection de $\mathbf{U}^k$ sur la droite passant par l'origine et le vecteur directeur $\boldsymbol{\alpha}^k$ et un vecteur correction permettant de tenir compte de la valeur de $H(\mathbf{U}^k)$:

$$\mathbf{U}^{k+1} = ({}^t\mathbf{U}^k.\boldsymbol{\alpha}^k)\boldsymbol{\alpha}^k + \frac{H(\mathbf{U}^k)}{||\mathbf{grad}(H(\mathbf{U}^k))||}\boldsymbol{\alpha}^k \tag{C.31}$$

De cette expression, il est possible d'en déduire le vecteur $\boldsymbol{\alpha}^{k+1}$ (avec l'Équation C.25) et la norme β^{k+1} du vecteur $\mathbf{U}^{k+1}$ (en utilisant l'Équation C.30). Numériquement, l'algorithme cesse les itérations dès que les deux précisions ε_1 et ε_2 sont obtenues :

$$|\beta^{k+1} - \beta^k| \leq \varepsilon_1 \text{ et } H(\mathbf{U}^{k+1}) \leq \varepsilon_2 \tag{C.32}$$

La limite de cette séquence itérative, appelée $\mathbf{U}^\star$, est proportionnelle au vecteur $\boldsymbol{\alpha}^\star$, vecteur unitaire normal à la surface d'état limite ($H(\mathbf{U}) = 0$) en $P^\star$, orientée vers le domaine de défaillance ($H(\mathbf{U}) < 0$). Il est défini par la formule suivante :

$$\mathbf{U}^\star = \beta\boldsymbol{\alpha}^\star = \mathbf{OP}^\star \tag{C.33}$$

Pour éviter d'obtenir une valeur β correspondant à un minimum local, il est nécessaire de recourir plusieurs fois à l'algorithme en choisissant des vecteurs $\mathbf{U}_0$ différents. Il faut alors retenir le minimum des β obtenus.

L'algorithme de Rackwitz - Fiessler fonctionne efficacement lorsque la surface d'état limite ($H(\mathbf{U}) = 0$) est relativement régulière et lorsque l'implémentation numérique de la fonction d'état limite G est robuste pour avoir un calcul précis du gradient.

Une synthèse de la méthode *FORM* est présentée à la Figure C.2.

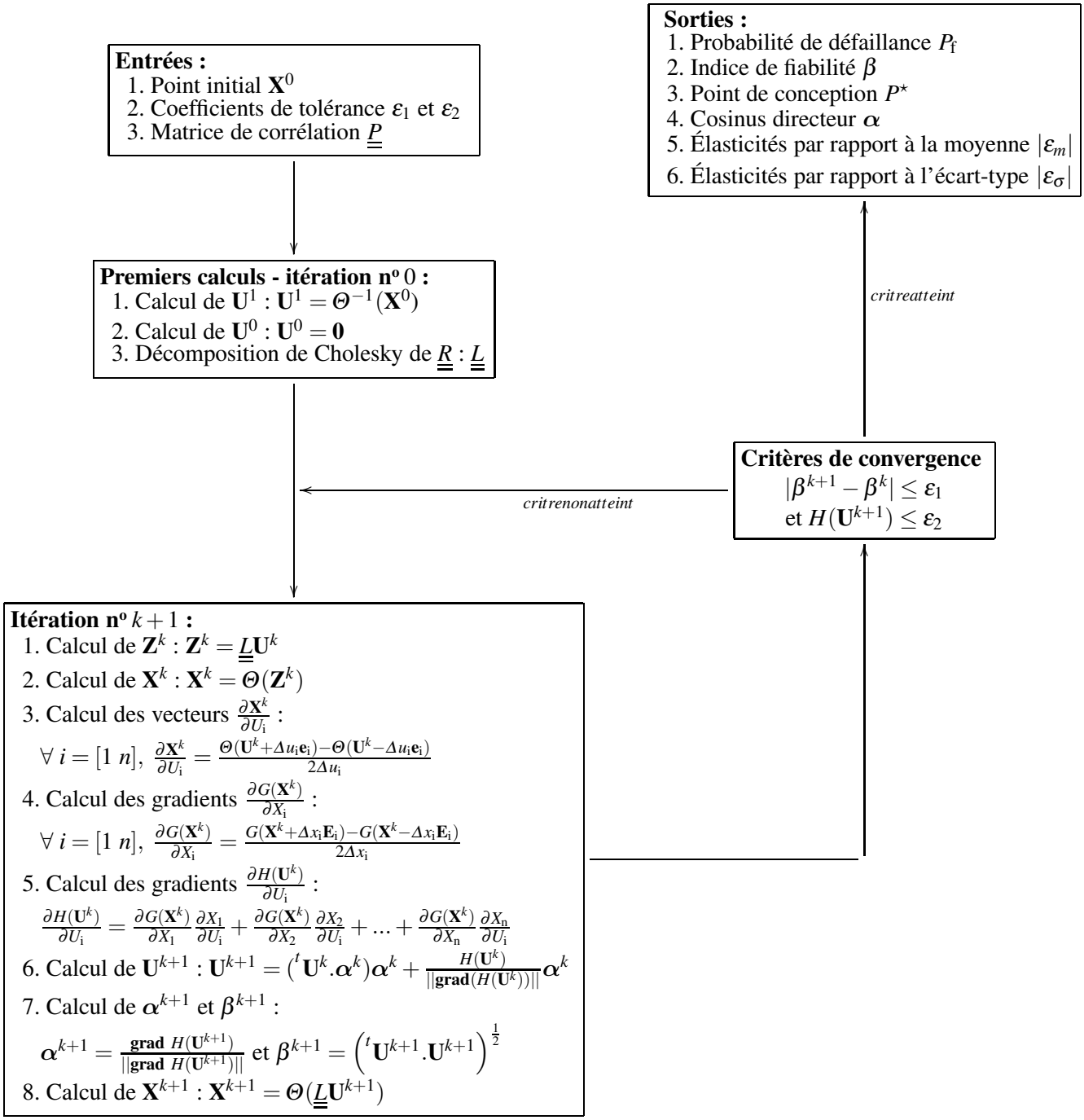


FIGURE C.2 – Synthèse de l'approche *FORM*.

C.4 Approche *FORM* couplée avec la méthode par surfaces de réponse (*FORM-RSM*)

L'approche probabiliste requiert la définition de l'état de défaillance de la structure par une fonction d'état limite G. Il est néanmoins difficile d'appréhender cette fonction de défaillance dans de nombreux

cas. En effet, l'expression analytique n'est pas toujours simple à manipuler, ou bien, celle-ci est définie de manière implicite. Ce constat implique des codes de calculs extrêmement complexes et coûteux en temps de résolution. Pour surmonter cette difficulté, il est possible d'approcher la fonction d'état limite par une représentation de forme simple au voisinage du point de conception $P^{\star}$, dite surface de réponse. L'approximation de la surface d'état limite se fait dans l'espace centré réduit E afin de surmonter la non-uniformité des grandeurs physiques et de faciliter le traitement probabiliste.

C.4.1 Principe de la méthode par surface de réponse (*RSM*)

Le principe de la méthode par surface de réponse (*RSM*, tiré de l'anglais *Response Surface Method*) [224–226, 228] est d'approcher la fonction d'état limite implicite H (à partir de calcul numérique) par une fonction équivalente $\hat{H}$ en termes de réponse, explicite et simple à manipuler. Cela permet un gain de temps de calcul appréciable par rapport au calcul avec un modèle complexe (on passe de quelques minutes à quelques secondes). Des polynômes de différents degrés, avec ou sans termes mixtes, peuvent être considérés pour approcher la fonction d'état limite. Dans cette étude, nous retiendrons un polynôme du second degré sans terme mixte :

$$\hat{H}(\mathbf{U}) = a_0 + \sum_{\mathrm{i}=1}^{n} a_{\mathrm{i}} U_{\mathrm{i}} + \sum_{\mathrm{i}=1}^{n} a_{\mathrm{ii}} U_{\mathrm{i}}^2 \tag{C.34}$$

où $\mathbf{a} = (a_0, a_{\mathrm{i}}, a_{\mathrm{ii}})$ sont des coefficients indéterminés (au nombre de $2n+1$).

Pour déterminer les coefficients $\mathbf{a}$, il faut pour cela employer la méthode de régression dite des moindres carrés : un ensemble de vecteurs ($\mathbf{U}^k$), appelé plan d'expérience, dont le nombre est égal à celui des coefficients $\mathbf{a}$ à déterminer, est choisi pour lesquels la valeur exacte $H(\mathbf{U}^k)$ est calculée. La matrice d'expérience $\underline{\underline{M_{exp}}}$ est alors définie :

$$\underline{\underline{M_{exp}}} = \begin{bmatrix} 1 & U_1^1 & \cdots & U_{\mathrm{n}}^1 \\ 1 & U_1^2 & \cdots & U_{\mathrm{n}}^2 \\ & & \vdots & \\ 1 & U_1^{2n+1} & \cdots & U_{\mathrm{n}}^{2n+1} \end{bmatrix} \tag{C.35}$$

On va alors chercher à minimiser l'erreur suivante :

$$min\left(\sum_{k=1}^{2n+1} \left(H(\mathbf{U}^k) - \hat{H}(\mathbf{U}^k) \right) \right) \tag{C.36}$$

Ce problème de minimisation peut être réécrit et les coefficients de la surface de réponse $\mathbf{a}$ sont détermi-

nés suivant l'équation :

$$\mathbf{a} = \left({}^{t}\underline{\underline{M_{exp} M_{exp}}} \right)^{-1} \begin{bmatrix} H(\mathbf{U}^1) \\ H(\mathbf{U}^2) \\ \vdots \\ H(\mathbf{U}^{2n+1}) \end{bmatrix} \tag{C.37}$$

C.4.2 Plan d'expérience

L'ensemble des points de calage constitue le plan d'expérience. Il existe de nombreux plans d'expérience. Le plan d'expérience le plus simple et qui sera retenu est le plan en étoile de rayon Δ, centré autour du point $(\mathbf{U^c})$ (*cf.* Figure C.3).

