THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE CENTRALE DE NANTES
Et l'UNIVERSITE LIBANAISE

ECOLE DOCTORALE N° 602
Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Génie Civil

Par

Marinelle EL KHOURY

Élaboration d'un protocole d'évaluation du fluage des structures sous-marines: conception d'un modèle multi-échelles et d'un dispositif expérimental chemo-mécanique

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 20 Mai, 2022
Unité de recherche : UMR 6183, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM)

Rapporteurs avant soutenance :

Abdelkarim AIT MOKHTAR	Professeur des universités, Université de La Rochelle
Laurie LACARRIERE	Professeure des universités, INSA Toulouse

Composition du Jury :

Président :
Jean-Michel TORRENTI — Directeur de recherche HDR, Université Gustave Eiffel, Marne-la-Vallée
Examinatrice: Jacqueline SALIBA — Maître de conférences, Université de Bordeaux

Dir. de thèse :	Frédéric GRONDIN	Professeur des universités, École Centrale de Nantes
Dir. de thèse :	Fadi HAGE CHEHADE	Professeur, Université Libanaise
Co-dir. de thèse :	Emmanuel ROZIERE	Professeur des universités, École Centrale de Nantes
Co-encadrant de thèse :	Rachid CORTAS	Maître de conférences, Université Libanaise

REMERCIEMENTS

Je voudrais d'abord remercier les membres de mon jury de thèse, et notamment **Abdelkarim AIT MOKHTAR** et **Laurie LACARRIERE**, pour avoir accepté d'être rapporteur.e.s, et pour la prise de recul que vous avez permis sur mes travaux. Merci à **Jean-Michel TORRENTI** d'avoir accepté de présider le jury et à **Jacqueline SALIBA**, pour avoir accepté d'examiner mes travaux et participer à ma soutenance de thèse. Je vous remercie pour les discussions enrichissantes que vous avez permises.

Je tiens tout également à remercier mes directeurs, co-directeurs et encadrants de thèse à l'Ecole Centrale de Nantes et à l'Université Libanaise, **Frédéric GRONDIN**, **Emmanuel ROZIERE**, **Fadi HAGE CHEHADE** et **Rachid CORTAS**. Merci à vous de m'avoir fait confiance et de m'avoir soutenue pendant ces années de thèse. Les derniers mois de thèse, consacrés à la rédaction, ont été particulièrement enrichissants.

Je remercie évidemment l'Association Technique de l'Industrie des Liants Hydrauliques (ATILH), et le groupe cimentier VICAT d'avoir fourni les ciments adéquats pour l'étude visée.

J'aimerais aussi remercier les membres du CSI, **Ahmed LOUKILI** et **Jean-Michel TORRENTI**. Les réunions et différentes discussions qui en ont découlé ont été particulièrement enrichissantes et déterminantes

Merci aux techniciens, **Mathias MARCEL**, **Vincent WISNIEWSKI et Manon MICHAUT**, pour votre aide quasi-quotidienne et absolument précieuse, et aussi pour votre bonne humeur. Merci également à **François Bertrand** et **Yannick Benoit**.

Je voudrais aussi remercier **Katia COUSSIN**, qui gère tout d'une main de maître.

Je voudrais également remercier mes chers collègues qui ont fait de ces années de thèse un moment si précieux, c'est-à-dire les doctorants et les post-doctorants, mais aussi les autres personnels, de l'équipe.

Je remercie également mes chers collègues au sein de l'Université Bretagne Sud où j'ai passé ma dernière année en tant qu'ATER. Merci pour votre bonne humeur, et pour avoir participé à créer et entretenir une ambiance conviviale et d'entraide.

Enfin, merci à ma famille pour votre soutien, à mes parents, grands-parents et amis. Merci à ma mère **Emeline WEHBE**, mon père **Raymond EL KHOURY** et ma sœur **Lodina EL KHOURY**.

Evidemment, un immense merci à mon mari **Richard CHAYBAN** pour avoir motiver l'idée de faire une thèse, et pour son soutien plus qu'indispensable que j'aurais bien du mal à ne décrire qu'en quelques mots.

TABLE DES MATIERES

Remerciements ……1

Liste des figures ……8

Liste des tableaux ……16

Publication de l'auteur ……..18

Introduction générale ……20

chapitre I. Etat des connaissances sur les mécanismes et influences des sollicitations chimiques et mécaniques des matériaux cimentaires en milieu marin..... 24

I.1 Problématiques scientifiques et industrielles 25

I.1.1 Exemples et conséquences de la dégradation et de la rupture des structures offshores 25

I.1.2 Durabilité des matériaux cimentaires 26

I.2 Caractéristiques de l'attaque de l'eau de mer 27

I.2.1 Complexité du milieu marin..... 27

I.2.2 Réactions chimiques entre les ions de l'eau de mer et la pâte cimentaire..... 34

I.3 Contexte normatif et Conditions d'exposition 45

I.4 Mécanismes de fluage..... 48

I.4.1 Le fluage du béton (Définition)..... 48

I.4.2 Fluage en flexion 50

I.4.3 Fluage en traction 51

I.4.4 Fluage en compression 54

I.5 Modélisation du fluage et de l'endommagement des matériaux cimentaires 55

I.5.1 Aperçu historique sur la modélisation du fluage des matériaux cimentaires 55

I.5.2 Exemples de modèles d'endommagement 56

I.5.3 Couplage fluage - endommagement..... 57

I.6 Historique sur le Couplage chemo-mecanique 66

I.7 Bilan : Problématiques industrielles et scientifiques et les besoins de la recherche 68

chapitre II. Méthodes et matériaux pour l'étude du couplage chemo-mécanique 69

II.1 Preparation des materiaux 70

II.1.1 Composition des pâtes et mortiers 70

II.1.2 Fabrication et conservation 71

II.2 Procedure pour l'analyse de la degradation 74

II.2.1 Suivi des déformations 74

II.2.2 Suivi mécanique des échantillons 75

II.2.3 Analyse microscopique de la dégradation 77

II.2.4 Résumé du protocole expérimental 82

II.3 Procédure de la modélisation multi-échelles du couplage chemo-mécanique 82

II.3.1 Hypothèses de base et proposition d'algorithme 82

II.3.2 Complexité de l'environnement marin : réactions d'attaque et d'hydratation ... 84

II.3.3 Présentation du modèle chimique 86

II.3.4 Modélisation mécanique sur Cast3M de l'endommagement 90

II.3.5 Modélisation du comportement viscoélastique non-linéaire 93

II.4 Bilan 99

chapitre III. Partie A - Evaluation experimentale du couplage chemo-mécanique 101

III.1 Caractérisation expérimentale à l'echelle macroscopique 102

III.1.1 Evolution de la masse à surface sèche 102

III.1.2 Evolution de la masse dans l'eau 104

III.1.3 Evolutions du volume et de la déformation longitudinale 106

III.1.4 Epaisseur de la matière produite et son évolution durant l'attaque 111

III.2 Caractérisation à l'echelle microscopique – Identification des phases formées lors de l'attaque de l'eau de mer 113

III.2.1 Observations au MEB 113

III.2.2 Analyses EDS 118

III.2.3 Analyses thermogravimétriques 122

III.2.4 Diffraction aux rayons X 126

III.2.5 Identification des phases en fonction de la profondeur de l'échantillon 131

III.2.6 Reconstitution 3D de la microstructure à l'aide du micro-tomographe 135

III.3 Evaluation mécanique 139

III.4 Bilan 144

Chapitre III. Partie B – Analyse micromecanique de la degradation de la pate de ciment..144

III.5 Choix du volume elementaire representatif (ver) 146

III.6 Génération des microstructures modifiées chimiquement 147

III.7 Détermination des propriétés mécaniques 148

III.8 Influence de la dégradation chimique sur la porosité du matériau 150

III.9 Influence de la dégradation chimique sur le comportement mécanique du matériau 151

III.10 Assemblage des couches d'attaque 154

III.11 Bilan 159

chapitre IV. Couplage fluage – hydratation – attaque de l'eau de mer 161

IV.1 Conception d'un nouveau dispositif de mesure du fluage des matériaux immergés dans l'eau de mer 162

IV.1.1 Contexte 162

IV.1.2 Techniques antérieures participant à la conception du dispositif 162

IV.1.3 Résumé de l'invention 164

IV.1.4 Description de l'essai couplé chemo-mécanique 166

IV.1.5 Protocole expérimental 168

IV.2 Analyse des résultats éperimentaux du fluage dans l'eau de mer 171

IV.3 Exploitation des résultats numériques du fluage dans l'eau de mer 176

IV.3.1 Effet de chaque ion sur le fluage de la pâte de ciment 176

IV.3.2 Effet de l'attaque de l'eau de mer sur le fluage de la pâte de ciment 180

IV.3.3 Passage à l'échelle mésoscopique du mortier 184

IV.4 Bilan 191

Conclusions et perspectives ……193

References ……..199

Annexes…….. 215

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : La variation des profils moyens des ions chlorure selon l'étude de (Lindvall, 2007) menée au laboratoire 31
Figure I-2: Les différentes transformations du CO_2 avec l'eau de mer (Fogeron and Vignon, 2008)..... 32
Figure I-3: La répartition des différents acides et bases relies à H_2CO_3 (Fogeron and Vignon, 2008)..... 32
Figure I-4 : Observations au microscope électronique à balayage (MEB) des phases principales présentes dans les matériaux cimentaires (Ragab et al., 2016) 35
Figure I-5: Observations de l'ettringite au MEB (Ragab et al., 2016) 36
Figure I-6: Observations de la thaumasite au MEB a. (Grattan-Bellew, 1996) et b. (Ragab et al., 2016)..... 37
Figure I-7: Observation du sel de Friedel (Ragab et al., 2016)..... 38
Figure I-8:Expansion axiale des spécimens de ciment type I immergés dans cinq solutions différentes (Zhang et al., 2013) 40
Figure I-9: Expansion des mortiers dans une solution de l'eau de mer et une solution d'eau souterraines (Santhanam et al., 2006) 40
Figure I-10: Composition des ciments utilisés dans (Rozière, 2012) 41
Figure I-11: La morphologie de la calcite **Ca CO3** (Grattan-Bellew, 1996)..... 42
Figure I-12: Observations au MEB de la brucite (Ragab et al., 2016)..... 43
Figure I-13: Morphologie du silicate de magnésium M-S-H (Ragab et al., 2016) 43
Figure I-14: Comportement d'expansion des mortiers de PC stockés dans des solutions de sulfate de sodium et de magnésium. Les étapes 1 et 2 indiquent le comportement d'expansion dans une solution de sulfate de sodium (Santhanam et al., 2002)..... 44
Figure I-15: Les différents types de déformations pendant le chargement et le déchargement (a)(Guénot-Delahaie, 1996) et (b) (Mats, 1989) 48
Figure I-16: Les courbes de déformations de fluage et les allures des cinétiques associées au dépassement des seuils de contraintes (Berthollet, 2003) 49
Figure I-17: Mécanismes microscopique responsables du comportement visqueux du béton à (a) court terme et (b) à long terme (Ulm, F.-J, Acker, 1998; Ulm et al., 1999)..... 50
Figure I-18: Les trois types de chargements (Farah et al., 2014)..... 51