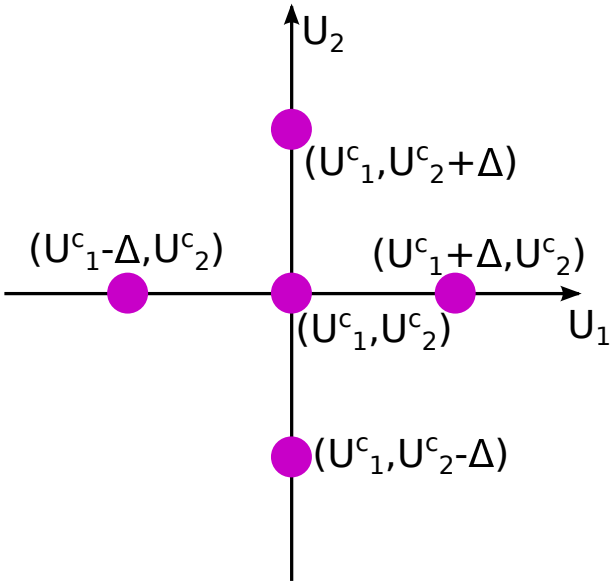


FIGURE C.3 – Représentation du plan d'expérience en étoile pour deux variables centrées réduites (u_1, u_2) de l'espace E.

Il comprend $2n+1$ points, où n est le nombre de variables aléatoires. Il reste très simple à générer puisque chaque variable U_i comprend seulement trois niveaux de valeurs ($U_i^c - \Delta$, U_i^c et $U_i^c + \Delta$). Il permet donc d'étudier le comportement quadratique de chaque variable selon un axe, mais il ne fournit pas d'indication sur les interactions entre les variables. Le diamètre du plan est 2Δ. Dans la suite de cette thèse, la valeur de Δ considérée est de 1.

C.4.3 Algorithme de calcul des coefficients de la surface de réponse

Une méthode itérative est mise en œuvre afin de déterminer les différents coefficients $\mathbf{a} = (a_0, a_{\mathrm{i}}, a_{\mathrm{ii}})$ de la surface de réponse. L'algorithme se base donc sur une suite de vecteurs $(\mathbf{U^c})^k$, centre du plan d'expérience en étoile. Cette suite de vecteurs est généralement initiée avec un vecteur $(\mathbf{U^c})^0$, pris égal

au vecteur nul et le scalaire β^0 est donc pris nul. Le premier plan d'expérience est donc centré sur les valeurs moyennes des variables aléatoires (origine de l'espace E).

À l'itération k, les coefficients $\mathbf{a}^k$ de la fonction de performance équivalente $(\hat{H})^k$ sont alors déterminés suivant l'Équation C.37. L'approche *FORM* est ensuite appliquée en considérant la fonction approchée $(\hat{H})^k$. Une fois le point de conception $(P^\star)^k$ de vecteur coordonnées $(\mathbf{U}^\star)^k$ déterminé, il est possible de calculer sa réalisation par la fonction de performance H. Numériquement, les itérations de l'algorithme cessent dès que les deux précisions ε_1 et ε_2 sont obtenues :

$$|(\mathbf{U}^\mathbf{c})^k - (\mathbf{U}^\mathbf{c})^{k-1}| \leq \varepsilon_1 \text{ et } H((\mathbf{U}^\star)^k) \leq \varepsilon_2 \tag{C.38}$$

Dans le cas où ces deux critères numériques ne sont pas atteints, un nouveau point central du plan d'expérience $(\mathbf{U}^\mathbf{c})^{k+1}$ peut être obtenu par une interpolation linéaire entre le point de conception $(\mathbf{U}^\star)^k$ et le précédent point de centrage $(\mathbf{U}^\mathbf{c})^k$:

$$(\mathbf{U}^\mathbf{c})^{k+1} = (\mathbf{U}^\mathbf{c})^k + ((\mathbf{U}^\star)^k - (\mathbf{U}^\mathbf{c})^k)\frac{H((\mathbf{U}^\mathbf{c})^k)}{H((\mathbf{U}^\mathbf{c})^k) - H((\mathbf{U}^\star)^k)} \tag{C.39}$$

Une synthèse de la méthode *FORM* couplée à la méthode par surface de réponse (*FORM-RSM*) est présentée à la Figure C.4.

C.4.4 Avantages et inconvénients

Le principe de la méthode par surface de réponse est d'approcher la fonction d'état limite H par une représentation de forme simple au voisinage du point de conception $P^\star$, dite surface de réponse. L'intérêt d'employer une telle méthode est le gain de temps de calcul puisque la fonction d'état limite approchée $\hat{H}$ utilisée est de forme explicite. De plus, le calcul des gradients dans l'algorithme de Rackwitz – Fiessler s'en retrouve simplifié.

Ce couplage présente néanmoins plusieurs difficultés. Tout d'abord, il faut justifier l'approximation choisie pour la fonction d'état limite H au voisinage du point de conception $P^\star$. Ensuite, il faut initier l'algorithme de détermination des coefficients de la surface de réponse au voisinage du point de conception afin de minimiser le coût du calcul, tout en vérifiant que les points calculés dans l'espace centré réduit E correspondent à des points de l'espace physique P où la fonction de défaillance reste calculable. Enfin, l'approximation de la fonction d'état limite et la construction du plan d'expérience numérique permettant de caler la surface de réponse, alourdissent la procédure. Ainsi, ils conditionnent le résultat fiabiliste et le coût des calculs.

C.5 Méthode de simulation : méthode de Monte-Carlo

Les méthodes de simulation cherchent à calculer directement la probabilité de défaillance. Pour cela, elles requièrent, dans la majorité des cas, la possibilité de réaliser des tirages pseudo-aléatoires du vecteur $\mathbf{X}$.

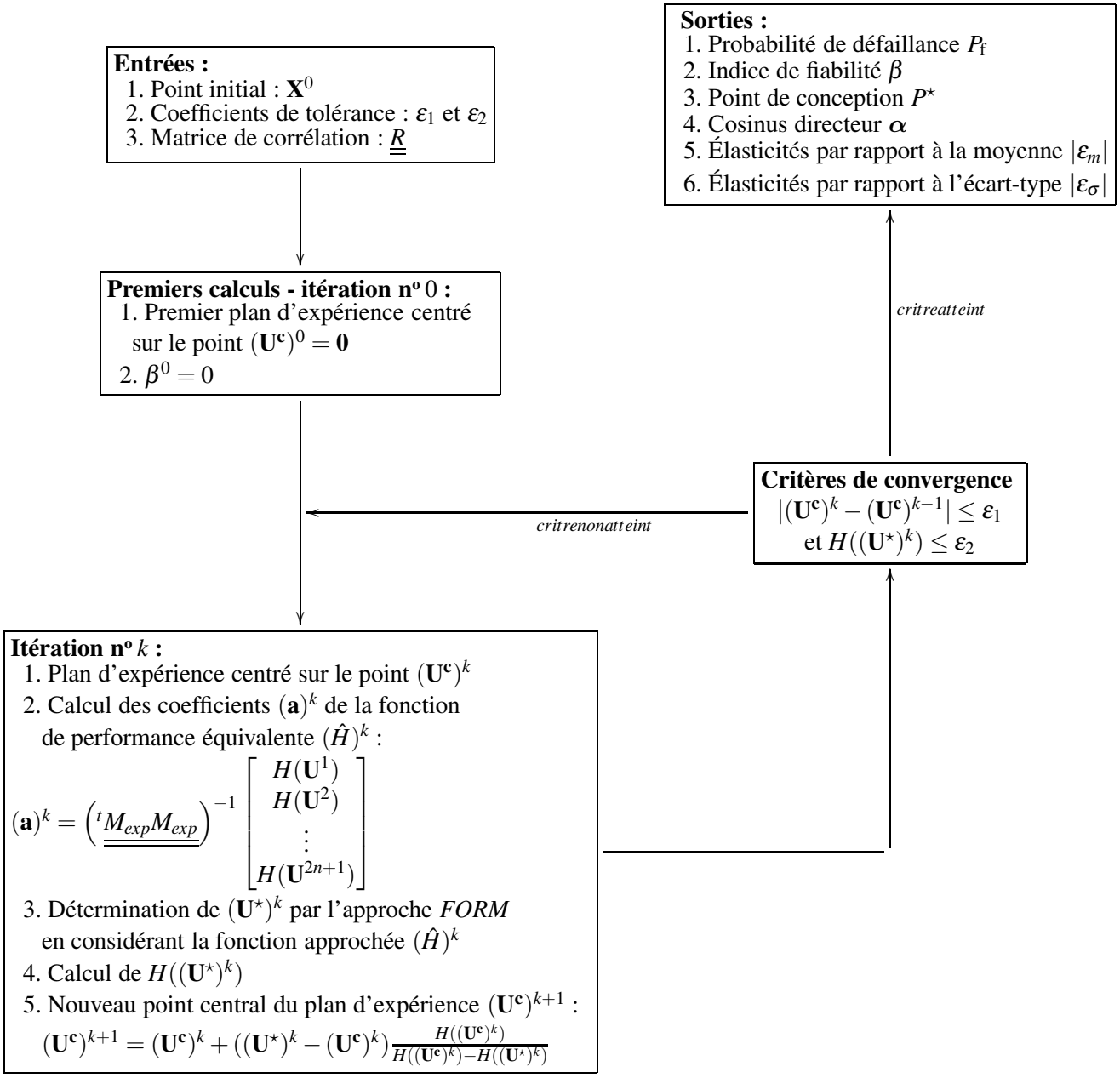


FIGURE C.4 – Synthèse de l'approche *FORM* couplée avec la méthode par surfaces de réponse (*FORM-RSM*).

Les simulations permettent d'obtenir des résultats de référence, puis de conforter les méthodes fiabilistes approchées mises en œuvre.

C.5.1 Méthode de Monte-Carlo classique

La simulation de Monte-Carlo directe [210, 224–226] est une technique permettant d'estimer une espérance ou une intégrale mathématique. Il s'agit d'une application de la loi des grands nombres. Cette

simulation consiste à réaliser un grand nombre de tirages aléatoires, calculer pour chaque tirage la réponse de la fonction d'état limite G et, enfin, exécuter un traitement statistique de cette réponse pour en déduire la probabilité de défaillance. La méthode de simulation de Monte-Carlo est représentée par la Figure C.5.

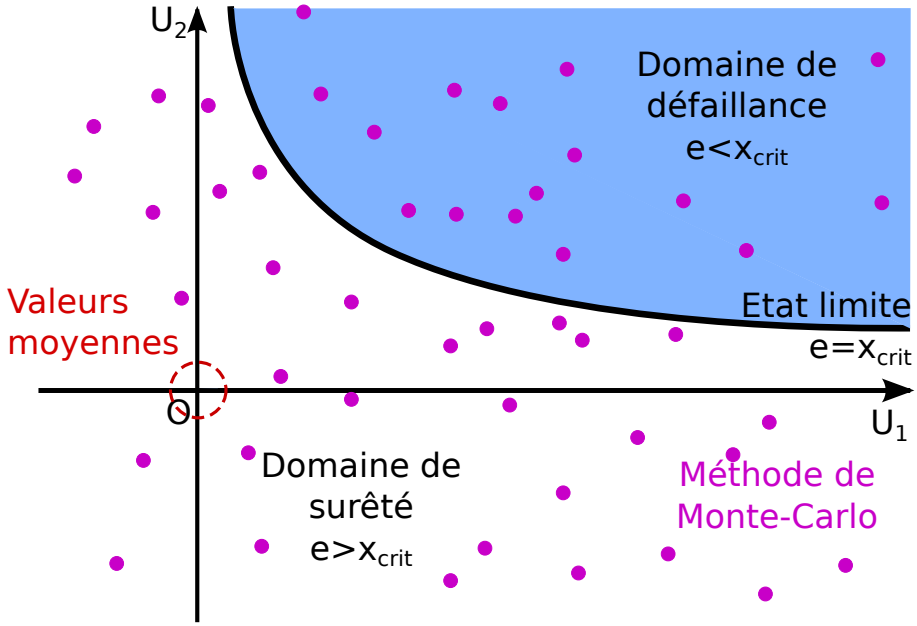


FIGURE C.5 – Illustration de la méthode Monte Carlo classique pour deux variables centrées réduites (u_1, u_2) de l'espace E.

La simulation directe à partir d'un échantillon de taille N se déroule de la manière suivante. Tout d'abord, N vecteurs $\mathbf{U}$ sont générés dans tout l'espace centré réduit E selon la loi multi-normale. Le passage à l'espace P s'effectue simplement avec les transformations isoprobabilistes (*cf.* Section C.3.1). La probabilité de défaillance décrite par l'Équation C.10 peut être également exprimée de la manière suivante :

$$P_\mathrm{f} = \int_E I_{H(\mathbf{u})\leq 0}\phi^n(\mathbf{u})\mathrm{d}u_1\mathrm{d}u_2...\mathrm{d}u_\mathrm{n} = \mathbb{E}(I_{H(\mathbf{u})\leq 0}) \tag{C.40}$$

où E est l'ensemble de l'espace (union des domaines de défaillance, de sûreté et l'état-limite). $I_{H(\mathbf{u})\leq 0}$ est l'indicateur de défaillance défini suivant l'équation :

$$I_{H(\mathbf{u})\leq 0} = \begin{cases} 0 & \text{si} \quad H(\mathbf{u}) > 0 \\ 1 & \text{si} \quad H(\mathbf{u}) \leq 0 \end{cases} \tag{C.41}$$

Pour N tirages aléatoires, un estimateur non biaisé de la probabilité de défaillance P_f est la moyenne empirique de $I_{H(\mathbf{u})\leq 0}$. Soit alors N_f le nombre de cas où pour un vecteur $\mathbf{U}$ des N vecteurs de l'échantillon, la fonction d'état limite H donne un résultat négatif ou nul. L'estimation de la probabilité de défaillance est alors :

$$P_\mathrm{f} \approx P_\mathrm{f}^{MC} = \frac{1}{N}\sum_{\mathrm{i}=1}^{N} I^{(i)}_{H(\mathbf{u})\leq 0} = \frac{N_\mathrm{f}}{N} \tag{C.42}$$

où i est le numéro de tirage.

Le coefficient de variation de l'estimation P_{f}^{MC} [224] est alors égal à :

$$CV^{MC} = \sqrt{\frac{1}{N}\frac{1-P_{\mathrm{f}}^{MC}}{P_{\mathrm{f}}^{MC}}} \tag{C.43}$$

L'erreur diminue donc en fonction de la racine carrée de la taille de l'échantillon testé N. L'augmentation de la précision nécessite donc un coup élevé en termes de nombre de tirages. Ainsi, pour un coefficient de variation de 10% et une probabilité de l'ordre de 10^{-n}, nous obtenons donc une taille d'échantillon égale à 10^{n+2}.

Il est possible de définir un indice de fiabilité β associé à la méthode de Monte-Carlo. Celui-ci se définit de la manière suivante (sa construction se calque sur la méthode *FORM*) :

$$\beta^{MC} = -\Phi^{-1}(P_{\mathrm{f}}^{MC}) \tag{C.44}$$

où Φ est la fonction de répartition de la loi normale centrée réduite. Comme l'utilisation du modèle de Monte-Carlo a un coût de calcul extrêmement élevé, il est donc nécessaire de l'améliorer afin d'en réduire la durée de calcul.

C.5.2 Méthode de tirage utilisant le point de conception $P^{\star}$: les tirages d'importance

Les méthodes basées sur la connaissance du point de conception $P^{\star}$ ont un coût de calcul plus réduit [230]. Celles-ci sont assez avantageuses puisqu'elles proposent un contrôle intéressant de l'approximation *FORM*. Néanmoins, elles ont le même défaut que la méthode *FORM* : si l'algorithme de recherche (algorithme de Rackwitz - Fiessler) n'a pas convergé vers le minimum global, mais vers un minimum local éloigné, les résultats obtenus n'ont plus aucune signification. Nous verrons, par la suite, qu'il est tout de même possible d'estimer la pertinence d'une méthode de Monte-Carlo avec tirages d'importance.

La méthode de Monte-Carlo avec tirages d'importance tire parti d'une constatation générale sur les méthodes fiabilistes : le poids de la probabilité de défaillance est généralement situé au voisinage du point de conception $P^{\star}$. Il est donc avantageux de concentrer les tirages autour de celui-ci (cf. Figure C.6). Le point de conception $P^{\star}$ est préalablement déterminé par la méthode *FORM*. La probabilité de défaillance est alors défini :

$$P_{\mathrm{f}} = \int_{\mathbb{R}^n} I_{H(\mathbf{u})\leq 0}\frac{\phi^n(\mathbf{u})}{\psi(\mathbf{u})}\psi(\mathbf{u})\mathrm{d}u_1\mathrm{d}u_2...\mathrm{d}u_{\mathrm{n}} \tag{C.45}$$

où ψ est une nouvelle densité des tirages à choisir judicieusement. La fonction ψ est en général la densité de la loi normale réduite centrée sur le point de conception $P^{\star}$. Celle-ci est définie suivant l'équation :

$$\psi(\mathbf{u}) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{\pi}{2}}}\exp\left(-\frac{(\mathbf{u}-\mathbf{u}^{\star})}{2}\right) \tag{C.46}$$

Pour obtenir cette densité, un générateur de distribution gaussienne centrée réduite est utilisé. Il suffit

d'effectuer un changement de variable en additionnant le tirage $\mathbf{u}^i$ qui est obtenu avec les coordonnées du point de conception $P^\star$. La probabilité de défaillance est alors estimée de la manière suivante :

$$P_\mathrm{f} \approx \frac{1}{q}\sum_{\mathrm{i}=1}^{q} {I_{H(\mathbf{u})\leq 0}}^{(i)} \frac{\phi^n(\mathbf{u}^i+\mathbf{u}^\star)}{\psi(\mathbf{u}^i+\mathbf{u}^\star)} = \frac{1}{q}\sum_{\mathrm{i}=1}^{q} {I_{H(\mathbf{u})\leq 0}}^{(i)} \exp\left(-\sum_{\mathrm{i}=1}^{q}\mathbf{u}^i\mathbf{u}^\star - \frac{\beta^2}{2}\right) \tag{C.47}$$

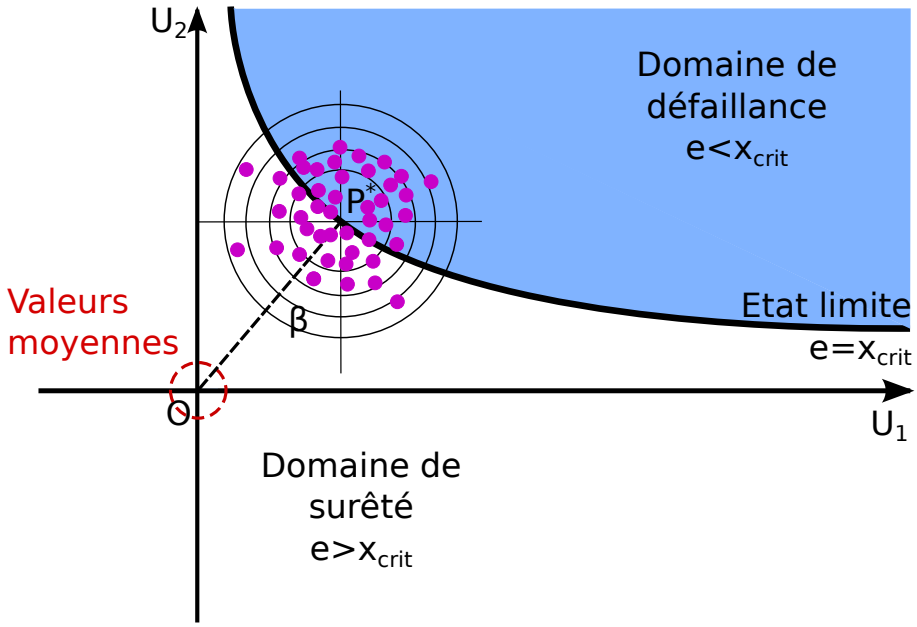


FIGURE C.6 – Illustration de la méthode Monte Carlo avec tirages d'importance pour deux variables centrées réduites (u_1, u_2) dans l'espace E.

Un estimateur de la variance de P_f est donné par la définition suivante :

$$V^{MC} \approx \frac{1}{N-1}\left[\frac{1}{N}\sum_{\mathrm{i}=1}^{N}\left(I^i_{H(\mathbf{u})\leq 0}\left(\frac{\phi_\mathrm{n}(\mathbf{u}^i+\mathbf{u}^\star)}{\psi(\mathbf{u}^i+\mathbf{u}^\star)}\right)\right) - {P_\mathrm{f}^{MC}}^2\right] \tag{C.48}$$

En observant cette variance, il est possible d'évaluer la convergence de la probabilité de défaillance estimée par la méthode de Monte-Carlo avec tirages d'importance. Si la variance obtenue est faible (inférieure à 10^{-5}), l'estimateur est satisfaisant et les valeurs obtenues pour la probabilité de défaillance P_f et l'indice de fiabilité β sont acceptables.

C.6 Synthèse des *toolboxes* MATLAB® ReliabTbx et FERUM

TABLEAU C.2 – Synthèse des *toolboxes* MATLAB® ReliabTbx et FERUM.