Figure I-19: Variation de la position de la fissure sous un chargement de traction directe (Saliba et al., 2013) 53
Figure I-20: Modèle du rôle de la solidification dans le fluage (Bazant and Prasannan, 1989a, 1988) 56
Figure I-21: Enveloppe de chargement constant du béton en chargement en compression uni axiale (Limite de rupture et de fluage) (Hubert, 1960) 58
Figure I-22: (a) Modèle mécanique (b) Réponse du modèle mécanique aux differents états de chargement (Ruiz et al., 2007) 59
Figure I-23: (a) Rupture sous chargement constant (b) Déformations retardées causées par un chargement constant (Ruiz et al., 2007) 59
Figure I-24: (a) Modèle mécanique de Bazant basé sur la théorie de solidification (b) Chaine de Maxwell pour le modèle proposé (Mazzotti and Savoia, 2003) 60
Figure I-25: Les éléments de Kelvin Voigt utilisés pour la prédiction du fluage (Reviron et al., 2007) 61
Figure I-26: Algorithme du problème couplé viscoélastique non linéaire (Saliba, 2012) 63
Figure I-27: Les conditions aux limites cinématiques et isostatiques pour un essai en traction (Rhardane et al., 2020a) 64
Figure I-28 : Déformations totales mesurées sous l'eau et dans la solution de nitrate d'ammonium (Torrenti et al., 2008) 67

Figure II-1: Géométries et dimensions (mm) des éprouvettes de mortiers : cylindres creux (des deux côtés) et cylindres simples (centre) 72
Figure II-2: Procédure expérimentale 72
Figure II-3: Suivi macroscopique de la masse et de l'élongation des échantillons 74
Figure II-4: Caractérisation mécanique des échantillons 75
Figure II-5: Appareillage pour la détermination du module de Young statique de l'échantillon 76
Figure II-6: Le *Grindosonic* 77
Figure II-7: Echantillons de pâte de ciments témoins ''Ref.'' (à gauche) et exposé à l'eau de mer ''Deg.'' (à droite) 77
Figure II-8: Les couches analysées à l'ATG et au DRX 78
Figure II-9: Microscope électronique à balayage (MEB) et l'échantillon de pâte testé 79
Figure II-10 : Appareillage d'ATG 80

Figure II-11: Plage de décomposition des principales phases composant un matériau cimentaire représentée sur le thermo gramme d'un ciment CEM I (Stephant, 2015)..... 80
Figure II-12 : Appareillage de DRX 81
Figure II-13 : L'algorithme du modèle chemo-mécanique multi-échelles 84
Figure II-14 : Un aperçu chimique de l'attaque par couche causée par l'eau de mer dans le noyau du béton et les changements de phases associés en fonction de la profondeur. (1) enrichissement en Mg ; (2) attaque par les sulfates avec formation d'ettringite et de thaumasite et carbonatation ; (2 et 3) lixiviation de l'hydroxyde de calcium ; (2-4) entrée des chlorures ; et (5) béton non attaqué extrait de (De Weerdt et al., 2014) 87
Figure II-15 : La microstructure multicouche à simuler 88
Figure II-16 : Microstructure 3D générée de CemPP pour une couche saine à l'âge de 28 jours 91
Figure II-17 : Conditions aux limites appliquées à une section 2D (100µm²) de la pâte de ciment saine à l'âge de 28 jours en essai de traction..... 92
Figure II-18 : Procédure de modélisation couplant Cast3M et CemPP à un instant de calcul **ti** 93
Figure II-19 : Algorithme montrant le couplage ''Fluage-Attaque eau de mer'' à un instant de calcul t_i..... 95
Figure II-20: Algorithme du modèle tenant en compte de l'évolution des phases 96
Figure II-21: Algorithme simplifié du passage à l'échelle mésoscopique..... 97
Figure II-22: Algorithme détaillé du passage à l'échelle mésoscopique du mortier 98

Figure III-1: Evolution de la masse dans l'air pour les échantillons de mortiers de CEMI, creux et pleins, immérgés dans une solution de 35g/L 103
Figure III-2: Evolution de la masse dans l'air pour les échantillons de mortiers de CEMI et PM, creux et pleins, immérgés dans une solution de 70g/L 103
Figure III-3 : Evolution de la masse dans l'eau pour les échantillons de mortiers CEMI, creux et pleins, immérgés dans une solution de 35g/L 105
Figure III-4 : Evolution de la masse dans l'eau pour les échantillons de mortiers de CEMI et PM, creux et pleins, immérgés dans une solution de 70g/L..... 105
Figure III-5: Evolution du volume des échantillons de mortiers de CEMI, creux et pleins, immérgés dans une solution de 35g/L..... 107
Figure III-6: Evolution du volume des échantillons de mortiers de CEMI et PM, creux et pleins, immérgés dans une solution de 70g/L..... 107

Figure III-7 : Variation de longueur en fonction des variations de volume des échantillons de mortiers de CEMI, pleins et creux, immergés dans une eau de mer de salinité 35g/L 109
Figure III-8: Variation de longueur en fonction des variations de volume des échantillons de mortiers de CEMI et PM, pleins et creux, immergés dans une eau de mer de salinité 70g/L 109
Figure III-9 : Evolution de l'épaisseur des produits formés sur les échantillons de mortiers creux et pleins, à base de CEMI, et immergés dans une eau de mer de salinité 35 g/L..... 111
Figure III-10 : Evolution de l'épaisseur des produits formés sur les échantillons de mortiers creux et pleins, à base de CEMI et PM, immergés dans une eau de mer de salinité 70 g/L .. 112
Figure III-11: Observations de la surface de l'échantillon de pâte poli réalisé au MEB avec le CEMI 52.5 N à l'âge de 28 jours ((A) échantillon de référence, échantillon CEMI immergé dans une solution à (B) 35 g/L et (C) 70 g/L). 114
Figure III-12: Images observés à la surface de l'échantillon de pâte poli réalisé avec le CEMI 52.5 N après 1 an d'immersion (A. échantillon de référence, échantillon CEMI immergé dans B. une solution à 35 g/L C. une solution à 70 g/L). 115
Figure III-13: Observations de l'échantillon de pâte réalisés au MEB avec le CEMI 52,5 PM résistant à l'âge de 28 jours ((A) échantillon de référence et B. échantillon immergé dans une solution ayant une salinité de 70 g/L) et après un an d'immersion (C. Echantillon témoins et D. attaqué). 116
Figure III-14: Images et spectre EDS observés à la surface de l'échantillon poli réalisé avec le CEMI 52.5 N à l'âge de 28 jours (A. échantillon de référence, échantillon CEMI immergé dans B. une solution à 35 g/L et C. une solution à 70 g/L). 118
Figure III-15: Analyses EDS de la surface de l'échantillon CEMI 52,5 N à l'âge d'un an (A. Echantillon témoins, Echantillons immergés dans l'eau de mer de salinité B. S=35 g/L et C. S=70 g/L)..... 119
Figure III-16: Analyses EDS de la surface de l'échantillon à base de ciment résistant PM à l'âge de 28 jours et un an (A. Echantillon témoins à l'âge de 28 jours et B. 1 an et les échantillons immergés dans une eau de mer ayant une salinité de 70 g/L à l'âge de C. 28 jours et D. un an. 120
Figure III-17: Résultats de l'analyse thermogravimétrique du PM-S70 à l'âge de 28 jours réalisée à la surface des échantillons de références et dégradés..... 122
Figure III-18: Résultats de l'analyse thermogravimétrique du PM-S70 à l'âge de 28 jours réalisée au centre des échantillons de références et dégradés 123
Figure III-19 : Evolution de la quantité de la Portlandite et de la brucite détectée à la surface des échantillons en fonction du temps..... 124

Figure III-20 : Evolution de la quantité de $\boldsymbol{CaCO3}$ détectée à la surface des échantillons en fonction du temps 124
Figure III-21 : Spectres de DRX à l'âge de 6 mois à la surface des échantillons et indices de Miller (h,k,l) 127
Figure III-22: Spectres de DRX à l'âge de 6 mois au centre des échantillons et indices de Miller (h,k,l) 128
Figure III-23 : Spectres de DRX à l'âge d'un an à la surface des échantillons et indices de Miller (h,k,l) 128
Figure III-24: Spectres de DRX à l'âge d'un an au centre des échantillons et indices de Miller (h,k,l) 129
Figure III-25 : Profils de concentration de chlorure (Cl) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M), un an et 2ans pour CEMI et S=35g/L. 131
Figure III-26: Profils de concentration de chlorure (Cl) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M), un an et 18 mois (18M) pour CEMI et S=70g/L. 132
Figure III-27: Profils de concentration de chlorure (Cl) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M), un an pour PM et S=70g/L..... 132
Figure III-28: Profils de concentration en soufre (S) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M), un an et 2ans pour CEMI et S=35g/L. 133
Figure III-29 Profils de concentration en soufre (S) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M), un an et 18 mois (18M) pour CEMI et S=70g/L. 134
Figure III-30 Profils de concentration en soufre (S) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M) et un an pour PM et S=70g/L. 134
Figure III-31 : Rapport atomique Ca/Si déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours, 6 mois, 18 mois et un an pour CEMI et S=70g/L. 135
Figure III-32 : Vues 2D et 3D obtenues par micro-tomographie des échantillons de référence et dégradés CEMI-35 à l'âge d'un an 136
Figure III-33 : Vues 2D et 3D obtenues par micro-tomographie des échantillons de référence et dégradés CEMI-70 à l'âge d'un an 137
Figure III-34: Vues 2D et 3D obtenues par micro-tomographie des échantillons de référence et dégradés PM-70 à l'âge d'un an..... 138
Figure III-35: Evolution du module d'Young : méthodes dynamique et statique pour les échantillons témoins et attaqués (a) CEMI, S=35g/L, (b)CEMI, S=70g/L et (c) PM, S=70g/L 140