Toolbox	**ReliabTbx [225]**	**FERUM [232]**
Version	1.4	4.1
Développeur	C. Cremona (développé pour l'Ifsttar)	J. M. Bourinet[a] (Sigma Clermont)
Méthodes fiabilistes	- *First Order Reliability Method* (*FORM*) - *Second Order Reliability Method* (approximations de Breitung, Tvedt ou Hohenbichler) - Monte-Carlo classique - Monte-Carlo avec tirages d'importance (*MCIS*) - Monte-Carlo Latin Hypercube - Monte-Carlo *Conditioned Importance Sampling* - *Point-fitting SORM approximation* - *Regressive support vector machine*	- *First Order Reliability Method* (*FORM*) - *First Order Reliability Method* avec la recherche de plusieurs points de conception - Second Order Reliability Method (approximations de Breitung ou Tvedt) - Analyses des distributions - Monte-Carlo classique - Monte-Carlo avec tirages d'importance (*MCIS*) - Simulations directionnelles - Simulations sur un sous-ensemble - ^{2}SMART (*Support Vector Machines*)
Méthodes par surfaces de réponse (*RSM*)	- Surface de réponse linéaire - Surface de réponse quadratique sans termes croisés - Surface de réponse quadratique avec termes croisés	
Plans d'expériences	- Étoile - Étoile modifiée - Centrée composite	
Analyses de sensibilité	- Cosinus directeurs - Élasticités par rapport aux paramètres probabilistes	- Cosinus directeurs - Élasticités par rapport aux paramètres probabilistes - Analyse de sensibilité globale - indices de Sobol

La *toolbox* FERUM a été initialement développée à l'Université de Californie, à Berkeley par Terje Haukaas, sous la direction de Armen Der Kiureghian.

Annexe D

Formulations des matériaux étudiés

TABLE D.1 – Mix-composition, average 28-day cylinder compressive strength and average porosity accessible to water of the concretes from Ifsttar [3, 195].

Concretes	**Ifsttar**									
	BO	**BH**	**M25**	**M30FA**	**M40**	**M50**	**M75SF**	**M120SF**	**LR59-III**	**BO-III**
Cement	1 (CEM I 52.5)		2 (CEM I 52.5)						3 (CEM III/A 42.5 S43)[a]	4 (CEM III/A 42.5 S62)[a]
Gravel (G) content (kg/m^3)	1192	1265	1007	986	1001	937	1044	991	980	1036
(min/max grain size (mm))	(4/20)	(4/20)	(5/20)	(4/20)	(4/20)	(5/20)	(5/20)	(5/20)	(4/20)	(6.3/20)
Sand (S) content (kg/m^3)	744	652	899	879	897	806	877	820	890	715
(min/max grain size (mm))	(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/5)	(0/4)	(0/4)
Cement (C) content (kg/m^3)	353	421	230	223	300	410	360	470	385	342
Fly ash (FA) content (kg/m^3)	0	0	0	95	0	0	0	0	0	0
Silica fume (SF) content (kg/m^3)	0	42.1	0	0	0	0	22	57	0	0
Water (W) content (kg/m^3)	172	112.3	193	166	187	197	136	124	159	186
Super-plasticizers (SP) content (kg/m^3)	0	7.59	0	1.1	0	0	12	15.6	0	0
Retarder (R) content (kg/m^3)	0	0	0	1.4	0	0	2.5	3.3	0	0
C_3A content (% by mass of clinker)	4.3	4.3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	9.9	7.4
C_4AF content (% by mass of clinker)	6.9	6.9	14	14	14	14	14	14	10.5	10.0
Water-to-cement ratio (W/C) (-)	0.49	0.27	0.84	0.74	0.62	0.48	0.38	0.26	0.41	0.54
Water-to-binder ratio (W/B) (-)	0.49	0.24	0.84	0.52	0.62	0.48	0.36	0.23	0.41	0.54
SCM[b]-to-binder ratio (SCM/B) (-)	0	0.10	0	0.30	0	0	0.06	0.11	0.43	0.62
Gravel-to-sand ratio (G/S) (-)	1.6	1.9	1.1	1.1	1.12	1.16	1.2	1.2	1.1	1.4
Average 28-day cylinder compressive strength (MPa)	58.6	115.5	22.2	48.5	40.7	55.5	85.5	127.5	75.5	38.5
Average porosity accessible to water ϕ (-) (age[c])	0.124 (90 d)	0.066 (90 d)	0.159 (90 d)	0.137 (90 d)	0.144 (90 d)	0.136 (90 d)	0.084 (45 d)	0.074 (45 d)	0.120 (4 m)	0.152 (2 y)

[a] Two different cements CEM III/A have been used for the concretes LR59-III and BO-III. The ground granulated blast furnace slag (GGBS) content is 62 % (concrete BO-III) or 43 % (concrete LR59-1-III) by mass of binder.

[b] SCM means supplementary cementitious materials.

[c] For the water porosity experiments, the specimens were cured in water during the time specified in brackets.

TABLE D.2 – Mix-composition, average 28-day cylinder compressive strength and average porosity accessible to water of the concretes and mortars from LMDC and Chlortest [190, 191, 199].

Concretes // Mortars	**LMDC**			**Chlortest**
	C1	**Mo1**	**Mo2**	**H4**
Cement	5 (CEM I 52.5)	6 (CEM I 52.5)	7 (CEM V/A 42.5)	8 SRPC
Gravel (G) content (kg/m^3)	825	-	-	842.5
(min/max grain size (mm))	(3/8)	-	-	(8/16)
Sand (S) content (kg/m^3)	695	1365	1253	842.5
(min/max grain size (mm))	(0/4)	(0/4)	(0/4)	(0/8)
Cement (C) content (kg/m^3)	560	618	682[a]	399
Silica fume (SF) content (kg/m^3)	0	0	0	21
Water (W) content (kg/m^3)	224	264	367	168
Super-plasticizers (SP) content (kg/m^3)	1.14	7.72	10.22	3.4
C_3A content (% by mass of clinker)	6	10	2.8	1.3
C_4AF content (% by mass of clinker)	8.5	9.6	12.2	14.3
Water-to-cement ratio (W/C) (-)	0.40	0.43	0.39	0.42
Water-to-binder ratio (W/B) (-)	0.40	0.43	0.39	0.40
SCM[b]-to-binder ratio (SCM/B) (-)	0	0	0.44	0.05
Gravel-to-sand ratio (G/S) (-)	1.5	-	-	2.0
Average 28-day cylinder compressive strength (MPa)	49.5	76.1	70.7	63
Average porosity accessible to water ϕ (-) (age[c])	0.159 (28 d)	0.192 (1 y)	0.220 (1 y)	0.1169 (217 d)

[a] The cement is composed of 55 % of clinker, 22 % of fly ash and 22 % of ground-granulated blast-furnace slag.

[b] SCM means supplementary cementitious materials.

[c] For the water porosity experiments, the specimens were cured in water during the time specified in brackets.

TABLE D.3 – Mix-composition of the cement pastes from Ifsttar [199].

Cement pastes	**CO**	**CN**	**CP**
Cement	1 (CEM I 52.5)		
Water-to-cement ratio (W/C) (-)	0.35	0.45	0.60
Water-to-binder ratio (W/B) (-)	0.35	0.45	0.60

TABLE D.4 – Chemical composition of the cements, fly ash and silica fume, blaine fineness of the cement and BET specific surface area of the fly ash and silica fume.

Cement		**1 (CEM I 52.5)**	**2 (CEM I 52.5)**	**3 (CEM III/A 42.5 S43)**	**4 (CEM III/A 42.5 S62)**	**5 (CEM I 52.5)**	**6 (CEM I 52.5)**	**7 (CEM V/A 42.5)**	**Fly Ash**	**Silica Fume**
Content (% by mass)	SiO_2	21.17	21.39	29.86	28.16	19.90	21.2	29.44	55.86	94.75
	Al_2O_3	2.69	3.49	8.10	8.51	4.04	3.5	11.36	25.40	0.07
	TiO_2	0.12	0.18	0.46	1.16	-	-	0.64	0.84	-
	Fe_2O_3	1.96	4.16	1.28	1.69	2.81	4.6	3.20	6.05	0.08
	CaO	66.39	65.12	49.77	45.60	60.63	64.6	46.42	1.83	0.34
	MgO	0.65	0.82	4.61	5.18	4.52	0.6	3.02	0.63	0.28
	Na_2O	0.30	0.12	0.40	0.33	0.28	0.17	0.21	0.24	0.24
	K_2O	0.22	0.30	0.56	0.42	1.00	0.63	1.06	4.77	0.70
	SO_3	2.43	2.86	2.39	1.56	3.81	2.65	2.81	0.11	0.05
	Cl	0	0	0.16	0.43	-	0.04	0.01	0	-
	S	0	0	0.43	0	-	0.01	0.16	0	-
	Insoluble residue	0.96	0.31	0.92	2.28	-	0.4	17.03	0	-
	Loss on ignition	2.26	1.10	1.37	3.20	1.24	1.1	-	2.64	1.76
	MnO	0.02	0.09	0.16	0.17	-	-	0.11	0.04	0.01
	Total	99.17	99.94	100.36	98.70	98.23	100	98.33	98.41	98.28
	CO_2	1.56	0.88	0.9	-	-	0.70	-	-	-
Blaine fineness (m^2/kg)		341	355	410	402	-	431.4	450	-	-
$S_{BET}(N_2)$ (m^2/g)		-	-	-	-	-	-	-	1.73	16.2

Annexe E

Figures complémentaires du Chapitre 5 : Prise en compte de la diffusion du dioxyde de carbone en phase gazeuse dans la modélisation de la carbonatation des matériaux cimentaires

Sommaire

E.1 Complément de la Section 5.3 : Étude théorique de l'influence de la diffusion ternaire 377

E.2 Complément de la Section 5.6 : Exemples de modélisation de carbonatation atmosphérique 383

E.1 Complément de la Section 5.3 : Étude théorique de l'influence de la diffusion ternaire

Les figures présentées dans cette section sont complémentaires de celles présentées dans la Section 5.3. Dans cette dernière, l'étude théorique de l'influence de la diffusion ternaire a considéré un essai de carbonatation accélérée avec une fraction de pression de CO_2 $f_{CO_2}^{ext}$ extérieure égal à 10 %. Dans cette annexe, la fraction de pression de CO_2 $f_{CO_2}^{ext}$ a été modifiée pour être égale à 3 %. Les Figures E.1, E.2 et E.4 illustrent de nouveau les principales données de sorties du modèle de carbonatation : la profondeur de carbonatation X_c (m), la teneur en $C\overline{C}$ (mol/m^3), la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} (Pa), la pression de gaz P_g (Pa) et la saturation en eau liquide S (-). Les flux massiques d'eau W_w (kg/(m^2.s)) et de dioxyde de carbone CO_2 W_{CO_2} (kg/(m^2.s)) sont également illustrés dans les Figures E.3 et E.5.

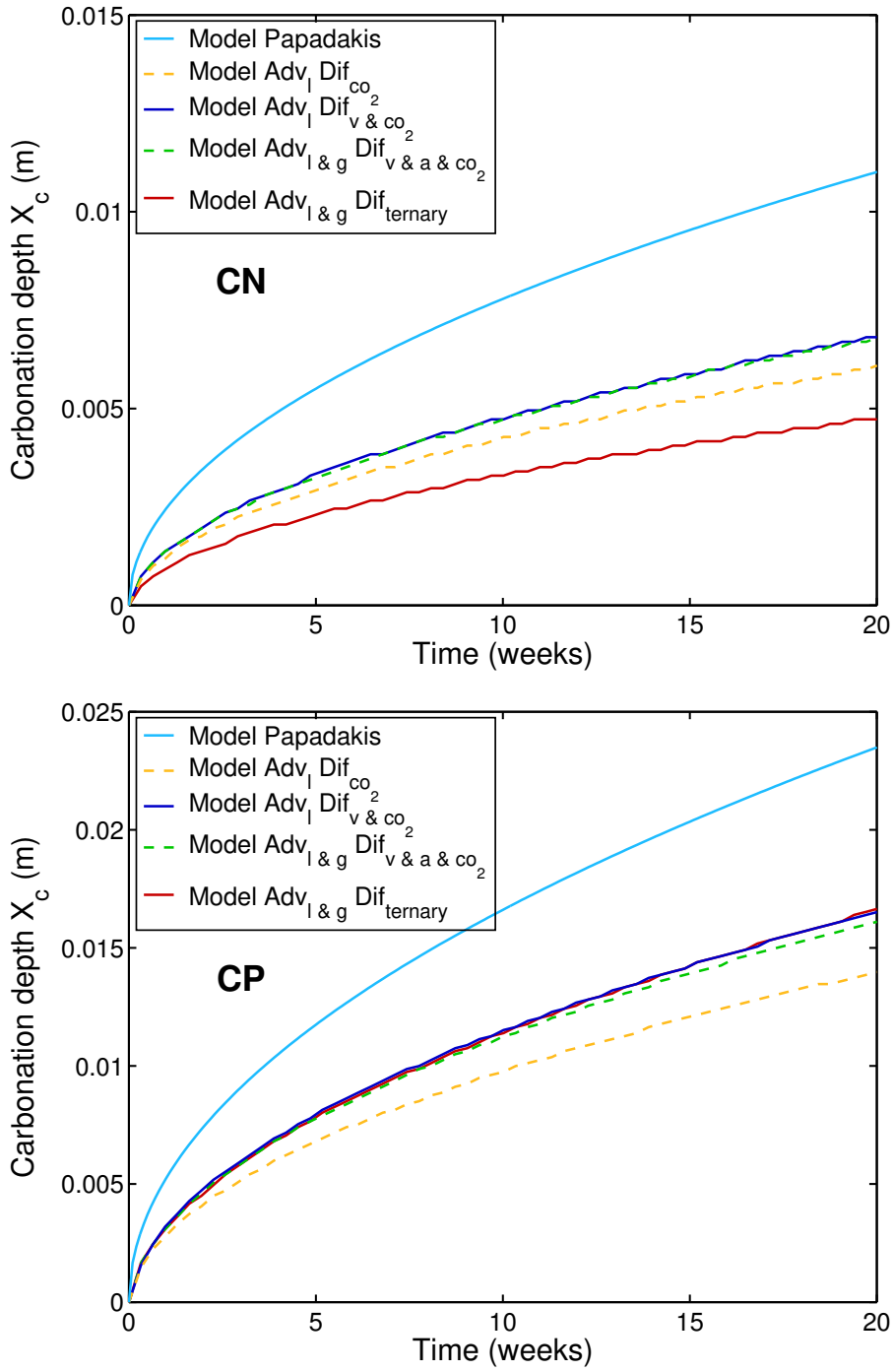


FIGURE E.1 – Comparaison des profondeurs de carbonatation X_c pour les cinq modèles étudiés et pour les deux pâtes de ciment, CN (haut) et CP (bas).

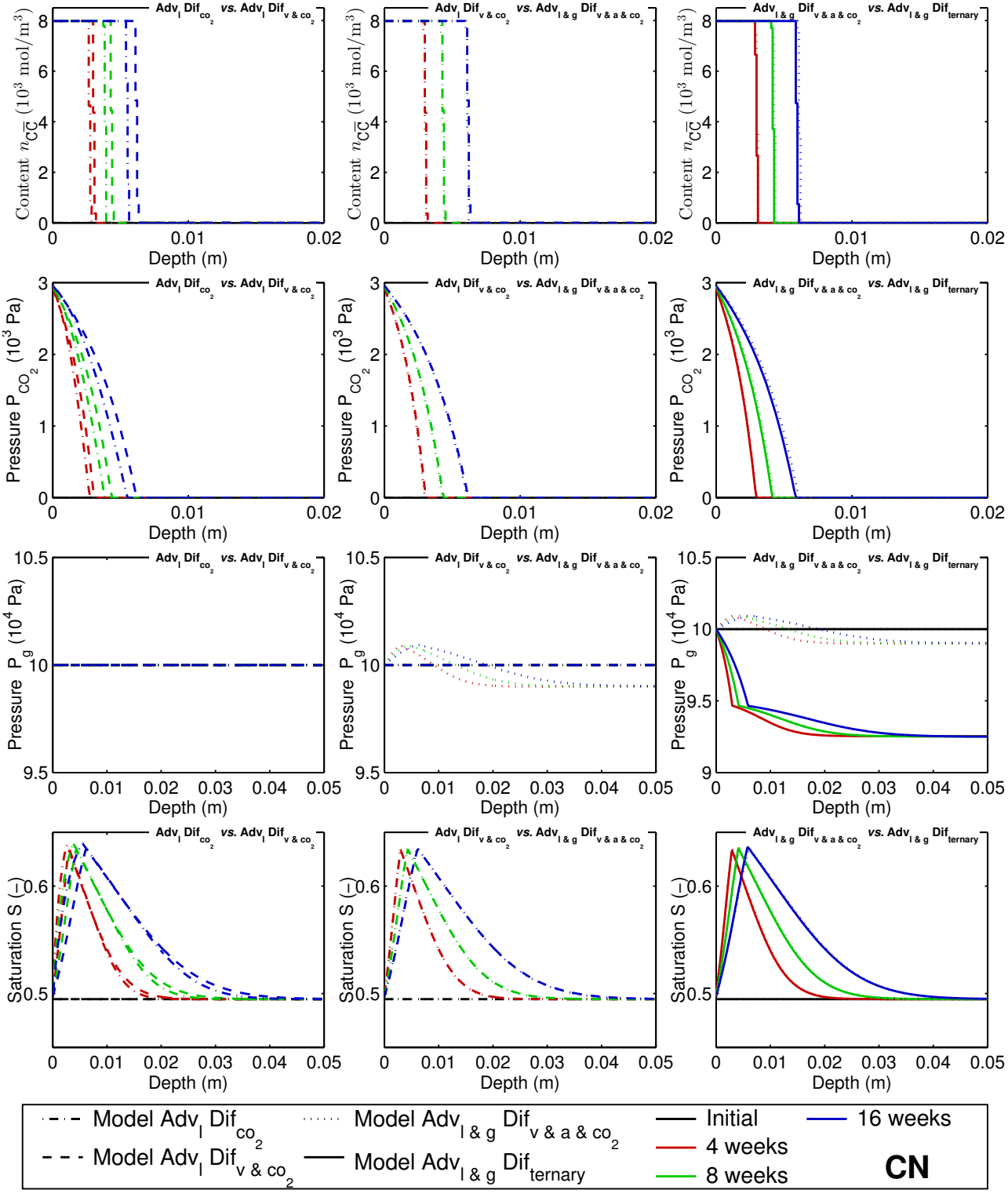


FIGURE E.2 – Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CN (de haut en bas) : la teneur en $C\overline{C}$ (mol/m^3), la pression de CO_2 P_{CO_2} (Pa), la pression de gaz P_g (Pa) et la saturation en eau liquide S (-).