Figure III-36 : Variation du module d'Young statique (E) et de la résistance en compression (Fc) des différents mortiers, à base de CEMI et PM, immergés dans l'eau du robinet (Ref.), l'eau de mer avec une salinité 35 g/L (Deg.35) , et eau de mer avec une salinité 70 g/L (Deg.70) 141
Figure III-37: Comparaison des fractions volumiques en 2D et 3D pour les phases a. Porosité, b. CH , c. C_3A et d. CSH 147
Figure III-38 : Résultats de sortie du modèle chimique : Sections 2D de chaque couche extraites des microstructures 3D générées à partir du CemPP à l'âge de 28 jours. 148
Figure III-39: Exemple de simulation en compression pour la couche saine à l'âge de 28 jours 149
Figure III-40: Exemple de simulation en traction pour la couche saine à l'âge de 28 jours .. 150
Figure III-41: Variation de la porosité des différentes couches en fonction du temps 150
Figure III-42 : Relation entre la porosité et le module d'Young des couches..... 151
Figure III-43 : Variation du module d'Young des différentes couches en fonction du temps152
Figure III-44: Variation du coefficient de Poisson des différentes couches en fonction du temps 152
Figure III-45: Variation de la résistance en compression des différentes couches en fonction du temps 153
Figure III-46 : Variation de la résistance en traction des différentes couches en fonction du temps 153
Figure III-47 : Section 2D des microstructures saine et attaquée multicouches à l'âge de 28 jours (1. Brucite (Voxel couleur gris) 2. Calcite (Voxel couleur vert) 3. Thaumasite (Voxel couleur olive) 4. Gypse (Voxel couleur blanc) 5. Ettringite (Voxel couleur bleue) 6. Friedel (Voxel couleur marron) 155
Figure III-48 : Comparaison de la variation du coefficient de Poisson en fonction du temps entre une microstructure saine et une microstructure attaquée 155
Figure III-49 : Relation entre le module d'Young et la porosité..... 156
Figure III-50 : Comparaison de la variation du coefficient de Poisson en fonction du temps entre une microstructure saine et une microstructure attaquée 157
Figure III-51 : Comparaison de la variation du module d'Young en fonction du temps entre une microstructure saine et une microstructure attaquée 157
Figure III-52 : Comparaison de la variation de la résistance en compression en fonction du temps entre une microstructure saine et une microstructure attaquée..... 158

Figure III-53 : Comparaison de la variation de la résistance en traction en fonction du temps entre une microstructure saine et une microstructure attaquée 158

Figure IV-1: Dispositif expérimental pour l'attaque du béton par des solutions agressives.. 163
Figure IV-2 : Dispositif de fluage en flexion 3 points implémenté dans (Omar et al., 2009; Saliba, 2012; Saliba et al., 2012a) 163
Figure IV-3: Mini-bâti de fluage en flexion 3 points implémenté dans (Namnoum, 2021) .. 164
Figure IV-4 : Bâti de fluage en compression fabriqué pour les environnements aqueux agressifs 166
Figure IV-5 : Appareillage de l'essai couplant le fluage à l'attaque de l'eau de mer 167
Figure IV-6 : Echantillon de mortier creux 167
Figure IV-7 : Bilan du programme expérimental adopté pour combiner le fluage et l'attaque de l'eau de mer 169
Figure IV-8: Porosité accessible à l'eau 170
Figure IV-9 : Complaisance du fluage des mortiers immergés dans l'eau de mer 171
Figure IV-10: Comportement à long terme des échantillons de mortiers creux à base de CEMI et PM chargés à l'âge de 3 jours, 28 jours et 1 an 172
Figure IV-11 : Corrélation entre la complaisance enregistrée avant la stabilisation (après 3 jours de chargement) au module d'Young de la structure mesuré à cette même âge sans fluage .. 173
Figure IV-12 : Corrélation entre la complaisance et le module d'Young déterminé sans fluage 174
Figure IV-13 : Module d'Young des échantillons après fluage 175
Figure IV-14: Evolution de la porosité en fonction de l'âge des échantillons creux avec et sans chargement 175
Figure IV-15: Variation de la complaisance de fluage en fonction de la durée du chargement et pourcentages de CSH dans les couches à l'âge du chargement (28 jours). 177
Figure IV-16 : Variation de la complaisance de fluage en fonction de la durée de chargement et pourcentages de CSH dans les couches à l'âge de chargement (4 mois)..... 178
Figure IV-17 : Variation de la complaisance de fluage en fonction de la durée de chargement et pourcentages de CSH dans les couches à l'âge de chargement (6 mois)..... 179
Figure IV-18 : Evolution de Jmax après 3 ans de chargement des différentes couches en fonction du taux de CSH considéré comme donnée d'entrée au modèle 179
Figure IV-19 : Variation de la complaisance au fluage et de la quantité de CSH présent à l'âge de l'application de la charge (28 jours) en fonction de la durée de chargement 181

Figure IV-20: Evolution de Jmax après 3 ans de chargement des microstructures saine et multicouches en fonction du taux de CSH considéré comme donnée d'entrée au modèle.... 181
Figure IV-21: Variation de la complaisance au fluage et de la quantité de CSH présent à l'âge de l'application de la charge (3 jours) en fonction de la durée de chargement..... 182
Figure IV-22 : Comparaison entre le fluage et la variation de la quantité de CSH de la couche saine et celui de la couche attaquée par l'environnement marin entre le code sans évolution de phases et celui avec évolution de phases..... 183
Figure IV-23 : Corrélation entre l'évolution de la complaisance et la quantité des CSH des couches saine et dégradé en chargeant à l'âge de 3 jours 184
Figure IV-24 : Homogénéisation de la couche saine à l'âge de chargement de 3 jours 185
Figure IV-25 : Résistance du mortier sain et attaqué à l'âge de 28 jours..... 186
Figure IV-26: Module d'Young du mortier sain et attaqué à l'âge de 28 jours..... 186
Figure IV-27 : Coefficient de Poisson du mortier sain et attaqué à l'âge de 28 jours 187
Figure IV-28 : Fluage du mortier à l'âge de 3 jours : approches expérimentale et numérique 188
Figure IV-29: Fluage du mortier à l'âge de 28 jours : approches expérimentale et numérique 189
Figure IV-30 : Comportement à long terme des échantillons de mortiers chargés à l'âge de 3 jours..... 190
Figure IV-31: Comportement à long terme des échantillons de mortiers chargés à l'âge de 28 jours..... 190

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1: Les concentrations moyennes des paramètres du système du carbone et des valeurs de température et de salinité pour les eaux de surface des principaux bassins océaniques tiré de l'ensemble de données du projet d'analyse 28
Tableau I-2: La composition des solutions d'expositions (Weerdt et al., 2019)..... 29
Tableau I-3: Détails de la composition des solutions de stockage (Biczok, 1967)..... 29
Tableau I-4: Composition chimique des eaux de mers naturelles en comparaison d'une eau reconstituée avec un sel (Rozière, 2012)..... 30
Tableau I-5: Classes d'expositions définies dans la norme (NF EN 206-1, 2014) 46
Tableau I-6: Classes d'exposition XS des bétons selon la norme NF EN 206-1(Corrosion induite par les chlorures dans l'eau de mer)(NF EN 206-1, 2014) 46
Tableau I-7 : Valeurs limites spécifiées par la norme pour les classes d'exposition XS..... 47

Tableau II-1: Composition du mortier et composition minéralogique des ciments..... 71
Tableau II-2: Composition de la solution attaquante (Rozière, 2012) et de l'eau du robinet. . 74
Tableau II-3: Répartition en multicouches de l'attaque de l'eau de mer et les remplacements de phases pour chaque couche 88
Tableau II-4: Données d'entrées du modèle chimique couplant l'hydratation et l'attaque de l'eau de mer..... 90

Tableau IV-1: Protocole expérimental détaillant le type de ciment, l'âge de chargement et la salinité de la solution..... 168
Tableau IV-2: Récapitulatif des paramètres mécaniques de la matrice cimentaire 185

PUBLICATIONS DE L'AUTEUR[1]

Articles publiés dans des revues indexées dans une base de données

EL KHOURY, M. (2022). Effets de l'environnement marin sur les propriétés mécaniques, la minéralogie et la microstructure des matériaux cimentaires. *Academic Journal of Civil Engineering*, *40*(1). https://doi.org/10.26168/ajce.40.1.82

El-Khoury, M., Roziere, E., Grondin, F., Cortas, R., & Chehade, F. H. (2022). Experimental evaluation of the effect of cement type and seawater salinity on concrete offshore structures. *Construction and Building Materials*, *322*, 126471. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126471

EL KHOURY, M., GRONDIN, F., ROZIERE, E., HAGE CHEHADE, F., & CORTAS, R. (2021). Chemo-mechanical coupling model of off-shore concrete structures. *Academic Journal of Civil Engineering*, *39*(1), 39-42. https://doi.org/10.26168/ajce.39.1.8

Communications dans des congrès internationaux

El-Khoury, M., Roziere, E., Grondin, F., Cortas, R., & Chehade, F. H. (2022). New protocole for the durability assessment of offshore cement-based structures submitted to creep and seawater attack. In Proc. of the 14th fib International PhD Symposium in Civil Engineering, Tor Vergata University, Rome, Italy

EL KHOURY, M., GRONDIN, F., ROZIERE, E., CORTAS, R., & HAGE CHEHADE, F. (2021). Numerical simulation of the effect of creep on the phase's changes in concrete due to seawater exposition. In Biot-Bažant Conference, Northwestern University, Evanston, IL

El-Khoury, M., Roziere, E., Cortas, R., Chehade, F. H. & Grondin, F (2020). Chemo-viscoelastic modelling of the creep of offshore structures. In 74th Rilem annual week & 40th cement and concrete science conference, University Of Sheffield, Sheffield, United Kingdom.

Communications dans des congrès nationaux

EL KHOURY, M., GRONDIN, F., ROZIERE, E., CORTAS, R., & HAGE CHEHADE, F. (2022). A non-linear multiscale chemo-mechanical model describing the delayed evolution of concrete structures in marine environments. In 25ème Congrès Français de Mécanique, Nantes, France.

EL KHOURY, M. (2022). Effets de l'environnement marin sur les propriétés mécaniques, la minéralogie et la microstructure des matériaux cimentaires. In 40èmes Rencontres Universitaires de Génie Civil, RUGC 2022 – Prix René HOUPERT, Lille, France.

EL KHOURY, M., GRONDIN, F., ROZIERE, E., HAGE CHEHADE, F., & CORTAS, R. (2021). Chemo-mechanical coupling model of off-shore concrete structures. In 39èmes Rencontres Universitaires de Génie Civil, RUGC 2022 – Prix René HOUPERT

[1] Les publications déjà publiés à cette date sont présentées dans l'annexe D.

INTRODUCTION GENERALE

La croissance des besoins quotidiens en énergie a incité les compagnies à construire des ouvrages pour la récupération d'énergies (soit fossiles, soit thermiques, soit éoliennes). La première plateforme pétrolière a été construite dans les années 1930 dans le golfe du Mexique. Depuis cette époque les infrastructures au fond des mers et des océans n'ont cessé de se multiplier. Ce développement est appelé à se poursuivre avec le développement des ‘’énergies marines renouvelables ‘’ (éolien offshore, marée, etc.). Pour réduire les distances et la durée des déplacements, les ingénieurs ont conçu des ponts au-dessus des océans et des mers. Un exemple de projet proposé par l'administration des routes publiques de Norvège est un tunnel immergé flottant qui est constitué d'un pont suspendu sous l'eau.

La conception de ces infrastructures pose beaucoup de questions et de problèmes notamment vis-à-vis des risques de rupture qui ont un impact catastrophique aux niveaux humains, socio-économiques, et environnementaux. Parmi les défaillances à éviter figurent les ruptures liées à la fiabilité et la durabilité des matériaux. Pour ces ouvrages, le béton est le matériau de construction le plus utilisé dans le monde, vu la facilité de sa mise en œuvre, son faible coût, et sa disponibilité.