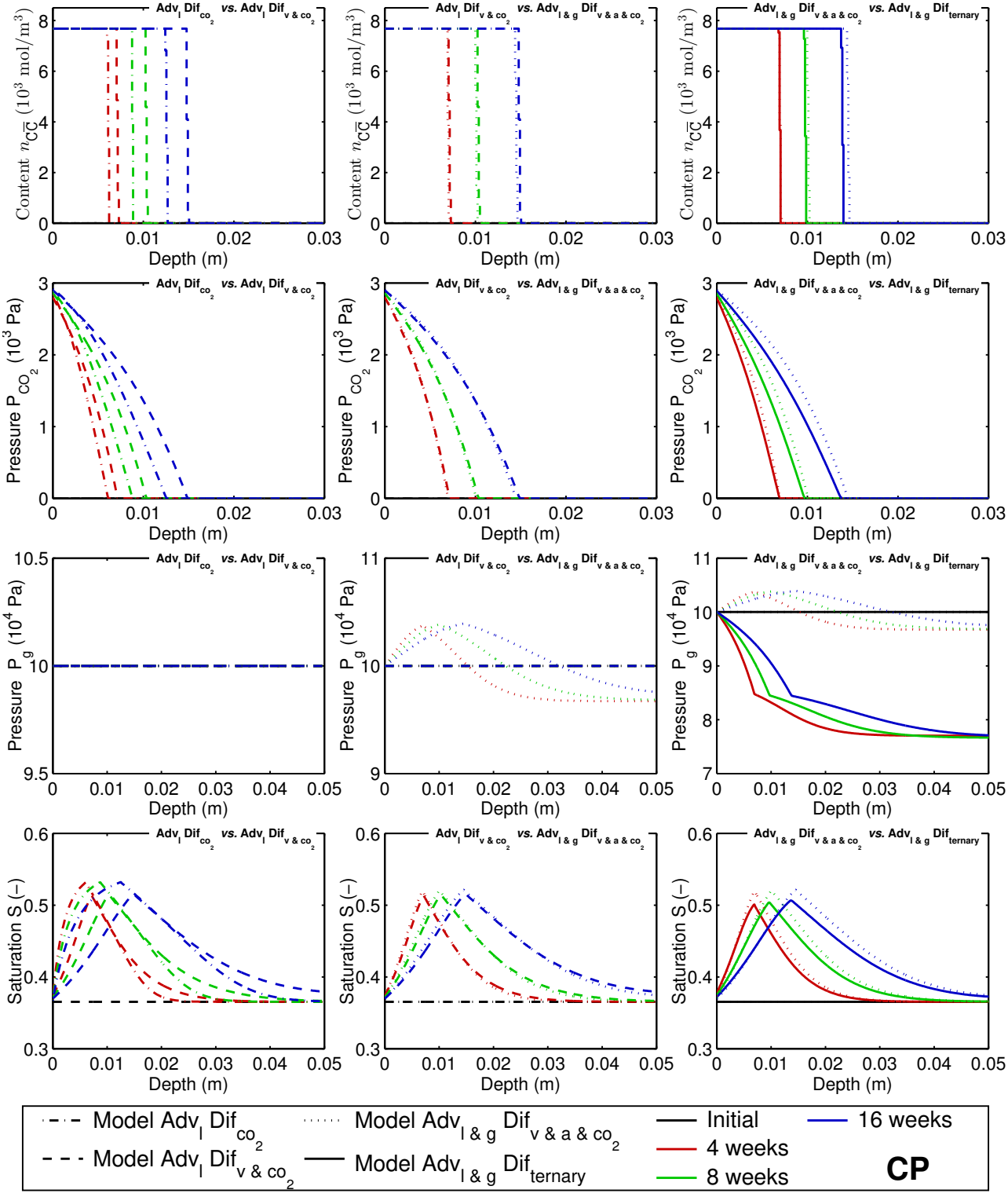


FIGURE E.3 – Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CP (de haut en bas) : la teneur en $C\overline{C}$ (mol/m^3), la pression de CO_2 P_{CO_2} (Pa), la pression de gaz P_g (Pa) et la saturation en eau liquide S (-).

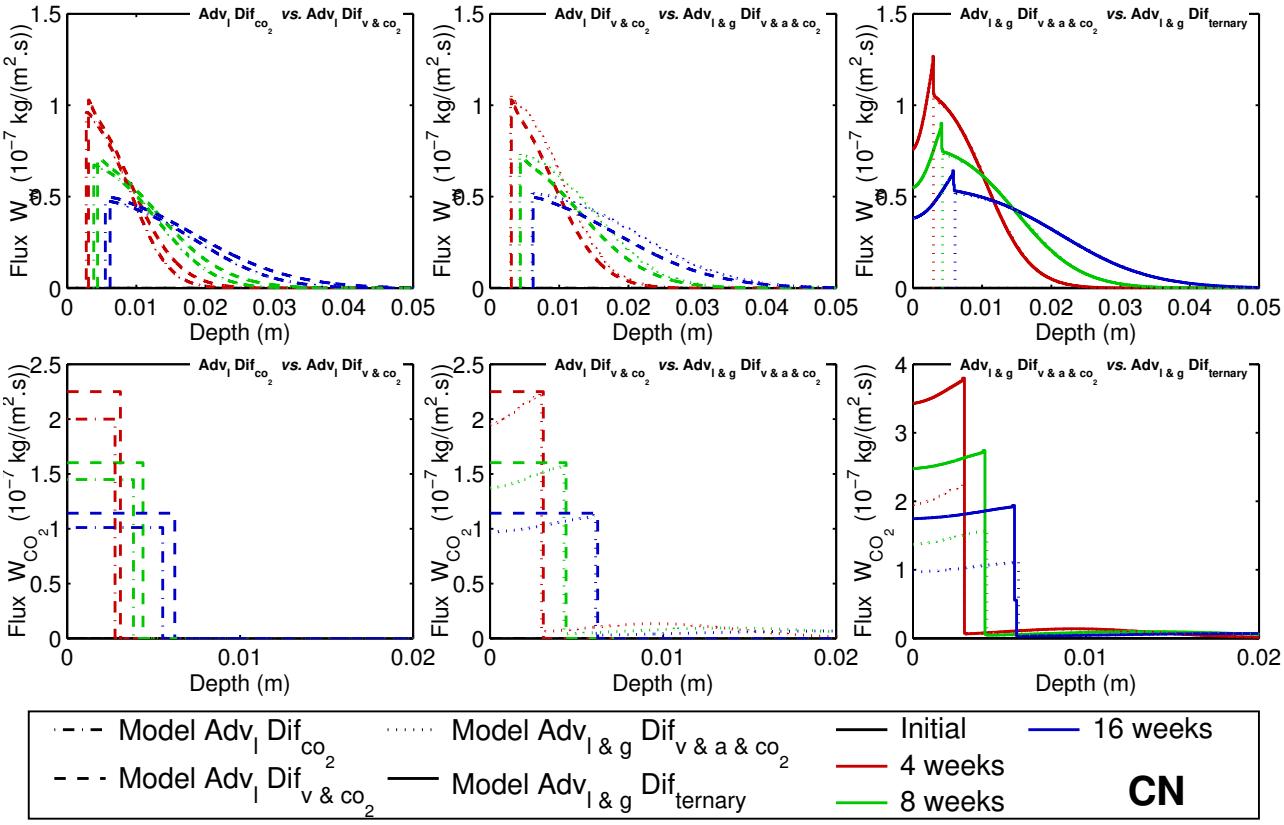


FIGURE E.4 – Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CN (de haut en bas) : le flux d'eau (liquide et vapeur d'eau) W_w (kg/(m^2.s)) et le flux en CO_2 W_{CO_2} (kg/(m^2.s)).

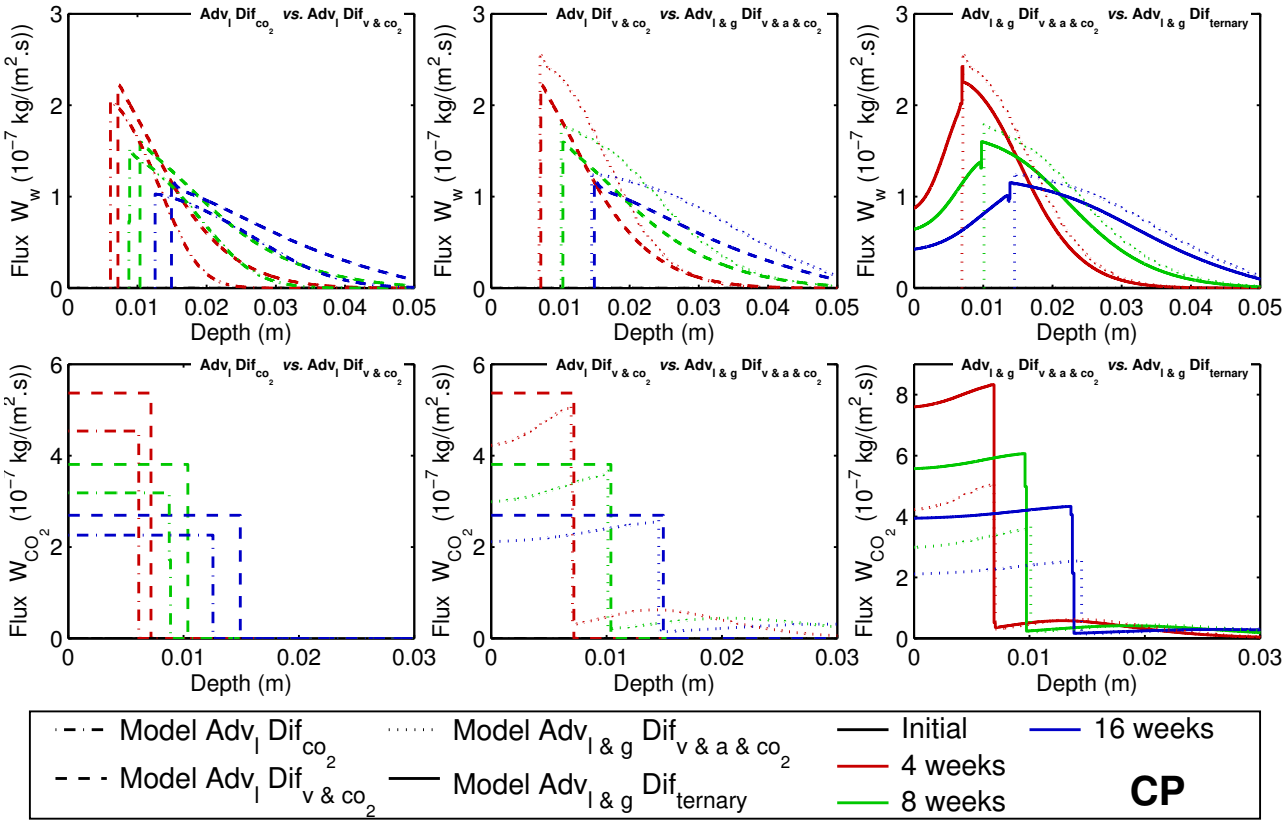


FIGURE E.5 – Comparaison de différentes données de sorties des modèles à 4, 8 et 16 semaines pour la pâte de ciment CP (de haut en bas) : le flux d'eau (liquide et vapeur d'eau) W_w (kg/(m^2.s)) et le flux en CO_2 W_{CO_2} (kg/(m^2.s)).

E.2 Complément de la Section 5.6 : Exemples de modélisation de carbonatation atmosphérique

Les Figures E.6 à E.9 viennent compléter les Figures 5.20 et 5.21 de la Section 5.6, respectivement. Il s'agit des profils de la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} et de la saturation en eau liquide S de la septième à la dix-huitième année de l'essai.