La conception de ces ouvrages clés vise une longue durée d'utilisation et une fiabilité élevée. Dans le cas où la durée de vie d'un ouvrage dépasse sa durée de conception, il pourra continuer à être utilisé à l'état de service moyennant des maintenances régulières moins coûteuses qu'une nouvelle construction. Cette notion de durabilité des structures en bétons est donc étroitement liée au développement durable.

Cependant les matériaux cimentaires constituent eux-mêmes un milieu réactionnel complexe vu qu'ils sont constitués de plusieurs phases de propriétés différentes. Il est bien connu que l'hydratation, avec la formation des silicates de calcium hydratés (CSH) et de la portlandite (CH) améliore alors la résistance mécanique et physico-chimique des structures. L'eau de mer est un environnement complexe par la variété des ions présents et par les effets de l'attaque chimique qui sont contradictoires: la précipitation de l'ettringite expansive, la formation du gypse et de la thaumasite, la protection surfacique apportée par les couches de brucite ($Mg(OH)_2$) et du carbonate de calcium ($CaCO_3$), la diffusion des ions chlorures et la formation du sel de Friedel[2] au sein de la microstructure. Ces phénomènes de réaction-diffusion sont complexes et affectent les propriétés physiques et mécaniques des matériaux

[2] Minéral échangeur d'anions issu de la réaction entre C_3A hydraté et les ions chlorures $C_3A.CaCl_2.10H_2O$

de structure. Combinés aux réactions d'hydratation, ils conduisent à des effets contradictoires à l'échelle mécanique où chacune des réactions peut causer un gain ou une perte des propriétés mécaniques. L'étude et la compréhension des phénomènes chimiques complexes induits par l'eau de mer ne constituent pas pour autant une finalité, d'où des questions se posent sur la durabilité des matériaux cimentaires en milieu marin.

Afin de protéger ces structures et réduire leur dégradation, il est nécessaire de bien définir les sollicitations auxquelles elles sont soumises. La gestion à long terme de ces structures particulières nécessite des protocoles expérimentaux et des modèles numériques innovants capables de prédire leur fiabilité sur de longues durées. Ces deux aspects sont les objectifs principaux assignés à cette thèse, et qui présentent non seulement un défi dans le domaine de la durabilité des matériaux cimentaires et de la protection de l'environnement, mais aussi des impacts socio-économiques de long terme importants. Parmi les interrogations auxquels ce travail tente de répondre on cite :

- Comment reproduire les eaux de mer au laboratoire ?
- Comment coupler ces phénomènes complexes d'attaque de l'eau de mer avec l'hydratation de la matrice cimentaire ?
- Quels sont les effets des réactions chimiques entre les ions marins et les phases de la matrice cimentaire sur les propriétés mécaniques des matériaux ?
- Quelles sont les phases formées et transformées au sein de la matrice cimentaire exposée à l'environnement marin ?
- Comment peut-on réaliser la caractérisation des matériaux cimentaires soumis à des sollicitations physico-chemo-mécaniques complexes ?
- Quel est l'effet de chacune des phases sur la résistance et le comportement mécanique instantané et différé des structures ?

Pour tenter de répondre à ces interrogations, une étude bibliographique a été menée et fait l'objet du premier chapitre. Cette étude propose un état des connaissances sur la composition et la salinité du milieu marin, et les réactions chimiques connues comme l'hydratation, la lixiviation, la diffusion des ions chlorures et l'attaque sulfatique.

Après avoir identifié les lacunes des études existantes, les chapitres deux et trois résument la méthodologie adoptée afin de réaliser le couplage chemo-mécanique et de le caractériser aux échelles microscopiques et macroscopiques. Pour reproduire l'attaque de l'eau de mer au laboratoire, un protocole expérimental détaillé est mis en place. Le couplage entre l'attaque

de l'eau de mer et l'hydratation est assuré en exposant les échantillons aux solutions dès un âge précoce. La caractérisation du couplage hydratation-attaque eau de mer comporte des indicateurs macroscopiques – masse, longueur, volume, rayon – ainsi que des analyses microscopiques pour une meilleure caractérisation des phases formées et transformées. Enfin, le couplage chemo-mécanique a été caractérisé en déterminant l'évolution de la résistance et de la rigidité des échantillons dégradés par l'eau de mer. Accompagnée d'un modèle chemo-mécanique, l'analyse microscopique sera approfondie et l'effet de chaque réaction chimique pourra être dissocié afin d'identifier l'origine du gain ou de perte des propriétés mécaniques enregistrées à l'échelle microscopique. Actuellement, ce type de modèle numérique présente un outil puissant dans la recherche et la prédiction des phénomènes sur de longues durées. Vu que le découplage des effets des ions au niveau expérimental est fastidieux, le recours à des modèles numériques fiables est essentiel dans l'étude de la durabilité. L'originalité du modèle numérique proposé dans ce travail, réside dans le couplage entre deux codes de calculs, CemPP (modélisation de l'hydratation et des réactions chimiques) et Cast3M (modélisation des effets mécaniques). De même, ce modèle proposé n'a été en aucun stade du travail calibré avec les résultats expérimentaux.

A ces phénomènes s'ajoutent l'effet des déformations différées suite aux chargements appliqués sur de longues durées. Cependant, l'état de connaissances sur les phénomènes chemo-mécaniques abordés dans la littérature (chapitre 1) montre qu'il n'y a pas d'étude couplant le fluage des matériaux cimentaires aux attaques marines et à l'hydratation. Ainsi, des interrogations supplémentaires se posent :

- L'environnement marin favorise-t-il le fluage des structures à base de matériaux cimentaires ?
- Cette compétition physico-chimique entre les ions marins peut-elle jouer un effet global positif sur la fermeture des pores et sur le fluage ?

Pour fournir des réponses à ces interrogations, une nouvelle approche chemo-mécanique a été développée et est présentée dans le quatrième chapitre. Cette dernière étudie le couplage Fluage- Attaque eau de mer – Hydratation. L'analyse de ces phénomènes couplés est complexe et nécessite le développement de systèmes de mesures innovants. L'analyse des micro-mécanismes associés à la dégradation est possible expérimentalement après l'application du chargement, mais le suivi de son évolution pendant la dégradation reste un défi. Pour surmonter cet inconvénient et dans l'objectif de suivre expérimentalement l'effet du fluage sur les structures offshores dégradées, le développement d'un bâti de fluage innovant a été réalisé. Ce dernier présente l'originalité d'associer le fluage à l'attaque de l'eau

de mer reconstituée – avec tous les ions marins – au laboratoire et permet de suivre l'évolution des déformations tout le long de l'essai.

Enfin, pour bien comprendre les effets compétitifs entre les ions au niveau microstructural, des modèles chemo-mécaniques avancés sont utilisés, couplant l'hydratation des matériaux cimentaires, l'attaque de l'eau de mer et leur effet sur le fluage. Une conclusion incitant sur l'apport scientifique et industriel de ce travail clôturera ce mémoire et de nouvelles perspectives seront résumées.

CHAPITRE I. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LES MECANISMES ET INFLUENCES DES SOLLICITATIONS CHIMIQUES ET MECANIQUES DES MATERIAUX CIMENTAIRES EN MILIEU MARIN

Afin de saisir les enjeux qui ont motivé cette thèse et d'en justifier les approches, il est nécessaire de délimiter l'état des connaissances actuelles sur l'attaque chimique de l'eau de mer, les dégradations mécaniques et les conséquences de la rupture d'une structure chargée mécaniquement située dans un environnement chimiquement agressif.

Par conséquent, ce chapitre permet de faire le point sur les mécanismes communément admis des attaques chimiques correspondant aux ions présents dans l'eau de mer (attaque sulfatique externe, diffusion des ions chlorures, etc.), les conséquences des sollicitations mécaniques notamment le fluage et l'endommagement, et les couplages chemo-mécaniques qui font encore débat.

Les objectifs scientifiques et industriels de cette thèse sont introduits dans ce chapitre. Dans un premier temps, sont présentés les exemples de rupture et de dégradation des structures dans un milieu agressif, la notion de durabilité des matériaux cimentaires, la chimie de l'eau de mer et le contexte normatif correspondant aux conditions d'exposition. La deuxième partie du chapitre présente les mécanismes d'endommagement et du fluage. Enfin, le couplage chemo-mécanique est abordé.

I.1 PROBLEMATIQUES SCIENTIFIQUES ET INDUSTRIELLES

I.1.1 Exemples et conséquences de la dégradation et de la rupture des structures offshores

A la suite d'accidents des structures offshores, notamment les navires, les plateformes pétrolières et les puits de forage, les hydrocarbures sont rejetés dans l'océan et par conséquent l'eau de mer sera contaminée par des hydrocarbures pétroliers liquides. Ces catastrophes liées aux marées noires sont depuis longtemps l'une des préoccupations majeures car ce sont des catastrophes économiques, environnementales et sociétales. Parmi ces ruptures et détériorations on cite :

I.1.1.1 Les accidents liés aux puits de forage

Le 20 Avril 2010 s'est produite la plus grande marée noire de l'histoire de l'industrie pétrolière : ''**BP Deepwater Hozion**''. L'effondrement de ce puits de forage a été causé par un défaut dans le béton (incapacité de la barrière de ciment annulaire à isoler les hydrocarbures) et d'autres causes citées dans (Dadashzadeh et al., 2013).

Par conséquent, le pétrole fuit dans l'eau de mer, et engendre des explosions, onze victimes et un écoulement de gaz qui a duré plus que 3 mois. Il a été estimé que 53 000 barils ont été déversés dans le golfe du Mexique chaque jour.

''**Ixtoc I**'' était un puits d'exploration de pétrole foré dans le sud-ouest du golfe du Mexique par la compagnie pétrolière publique mexicaine ''Pemex'' en 1979.

Le 3 juin 1979, la circulation de la boue de forage dans le puits a échoué, provoquant une éruption, une explosion, et le feu qui a entraîné la destruction et le naufrage de la plate-forme. Pendant près de dix mois, le puits a déversé du pétrole dans le Golfe à un taux initialement estimé à 30 000 barils par jour.

I.1.1.2 Détérioration des pieux au-dessous d'une maison en Bretagne

Bien que les pieux étaient fabriqués avec du béton résistant aux attaques sulfatiques, des détériorations excessives ont été constatées sous une maison âgée de 4 ans seulement. En 1990, la BRE (''Building Research Establishment'') a étudié la cause de la détérioration de ces pieux et identifié la formation de la thaumasite. En effet, les ions carbonates nécessaires à la formation de la thaumasite provenaient de la composition du béton (Crammond, 2002).

I.1.1.3 Détérioration d'un tunnel canalisant l'eau à Novara

En 1930, le tunnel et les canalisations en acier ont été construits dans le but de transporter l'eau d'un barrage en Novara, Italie. Le revêtement de béton couvrant les canalisations était en contact direct avec le sol rocheux environnant. Les roches riches en pyrite (sulfure de fer) à proximité du tunnel se sont oxydées, formant du sulfate soluble dans l'eau, favorisant ainsi l'attaque sulfatique externe (ASE) sur le béton du tunnel (Massaad, 2016).

La dégradation était si sévère qu'en 1986, on observait même des pièces de béton de 30 cm d'épaisseur qui se décrochaient du tunnel. La détérioration été causée par la thaumasite, qui se forme à basse température, et la présence des ions sulfate ($SO_4{}^{2-}$) et carbonate ($CO_3{}^{2-}$) dans l'eau souterraine (Crammond, 2002).

I.1.2 Durabilité des matériaux cimentaires

Le béton est constitué de sable, de granulats, de ciment et d'eau. Matériau de relativement faible coût de production et facile à mettre en œuvre, le béton est le matériau de construction le plus consommé au monde.

Identifier si un béton est de bonne qualité ou non revient à déterminer sa durabilité dans son environnement. Dans les codes de calcul de structures modernes, la durée de vie des structures est définie comme la période d'aptitude au service. Dans une démarche d'ingénierie, ceci implique de maitriser le vieillissement des matériaux, pour qu'ils confèrent à la structure le niveau de fiabilité attendu sur toute sa durée de vie. Ce critère permet de limiter les détériorations des structures. Ces détériorations peuvent être d'origine mécanique (fluage, retrait, perte de résistance et de rigidité, etc.), chimiques (attaque de l'eau de mer, attaque sulfatique externe et diffusion des ions chlorures, etc.), et physiques (variation de la température, gel et dégel, etc.).

Le comportement global des structures dépend essentiellement des matériaux utilisés (ciment, sable et granulats), des conditions d'expositions et de la qualité de mise en œuvre. En effet, un ouvrage doit résister aux conditions environnementales, surtout aux actions des agents chimiques présents dans l'eau, l'air et le sol (NF EN 206-1, 2014).

Le béton est sensible à l'environnement marin et à la diffusion d'ions agressifs présents dans l'eau de mer avec des conditions d'attaque complexes au sein de la structure. Cette diffusion conduit à une dégradation de la structure, une perte de particules cimentaires et une pollution de l'environnement marin.

A cette dégradation chimique causée par l'environnement agressif, s'ajoutent des déformations différées dues aux sollicitations mécaniques auxquelles la structure est soumise. C'est le cas des structures offshores : éolienne, plateforme pétrolière, pile de pont, quai portuaire, etc.

Pour protéger les structures en zone marine et réduire leur dégradation, il est nécessaire de bien définir les lois de comportement des bétons en milieu marin en couplant les phénomènes de dégradation mécaniques et chimiques à l'hydratation de la matrice cimentaire.

Cette étude présente alors non seulement un défi dans le domaine de la durabilité des matériaux cimentaires et de la protection de l'environnement, mais aussi des enjeux économiques et sociétaux importants.

I.2 CARACTERISTIQUES DE L'ATTAQUE DE L'EAU DE MER

I.2.1 Complexité du milieu marin

La présence de multiples ions ($Cl^{-}, Mg^{2+}, Na^{+}, {SO_4}^{2-}, Ca^{2+}$) dans l'eau de mer crée une compétition entre des effets protecteurs et expansifs. Cette compétition illustrée dans les simulations de (Guillon, 2004) montre les deux phénomènes suivants:

- Les effets de dégradation et d'expansion dus à la précipitation de l'ettringite en présence d'ions sulfate et la lixiviation.
- Les effets protecteurs de la précipitation du carbonate de calcium ($CaCO_3$) et de la brucite ($Mg(OH)_2$).

Le premier tend à endommager la microstructure alors que le second tend à fermer la porosité en surface ce qui limite alors les échanges ioniques et crée une surface protectrice dans le cas où la teneur en aluminates est faible.

Les données océaniques mondiales tirées du projet d'analyse des données océaniques mondiale et résumées dans le Tableau I-1, incluent les concentrations moyennes en carbone inorganique, la température ainsi que la salinité, l'alcalinité et le pH des eaux de surface des principaux bassins océaniques. Ces données montrent que la salinité moyenne est aux alentours de 35 g/L.

Tableau I-1: Les concentrations moyennes des paramètres du système du carbone et des valeurs de température et de salinité pour les eaux de surface des principaux bassins océaniques tiré de l'ensemble de données du projet d'analyse

Ocean	[1]Salinity	[1]Tempera-ture (°C)	[2]Dissolved Inorganic Carbon (µmol kg^{-1})	[2]Alkalinity (µmol kg^{-1})	[3]pH (Seawater Scale)	[3]Carbonate Ion (µmol kg^{-1})	[3]Ω_{ar}	[3]Ω_{ca}
[4]Arctic Ocean North of 65°N	34.639 ± 0.53	4.35 ± 3.0	2069.7 ± 36	2299.7 ± 27	8.231 ± 0.06	160.4 ± 18	2.41 ± 0.3	3.82 ± 0.4
North Atlantic 60°W to 0° 0° to 64.5°N	35.643 ± 1.37	19.56 ± 7.3	2040.1 ± 38	2355.8 ± 48	8.125 ± 0.06	222.7 ± 34	3.47 ± 0.6	5.31 ± 0.8
South Atlantic 70°W to 20°E 0° to 40°S	36.022 ± 0.79	22.54 ± 3.7	2045.4 ± 25	2379.9 ± 36	8.102 ± 0.03	236.6 ± 22	3.70 ± 0.4	5.63 ± 0.5
North Pacific 120°E to 60°W 0° to 59.5°N	34.051 ± 0.86	20.81 ± 8.1	1959.3 ± 42	2255.0 ± 34	8.105 ± 0.06	208.1 ± 38	3.30 ± 0.7	5.04 ± 0.9
South Pacific 120°E to 70°W 0° to 40°S	35.287 ± 0.55	23.29 ± 4.3	2003.0 ± 39	2319.3 ± 35	8.079 ± 0.03	223.4 ± 25	3.52 ± 0.4	5.36 ± 0.6
North Indian 20°E to 120°E 0° to 24.5°N	34.722 ± 1.57	28.12 ± 0.8	1951.6 ± 64	2298.2 ± 68	8.068 ± 0.03	244.4 ± 12	3.94 ± 0.2	5.93 ± 0.3
South Indian 20°E to 120°E 0° to 40°S	35.103 ± 0.47	23.46 ± 4.3	1983.8 ± 54	2306.0 ± 36	8.092 ± 0.03	227.0 ± 19	3.59 ± 0.4	5.46 ± 0.5
Southern Ocean South of 40°S	34.775 ± 0.94	16.74 ± 10.5	2034.5 ± 77	2306.9 ± 45	8.102 ± 0.04	193.1 ± 54	3.02 ± 0.9	4.64 ± 1.3
All	34.680 ± 1.02	16.09 ± 10.4	2033.7 ± 75	2302.7 ± 48	8.108 ± 0.05	190.6 ± 53	2.98 ± 0.9	4.58 ± 1.3

Note: the ± values in the table give the standard deviations about the regional means.
[1] World Ocean Atlas 2005 data for time period: Annual, http://www.nodc.noaa.gov/OC5/WOA05/pr_woa05.html
[2] GLODAP version 1.1 gridded data, http://cdiac.ornl.gov/oceans/glodap/data_files.htm
[3] Calculated values using co2sys.xls, http://www.ecy.wa.gov/programs/eap/models/co2sys_ver14.zip
[4] Arctic Ocean data (N=70) from GLODAP version 1.1 bottle data, http://cdiac.ornl.gov/oceans/glodap/data_files.htm

I.2.1.1 Composition de l'eau de mer

Ayant pour but d'étudier le comportement des structures en béton immergées dans l'eau de mer, la solution à utiliser au laboratoire doit être représentative de la solution d'eau de mer réelle et elle doit donc contenir tous les ions présents en réalité dans l'eau de mer.

Une étude comparative a été effectuée par (Weerdt et al., 2019) concernant la pénétration des ions chlorures dans des mortiers de ciments portland ordinaires de type CEM I 42.5 R immergés durant 180 jours dans une solution d'eau de mer et une solution de NaCl. La solution de NaCl a la même concentration en ions Cl^- que la solution d'eau de mer à 20°C. La solution d'eau de mer utilisée a été extraite du fjord de Trondheim, Norvège. La composition des deux solutions utilisées dans (Weerdt et al., 2019) est présentée dans le Tableau I-2.

Tableau I-2: La composition des solutions d'expositions (Weerdt et al., 2019)

	Seawater[1]		NaCl-solution[2]	
	[g/l]	[mmol/l]	[g/l]	[mmol/l]
Ca	0.351	8.76		
Cl	19.42	548	19.31	545
K	0.348	8.90		
Mg	1.13	46.7		
Na	9.46	411	12.52	545
S	0.861	26.9		

Les résultats de cette étude ont montré que le sel de Friedel se forme dans la solution d'eau de mer au lieu du mono-carbonate pour les faibles concentrations d'eau de mer similairement à la solution de NaCl. Cependant, lorsque la concentration en eau de mer est élevée, et même si la portlandite se décompose, le volume total de phases augmente. Ceci est dû à la formation de phases telles que l'ettringite, la calcite et la brucite étant donné la présence de sulfate, de carbonate et de magnésium dans l'eau de mer. Pour des concentrations encore plus élevées d'eau de mer, le C-S-H et l'ettringite se décomposent et se forment de l'hydrotalcite, de la brucite et de la calcite supplémentaires, à la place du silicate de magnésium hydraté (M-S-H), ce qui entraîne une réduction du volume total des phases.

Une autre étude a comparé l'eau de mer aux eaux souterraines. La composition de l'eau de mer présentée dans le Tableau I-3 a été extraite de (Biczok, 1967). Cette composition montre la présence d'ions $SO_4{}^{2-}$, Cl^-, Ca^{2+}et Mg^{2+}.

Tableau I-3: Détails de la composition des solutions de stockage (Biczok, 1967)

Designation	Solution	Strength	Equivalent SO_3 (ppm)	Equivalent Cl^-/Mg^{2+} (ppm)	Storage temperature (°F)
LW	Limewater	Saturated	–	–	70
SW	Sea water (typical)		2233	19,090/ 1250	70
	NaCl	2.700%			
	$MgCl_2$	0.320%			
	$MgSO_4$	0.220%			
	$CaSO_4$	0.130%			
	$CaCl_2$	0.060%			
GW	Ground water (typical)		2233	1043/950	70
	$MgSO_4$	0.300%			
	$CaSO_4$	0.040%			
	$MgCl_2$	0.140%			

Dans le contexte du projet de recherche MAREVA, la durabilité des matériaux cimentaires en milieu marin a été étudiée (Rozière, 2012). Dans ce projet, une eau de mer reconstituée avec un sel pour systèmes d'aquarium a été utilisée dans le but de reformuler l'eau de mer au laboratoire. La composition chimique de cette eau reconstituée utilisée est très semblable à celle de l'eau de mer. Le Tableau I-4 présente une comparaison des compostions chimiques de ces deux eaux.