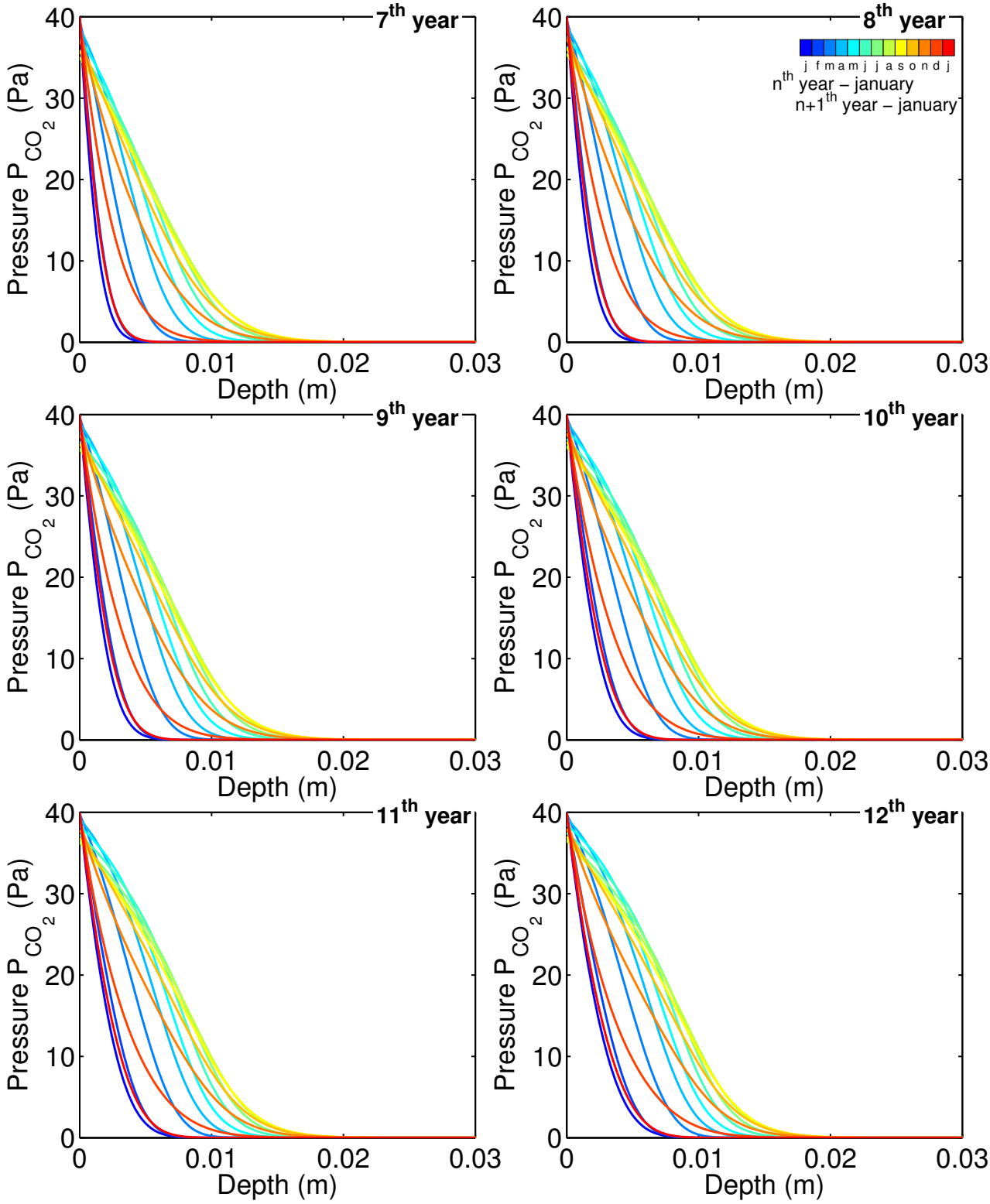


FIGURE E.6 – Évolution de la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} (Pa) de la septième à la douzième année de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante.

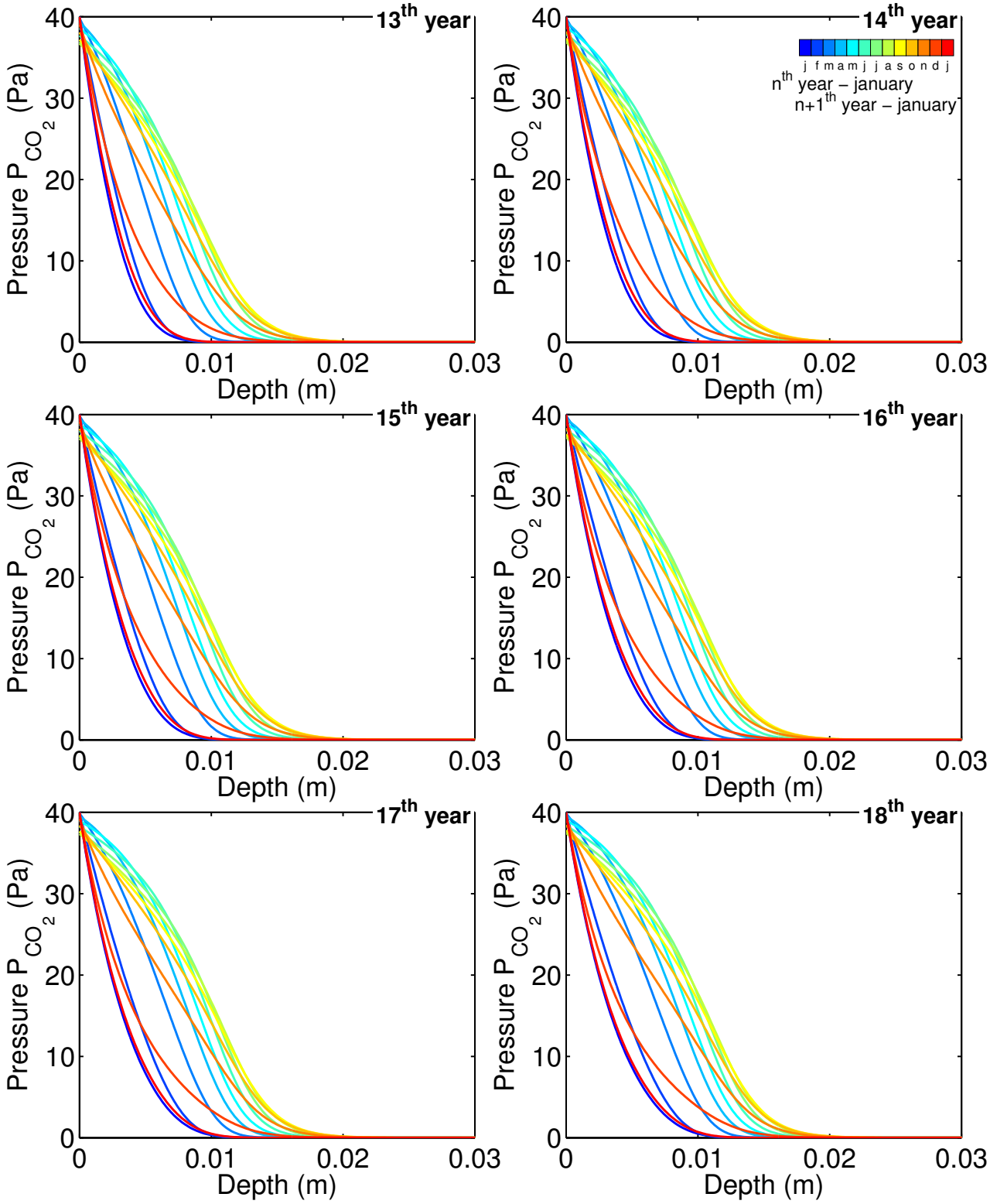


FIGURE E.7 – (Suite) Évolution de la pression de dioxyde de carbone P_{CO_2} (Pa) de la treizième à la dix-huitième année de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante.

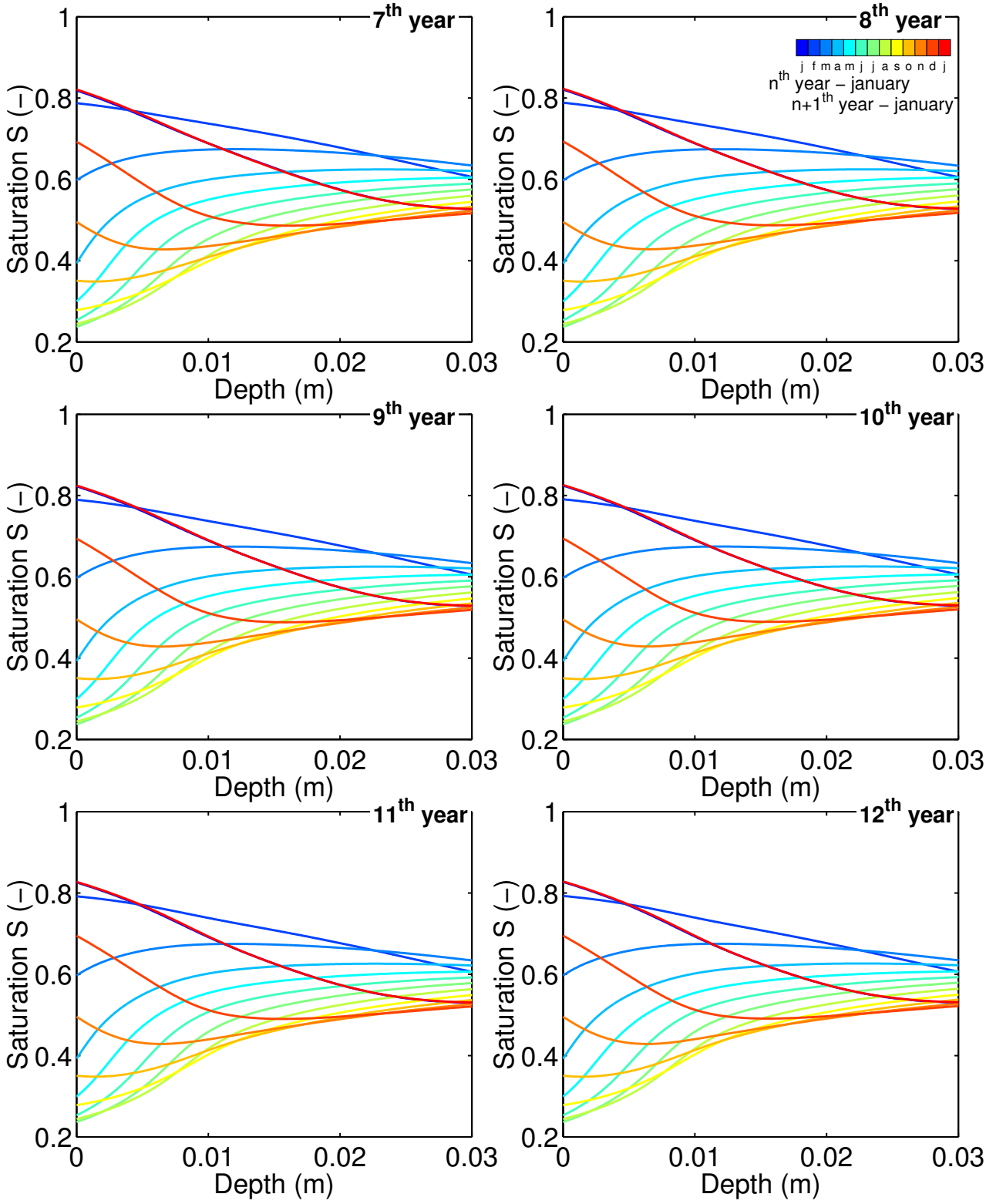


FIGURE E.8 – Évolution de la saturation en eau liquide S (-) de la septième à la douzième année de de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante.