Tableau I-4: Composition chimique des eaux de mers naturelles en comparaison d'une eau reconstituée avec un sel (Rozière, 2012)

Salinité = 35 g/L - T = 25°C - valeurs en mg/litre				
Nom	**Formule**	**Eau de mer naturelle**	**Sel INSTANT pour aquarium, Fiche technique**	**Sel INSTANT Mesuré**
ELEMENTS MAJEURS				
Chlore	Cl	19 497	19 251	18 894
Sodium	Na	11 049	10 757	10 861
Sulfate	SO_4	2 750	2 659	2 259
Magnésium	Mg	1 318	1 317	1 293
Calcium	Ca	422	398	369
Potassium	K	408	402	376
Brome	Br	67	2,30	-
Strontium	Sr	8,10	8,60	17
Borates	BO_3	25,30	32,40	26,50
Fluor	F	1,30	<0,05	-

Dans une étude expérimentale menée par (Lindvall, 2007), des échantillons de bétons ont été immergés dans des solutions de NaCl à deux salinités et températures différentes pendant 413 à 422 jours.

Les salinités considérées sont de 8.3 g NaCl/l (5 g Cl^-/l) représentant la mer Baltique, et 33.0 g NaCl/l (20 g Cl^-/l) pour l'océan Atlantique. Concernant la température, deux températures ont été étudiées : +7 et +20°C. Les résultats obtenus par cette expérience montrent que la salinité est le facteur principal influençant la diffusion des ions chlorures (Figure I-1).

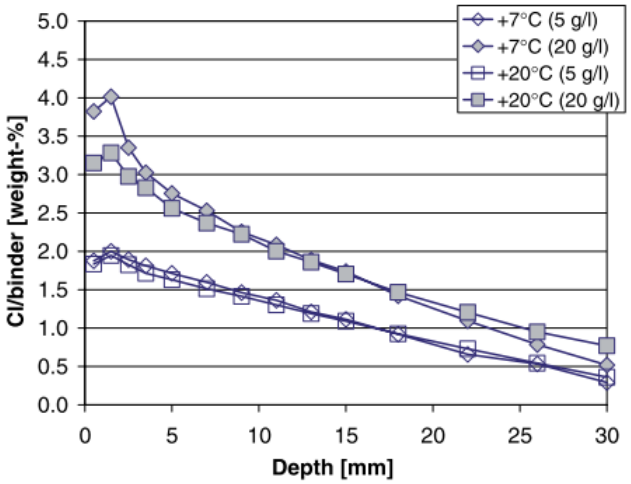


Figure I-1 : La variation des profils moyens des ions chlorure selon l'étude de (Lindvall, 2007) menée au laboratoire

I.2.1.2 pH de l'eau de mer

L'industrie est l'une des principales causes de l'augmentation du dioxyde de carbone (CO_2) atmosphérique. Cette augmentation en CO_2 provient essentiellement de la combustion de combustibles fossiles humains et son augmentation est prévue dans le futur (Doney et al., 2009).

Le CO_2 émis se dissout partiellement dans les eaux de mer. Etant un régulateur de pH, son augmentation tend à réduire alors le pH des océans et provoque des changements importants dans la chimie de l'eau de mer.

En effet, l'eau de mer présente un milieu basique et son pH varie entre 8.1 et 8.3 actuellement (pH aux alentours de 8) (El Hachem, 2010; Fogeron and Vignon, 2008; Lide, 2004; Rozière, 2012). En général, l'eau de mer se comporte comme une solution tampon et elle conserve donc son pH avec des variations modérées de sa composition. Ainsi le pH ne sera pas régulé au laboratoire avec l'utilisation de l'eau de mer naturelle.

Les transformations du CO_2 dissout dans l'eau de mer sont les suivantes :

- Tout d'abord, la dissolution du CO_2 atmosphérique dans l'eau de mer aura lieu selon l'équation suivante:

$$CO_2(\text{atm}) \leftrightarrow CO_2(\text{aq}) \qquad \textbf{I-1}$$

- L'acide carbonique H_2CO_3 est formé par la dissolution du CO_2 dans l'eau de mer selon l'équation suivante (Fogeron and Vignon, 2008):

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \qquad \textbf{I-2}$$

Ces réactions sont très rapides, sur des échelles de temps de dizaines de secondes pour la dissolution du CO_2 et en microsecondes pour les réactions acide-base ultérieures (Dickson et al., 2007; Zeebe and Wolf-Gladrow, 2001)

- Par la transformation du H_2CO_3 en sa base conjuguée HCO_3^-, l'acidité de la mer augmente:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H_3O^+ \qquad \textbf{I-3}$$

- Une partie de HCO_3^- réagit avec l'eau pour former CO_3^{2-}:

$$HCO_3^- + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+ \qquad \textbf{I-4}$$

Ces transformations sont résumées dans le schéma de la Figure I-2.

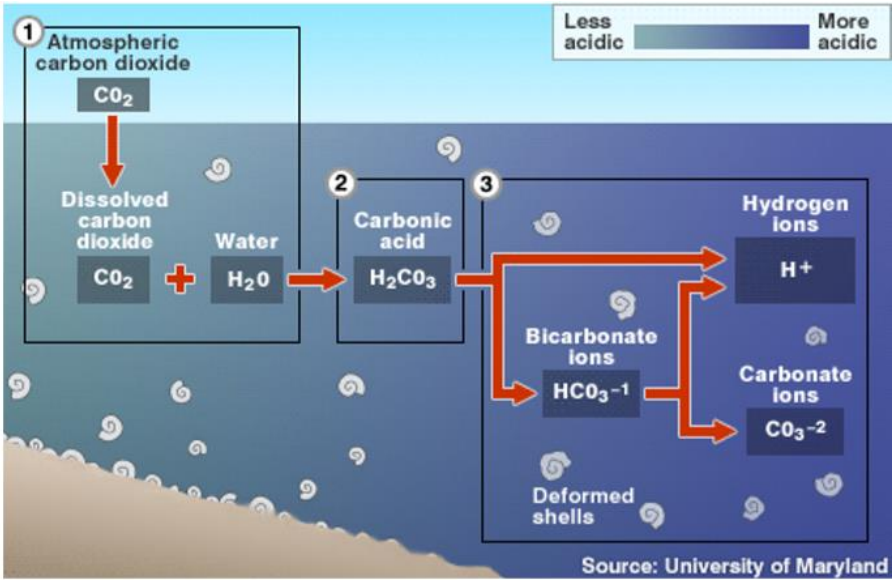


Figure I-2: Les différentes transformations du CO_2 avec l'eau de mer (Fogeron and Vignon, 2008)

La répartition des différents acides et bases reliés à H_2CO_3 est présentée dans la Figure I-3 :

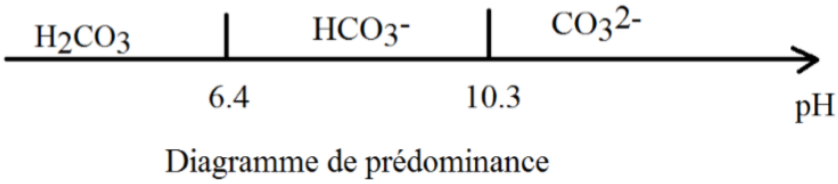


Diagramme de prédominance

Figure I-3: La répartition des différents acides et bases relies à H_2CO_3 (Fogeron and Vignon, 2008)

I.2.1.3 La température de l'eau de mer

La température de congélation des eaux de mer est à peu près de -2℃ et le domaine de température des océans varie de -2 ℃ à 30℃ (Copin-Montégut, 2002). La température de l'eau de mer en Méditerranée varie de 13 à 13.5 ℃ (à 2000m de profondeur) (Calvé, 2002; Copin-Montégut, 2002).

I.2.1.4 Notion de salinité

La composition des eaux de mer peut être considérée constante contrairement à sa salinité.

La salinité des eaux de mers sert à quantifier la quantité de sels solides dissouts, en majorité constitués de $NaCl$ et $MgSO_4$.

En raison de la difficulté de mesurer la quantité de sel dissous dans un échantillon d'eau de mer (Millero et al., 2008) et surtout par séchage et pesée (Millero, 2010), les définitions et unités de la salinité ont évolué à travers l'histoire et sont présentées dans cette partie.

En 1900, Matin Knudsen a réalisé une étude comparative en déterminant la salinité et la chloronité pour neuf échantillons d'eau de mer collectés dans différents océans :

- Deux échantillons de la mer la Baltique,
- Deux échantillons de l'Atlantique,
- Quatre échantillons des eaux intermédiaires de la Baltique et de la mer du Nord,
- Et un échantillon de la mer Rouge.

De cette étude comparative, la formule de Knudsen, utilisée en océanographie pendant 65 ans, a été formulée selon l'équation suivante :

$$S(‰) = 0.03 + 1.805\ Cl(‰) \qquad \textbf{I-5}$$

Par définition, la chlorinité est le rapport massique de grammes d'argent pur nécessaire pour précipiter les halogènes (le chlore, le brome, l'iode) à partir de 328,5234 g d'eau de mer (Millero, 2010; Millero et al., 2008).

En 1969, cette relation a été révisée en analysant plusieurs échantillons d'eau de mer et devient (Cox et al., 1967; Lewis, 1980):

$$S=1.80655\ Cl\ (‰) \qquad \textbf{I-6}$$

La valeur de la constante 1.80655 a été déterminée en se basant sur la formule de Knudsen. Cette formule reste équivalente à la formule de Knudsen pour S=35, mais elle varie de 0.0026 ‰ à des salinités de 32 et 38 ‰ (Millero, 2010; Wooster et al., 1969).

En 1978, il est devenu standard de calculer le PSS-78 (salinité pratique) qui est sans unité et calculée à partir de la conductivité mesurée (Feistel, 2018; Millero, 2010; UNESCO, 1985).

Après près d'un siècle d'utilisation généralisée et en se concentrant sur les changements environnementaux dus au réchauffement climatique et à l'effet de serre, la CIO (Commission Intergouvernementale Océanographique) a recommandé en 2009 de remplacer la précédente norme sur l'eau de mer, mise en œuvre en 1980, par une nouvelle équation thermodynamique de l'eau de mer (TEOS-2010).

Puis, en 2011 le TEOS-2010 a été recommandé par l'IUGG (''International Union of Geodesy and Geophysics'') comme description officielle pour les propriétés de l'eau de mer, de la glace et de l'air humide.

Le TEOS-2010 utilise de nouvelles définitions et mesures de la salinité de l'eau de mer et du pH afin de constituer ce standard de propriétés de l'eau dans ses diverses manifestations dans le cycle hydrologique (Feistel, 2018).

Notons que TEOS-10 est formulé en termes de salinité absolue, SA, définie comme la fraction massique de sel marin dissous dans l'eau, généralement exprimée en grammes de sel par kilogramme d'eau de mer (IOC, 2010).

Quelques définitions pour la salinité tirées de (Millero et al., 2008) :

- La salinité de référence de l'eau pure est définie comme étant nulle
- La salinité de référence de l'eau de mer de référence normalisée est définie comme étant exactement de 35.16504 $^{g}/_{kg}$

Vu que la stœchiométrie des sels de l'eau de mer n'est pas connue, pour obtenir la composition exacte de l'eau de mer au laboratoire, l'eau de mer artificielle sera produite au laboratoire à partir d'un sel de mer solide afin de correspondre à toutes les propriétés de l'eau de mer standard (SSW ou ''standard seawater'') prélevée dans le nord de l'Atlantique (Feistel, 2018).

Pour l'eau de mer de cette composition standard, la salinité de référence est la salinité absolue SA estimée par (Feistel, 2018) : $S_A = S_R$.

I.2.2 Réactions chimiques entre les ions de l'eau de mer et la pâte cimentaire

Les principaux constituants d'un ciment ordinaire sont: les silicates bi- et tricalciques (C_2S et C_3S), l'aluminate tricalcique (C_3A), l'aluminoferrite tetraclacique (C_4AF), et le sulfate de calcium (CS). L'écriture chimique adoptée par les cimentiers est résumée dans l'Annexe A.

I.2.2.1 Hydratation du ciment

L'hydratation du ciment revient à l'hydratation de ces quatre constituants (C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF) en présence de sulfate de calcium (régulateur de prise). Elle produit les CSH (silicates de calcium hydratés), CH (Portlandite ou Chaux hydratée) et les sulfoaluminates hydratés.

L'hydratation du C_3S et du C_2S sont chimiquement établies comme suit:

$$C_3S + 5.3\,H \rightarrow C_{1.7}SH_4 + 1.3\,CH \qquad \textbf{I-7}$$

$$C_2S + 4.3\,H \rightarrow C_{1.7}SH_4 + 0.3\,CH \qquad \textbf{I-8}$$

L'hydratation de C_2S est plus lente que celle de C_3S. Vu que C_3A est la phase la plus réactive dans le ciment portland, le gypse est ajouté au ciment comme régulateur de prise.

L'hydratation de C_3A en présence de gypse forme l'ettringite primaire selon l'équation I-9 et l'ettringite à son tour se dissout partiellement après quelques jours pour former le monosulfoaluminate de calcium.

$$C_3A + 3\,C\bar{S}H_2 \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \qquad \textbf{I-9}$$

Les morphologies des phases principales présentes dans les matériaux cimentaires sont résumées dans la Figure I-4 extraite de (Ragab et al., 2016).

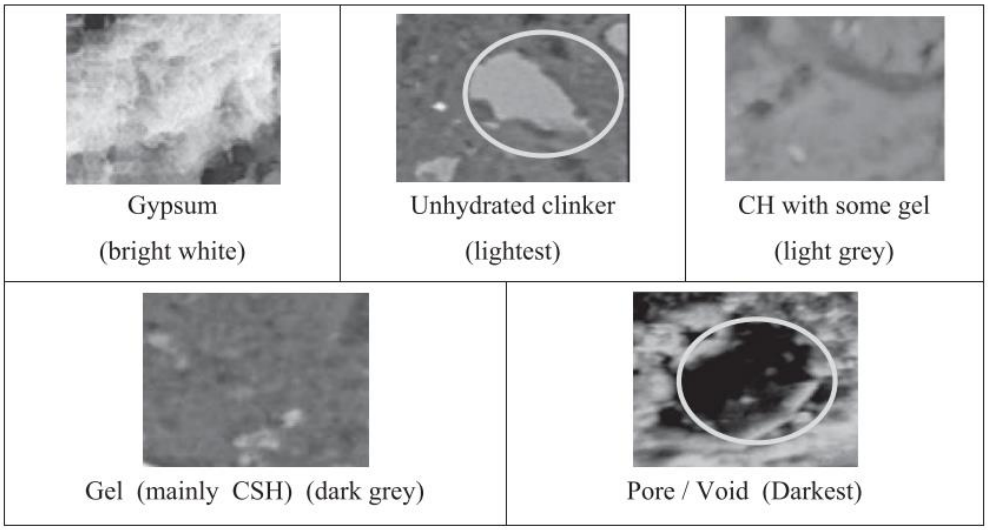


Figure I-4 : Observations au microscope électronique à balayage (MEB) des phases principales présentes dans les matériaux cimentaires (Ragab et al., 2016)

La distinction entre les principaux éléments est réalisée selon l'échelle des couleurs et luminosité. Les phases, classées en fonction de leur luminosité, sont : le gypse (présentant la

plus grande luminosité) > grains de ciment non hydratés (clinker) > hydroxyde de calcium (Portlandite CH) > gel (principalement silicate de calcium hydraté (C-S-H) > hydrates contenant de l'aluminate > granulats > porosité et vides (le plus foncé) (Glass et al., 2001; Ragab et al., 2016).

Concernant l'ettringite, elle peut être distinguée par sa forme en aiguille comme présentée dans la Figure I-5. Ces cristaux se forment surtout dans des fissures et ont tendance à croître ensemble dans la même direction. Certains de ces cristaux sont jumelés et continuent à croître séparément (Ragab et al., 2016).

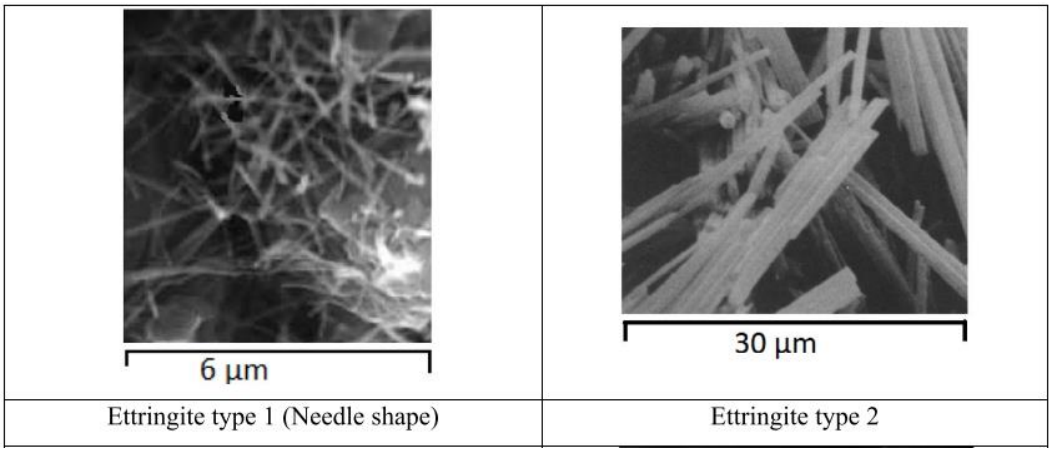


Figure I-5: Observations de l'ettringite au MEB (Ragab et al., 2016)

I.2.2.2 Formation d'ettringite primaire (EEF: early ettringite formation)

La formation de l'ettringite primaire au cours de l'hydratation s'effectue durant la phase plastique du béton. Elle est bénéfique et contribue à la cohésion de la pâte de ciment (équation I-10) (Brown and Taylor, 1998).

$$C_4A_3\bar{S} + 6\ Ca\ (OH_2) + 8\ (CaSO_4 \cdot 2H_2O) + 74\ H_2O \rightarrow 3\ (C_3A \cdot C\bar{S} \cdot H_{32}) \qquad \textbf{I-10}$$

I.2.2.3 Formation d'ettringite différée (DEF : delayed ettringite formation (DEF)

L'ettringite secondaire se produit d'une façon hétérogène après des mois ou même des années. Pour que le DEF se forme, l'attaque sulfatique peut être soit externe, soit interne.

C'est la formation de l'ettringite secondaire dans le béton durci qui cause l'expansion voire la fissuration du béton (Collepardi, 2003), à cause des pressions de cristallisation dans les nano pores (Müllauer et al., 2013).

I.2.2.4 Formation de la thaumasite

La formation de la thaumasite lors de l'attaque sulfatique externe du béton a été rapportée par (Bensted, 1999; Hartshorn et al., 1999). La thaumasite est un minéral qui se trouve dans les roches métamorphiques avec une structure cristalline hexagonale (El Hachem, 2010). La formation de la thaumasite implique directement un gel C-S-H, avec une source de sulfate et une source de carbonate (Santhanam et al., 2003a). C'est alors le produit qui résulte de la réaction entre le C-S-H et le $SO_4{}^{2-}$, l'eau et le CO_2 ou $CO_3{}^{2-}$ apporté par le filler calcaire présent dans le ciment, des granulats calcaires dans le béton, la carbonatation ou l'environnement (Collett et al., 2004). La réaction suivante montre la formation de la thaumasite:

$$3CaO.2SiO_2.3\,H_2O + 2(CaSO_4.2H_2O) + CaCO_3 + CO_2 + 23\,H_2O \rightarrow 2\,Ca_3[Si(OH)_6](CO_3)(SO_4).12\,H_2O \quad \textbf{I-11}$$

Il a été avancé que la thaumasite est formée à de faibles températures (De Weerdt et al., 2014), c'est pourquoi l'étude de la thaumasite n'est pas très approfondie dans la littérature. Mais des travaux de recherche ont montré qu'une faible température n'est pas forcément nécessaire pour la formation de la thaumasite, et que la thaumasite peut se former dans des régions à climat chaud (Diamond and Lee, 1999) ou à température ambiante (25°C) (Santhanam et al., 2003a). Elle présente une forme en aiguille (Figure I-6).

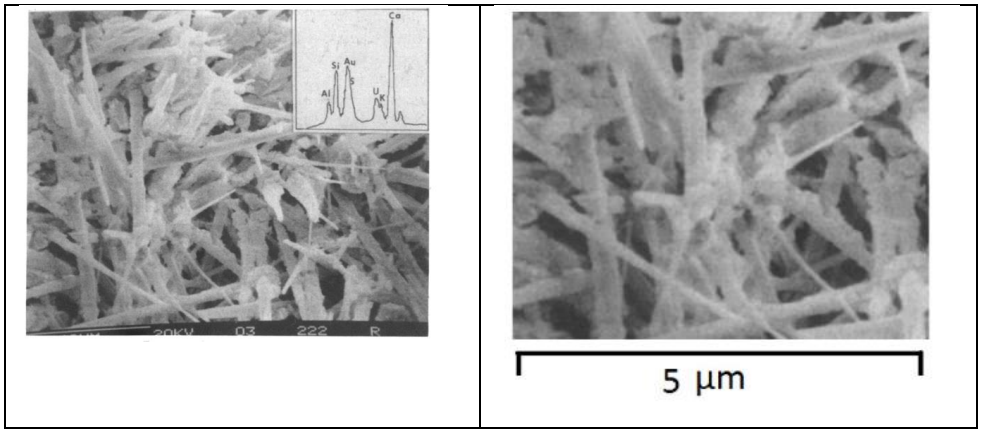


Figure I-6: Observations de la thaumasite au MEB a. (Grattan-Bellew, 1996) et b. (Ragab et al., 2016)

Il faut noter qu'en présence de silice et de carbonate, la thaumasite $CaCO_3.CaSO_4\,.CaSiO_3.15\,H_2O$ se forme selon l'équation suivante (De Weerdt et al., 2014):

$$\mathrm{CaCO_3} + \mathrm{CaSO_4} + \mathrm{C-S-H} + \mathrm{H} \rightarrow \mathrm{Ca\ C\ O_3.CaSO_4\,.CaSiO_3.15\ H_2O} \quad \textbf{I-12}$$

I.2.2.5 Effet des ions chlorures

Les ions chlorures causent principalement la corrosion des armatures dans les structures offshores en béton armé. L'évolution de leur concentration est très sensible à la valeur du coefficient de diffusion et à la capacité de fixation du matériau, et ces paramètres ont donc une forte influence sur la durée de vie des structures en milieu marin (Amiri and Aït-Mokhtar, 2006).