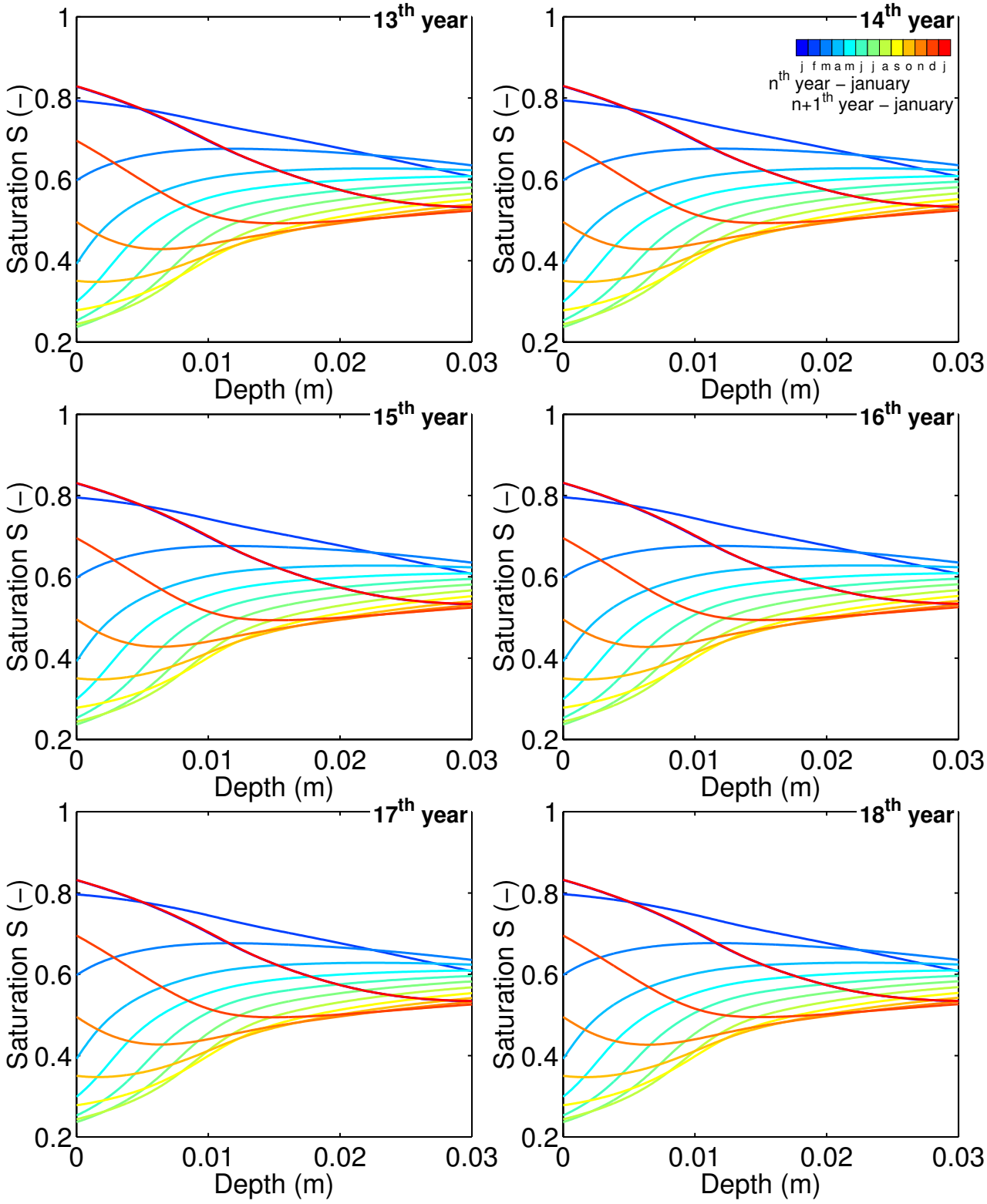


FIGURE E.9 – (Suite) Évolution de la saturation en eau liquide S (-) de la treizième à la dix-huitième année de l'essai pour le béton M25. Chaque vignette correspond à une année et pour chacune vignette, un profil par mois est tracé, ainsi que le profil du mois de janvier de l'année suivante.

Résumé court

L'objectif de cette thèse est d'approfondir le développement d'une plateforme de modélisation, qui décrit le transport multi-espèces et multi-phasiques à travers les matériaux cimentaires. Les structures en béton armé peuvent se dégrader en raison de la corrosion des armatures en acier, induite par les chlorures et/ou la carbonatation. La plateforme de modélisation traite principalement de la période d'initiation de cette corrosion par la prédiction du transport des agents délétères à travers le béton d'enrobage. Ces phénomènes sont dépendants des propriétés relatives à l'humidité du matériau et requièrent l'étude des mouvements de l'eau liquide et de la phase gazeuse dans le matériau.

La première partie de cette thèse se concentre sur la pénétration des chlorures à travers des bétons saturés. Cette dernière se limite à un processus couplé de diffusion et de fixation des ions sur la matrice cimentaire. Dans ce cadre, de nombreux modèles ont été développés et de nombreuses données expérimentales sont accessibles. Un benchmark de ces modèles est réalisé, avec pour objectif d'identifier les modèles les plus robustes et les plus fiables. Cette étude contribue également à choisir les isothermes de fixation des chlorures les plus pertinentes.

Une analyse fiabiliste des modèles sélectionnés précédemment est menée. Un cadre de calcul de la durée de vie fiabiliste du béton armé immergée dans une solution saline est proposé. Une analyse de sensibilité est également réalisée afin de déterminer les données d'entrée du modèle les plus influentes. Les résultats mettent en avant le rôle crucial joué par l'enrobage, la teneur critique en chlorures et le coefficient effectif des chlorures. L'importance de la non-linéarité des isothermes est également soulignée, alors que cette propriété est encore mal maîtrisée.

De nombreux modèles de prédiction des transferts d'humidité ont été développés. La compréhension des phénomènes physiques en jeu reste insuffisante pour les matériaux cimentaires. Une analyse de sensibilité fiabiliste du modèle multi-phasiques et de l'équation de Richards est réalisée, en considérant un essai de séchage. Les résultats soulignent l'importance de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau et de la perméabilité à l'eau liquide, qui s'écrit comme une fonction de la saturation. Par la suite, les travaux se sont focalisés sur la détermination de cette perméabilité. Celle-ci a été réalisée par analyse inverse des profils de perte de masse lors d'un séchage et des profils de saturation durant une imbibition. Les valeurs déterminées sont comparées aux mesures de perméabilité aux gaz, aux mesures directes et indirectes (notamment Katz-Thompson) de perméabilité à l'eau liquide, reportées dans la littérature.

Parmi les pistes d'évolution des modèles de carbonatation, une description plus complète du transport des espèces en phase gazeuse est à proposer. Le dernier chapitre traite de ce point, en considérant une

diffusion ternaire du mélange gazeux avec toutefois une description simplifiée des réactions chimiques de carbonatation. Une étude théorique met en évidence les conséquences de la nouvelle description des transferts : les profils de pression de gaz (dépression) et de dioxyde de carbone sont modifiés, ce qui peut impacter l'avancement de la carbonatation. Par la suite, une calibration a été réalisée afin de mettre en cohérence les prédictions numériques avec des expériences de carbonatation accélérée. Une analyse de sensibilité fiabiliste a été conduite en considérant un essai de carbonatation pour des fractions de dioxyde de carbone extérieures allant de 0,04 % à 50 %, avec une humidité relative extérieure contrôlée. Les résultats ont montré l'importance de la porosité totale, de la teneur initiale en silicates de calcium hydratés (fraction de dioxyde de carbone extérieure élevée) et des conditions hydriques extérieures (fraction de dioxyde de carbone atmosphérique). Enfin, la carbonatation atmosphérique avec la prise en compte de cycles d'humidification-séchage a été simulée pour deux bétons.

Short abstract

The purpose of this research is to go deeper in the development of a modelling platform, which describes multiphase and multi-species transport within cementitious materials. Reinforced concrete (RC) structures can be deteriorated as a result of chloride-induced and/or carbonation-induced corrosion of the steel rebars. The modelling platform deals with the initiation period of this corrosion by predicting the transport of the deleterious agents through the concrete cover. This phenomenon is dependent on the moisture properties of the material and requires the study of the movement of liquid-water and gas-phase transport in the material.

The first step of this thesis focuses on chloride ingress within fully water-saturated concretes. The chloride ingress is limited to a coupled diffusion-binding process. Within this framework, several models have been developed and numerous experimental data are available. A benchmark of these models is performed in order to identify the most reliable engineering models. This also contributes to choose the most relevant chloride binding isotherms.

A probabilistic analysis of selected models among the benchmark is carried out. A general framework is proposed to calculate a reliability service life for reinforced concrete structures in the case of immersion in seawater. A sensitivity analysis is also performed in order to define the most influencing input data. Results point out the crucial role of the concrete cover, the critical chloride content and, to a lesser extent, the effective chloride diffusion coefficient. The importance of the non-linearity of isotherms is also highlighted whereas this property is still not well-known.

Several moisture transport models have been developed. The understanding of the numerous physical phenomena involved is still insufficient for cementitious materials. A reliability sensitivity analysis of the multiphasic model and of the model based on Richards equation is performed, considering the drying of concretes. Results point out the importance of defining a relevant water vapour desorption isotherm and, to a lesser extent, the liquid-water permeability, as a function of saturation. Thereafter, this research focuses on the determination of this permeability. This is performed by inverse analysis considering two different experimental tests: the mass loss monitoring during a drying and the monitoring of saturation profiles during an imbibition. The determined values are compared to measurements of gas permeability and to measurements with direct and indirect methods (in particular, Katz-Thompson methods) of liquid water permeability, assessed in the literature.

Among the outlooks of sophistication of predictive models dedicated to the carbonation, a more comprehensive description of the transport of species in the gaseous phase has to be proposed. The last

chapter of the manuscript deals with this issue, by considering a ternary diffusion process of the gaseous mix along with a simplified description of the chemical carbonation reactions. A theoretical study is carried out in order to highlight the changes induced by the new description of transfers: the profiles of gas pressure (depression) and the profiles of carbon dioxide pressure are modified, which can impact the progress of the carbonation front. Thereafter, a calibration of the model is performed in order to bring the numerical predictions into line with the experimental results of accelerated carbonation tests. A reliability sensitivity analysis is performed considering a carbonation test for external fractions of carbon dioxide ranging from 0.04 % to 50 %, with constant external relative humidity. Results point out the significance of the bulk porosity, of the initial content of calcium silicate hydrate (high external fractions of carbon dioxide) and the external moisture conditions (atmospheric external fractions of carbon dioxide). Finally, atmospheric carbonation involving wetting–drying cycles is simulated for two concretes.