Dans les structures en béton, ces ions peuvent être liés à des hydrates de chloroaluminate de calcium tels que les sels de Friedel ou de Kuzel, et peuvent être adsorbés sur le C-S-H et être présents dans la solution interstitielle (De Weerdt et al., 2014). L'action des ions chlorures se traduit par les équations suivantes :

$$C_3A + Ca(OH)_2 + 2Cl^- + 10H_2O \rightarrow \underset{\textit{Sel de Friedel}}{C_3A.CaCl_2.10H_2O} + 2\,OH^- \quad \textbf{I-13}$$

$$C_3A + 0.5Ca(OH)_2 + 0.5CaSO_4 + 2Cl^- + 10H_2O \rightarrow \underset{\textit{Sel de Kuzel}}{C_3A.(CaCl_2)_{0.5}.(CaSO_4)_{0.5}} \quad \textbf{I-14}$$

Concernant le sel de Friedel, le cristal présente une section hexagonale et une taille entre 2 et 3µm (Ragab et al., 2016) comme présenté dans la Figure I-7.

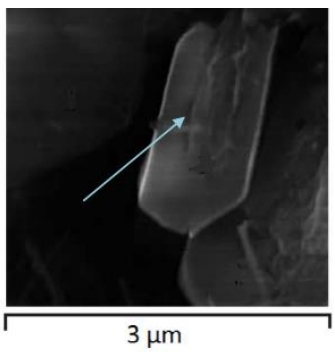


Figure I-7: Observation du sel de Friedel (Ragab et al., 2016)

En effet, suite à la réaction des ions chlorure avec la matrice cimentaire, une fermeture du réseau de pores est enregistrée (Cherif et al., 2016), et la formation du sel de Friedel entraîne des modifications de la porosité et la fissuration de la matrice de ciment (Wang et al., 2021).

De plus, les chlorures de magnésium réagissent avec la portlandite selon l'équation suivanteI-15 pour former la brucite :

$$Ca(OH)_2 + MgCl_2 \rightarrow CaCl_2 + Mg(OH)_2 \qquad \textbf{I-15}$$

Le $CaCl_2$ soluble réagit avec les aluminates selon l'équation I-16 pour former le monochloroaluminate (lixiviation), qui à son tour réagit avec SO_3 selon l'équation I-17 pour former l'ettringite qui se transforme en thaumasite selon l'équation I-18.

$$CaCl_2 + C_3A + 10H_2O \rightarrow C_3A.CaCl_2.10H_2O \qquad \textbf{I-16}$$

$$C_3A.CaCl_2.10H_2O + SO_3 \rightarrow C_3A.3CaSO_4.32H_2O \qquad \textbf{I-17}$$

Ettringite → Expansion

$$C_3A.3CaSO_4.32H_2O + CO_2 + SiO_2 \rightarrow CaCO_3.CaSO_4.CaSiO_3.15\,H_2O \qquad \textbf{I-18}$$

Thaumasite → Expansion

L'effet de la présence des ions chlorures dans l'environnement auquel les matériaux cimentaires sont exposés a été étudié par plusieurs chercheurs. Harrison (Harrison, 1990), a étudié l'effet des chlorures de sodium et magnésium sur la résistance aux sulfates de différentes compositions. Les résultats ont montré que les chlorures n'ont pas d'effet significatif sur le comportement des mortiers.

Par contre, Zhang et al. (Zhang et al., 2013) ont montré, en utilisant un modèle théorique basé sur une approche micromécanique, que la présence d'ions chlorures Cl^- dans la solution réduit l'expansion et les détériorations, et une concentration plus élevée en sulfate SO_4^{2-} provoque une expansion et des détériorations plus importantes. La variation de l'expansion axiale en fonction du temps pour le ciment de type I exposé à plusieurs concentrations est illustrée dans la Figure I-8.

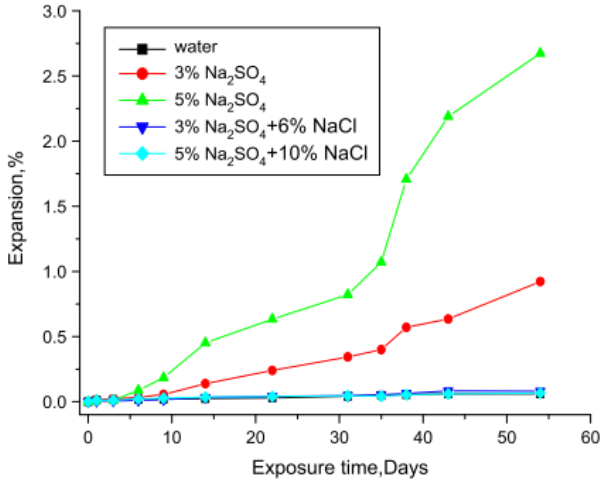


Figure I-8:Expansion axiale des spécimens de ciment type I immergés dans cinq solutions différentes (Zhang et al., 2013)

Ces résultats sont similaires aux résultats reportés par (Al-Amoudi et al., 1995) qui ont montré qu'en présence des ions chlorures, les ciments Portland et composés ont une résistance en compression plus élevée et une expansion plus faible. Ceci a été expliqué par le fait que les ions chlorure ont un taux de diffusion beaucoup plus élevé que celui des ions sulfate, ce qui leur permet de traverser la surface du béton beaucoup plus rapidement que les ions sulfates et alors, les ions chlorures vont réagir avec le C_3A pour former du chloroaluminate de calcium hydraté (sel de Friedel). Ceci réduit la quantité d'ettringite formée et l'expansion.

Santhanam et al. (Santhanam et al., 2006) ont effectué une comparaison du comportement du béton soumis à l'attaque sulfatique dans l'eau de mer et dans les eaux souterraines. Ils ont démontré que les mortiers ont de meilleures performances dans l'eau de mer que dans les eaux souterraines, comme illustré dans la Figure I-9.

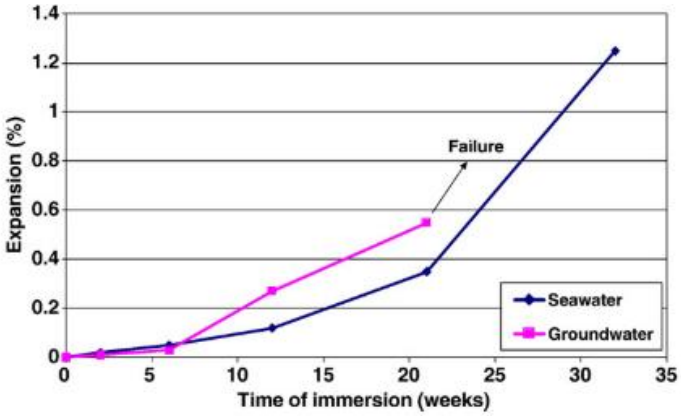


Figure I-9: Expansion des mortiers dans une solution de l'eau de mer et une solution d'eau souterraines (Santhanam et al., 2006)

Les résultats obtenus ont montré qu'une plus grande quantité de brucite se forme dans la solution d'eau de mer, offrant une meilleure protection contre la pénétration ultérieure des ions sulfates. Une cause possible de la réduction de la nature expansive de l'ettringite ou de sa quantité formée est la forte concentration de Cl^- présente dans la solution d'eau de mer.
De même, l'étude menée au sein du projet MAREVA (Rozière, 2012) a montré des résultats similaires. Trois ciments ont été analysés vis-à-vis l'eau de mer et l'attaque sulfatique. Leur composition est représentée dans la Figure I-10.

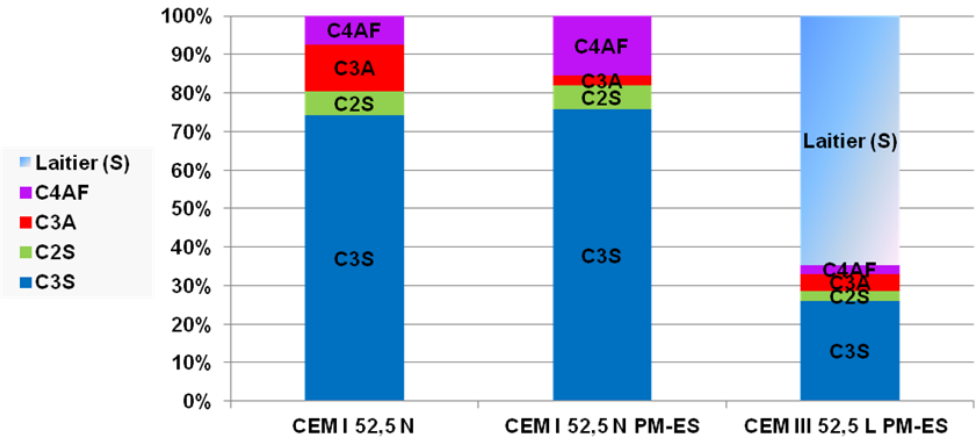


Figure I-10: Composition des ciments utilisés dans (Rozière, 2012)

La déformation longitudinale des éprouvettes CEM I immergées dans une solution sulfatique est beaucoup plus grande que celle des éprouvettes immergées dans une eau de mer. Ceci montre aussi que les ions chlorure réduisent et retardent les déformations causées par l'attaque sulfatique (Rozière, 2012). Dans cette étude, il a été conclu que le CEM III PM-ES offre une meilleure stabilité que le ciment CEM I PM-ES dans ces environnements agressifs.

I.2.2.6 Effet du dioxyde de carbone

Le carbonate de calcium $CaCO_3$ précipite à la surface du béton sous forme d'aragonite, vaterite et calcite qui colmatent les pores. Il est formé suite à la réaction de la portlandite et des C-S-H avec le CO_2 :

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca\,CO_3 + 2H_2O \qquad \textbf{I-19}$$

La morphologie de la calcite est présentée dans la Figure I-11.

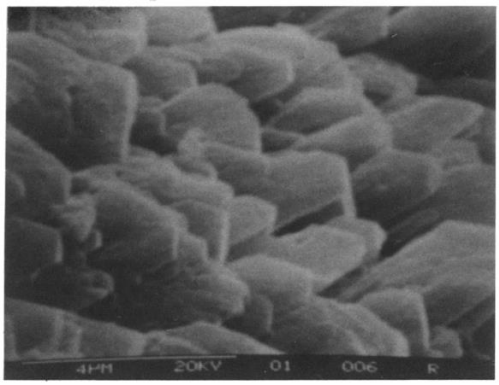


Figure I-11: La morphologie de la calcite Ca CO_3 (Grattan-Bellew, 1996)

I.2.2.7 Effet des cations :

Les anions présents dans les eaux de mer sont associés à des cations comme :

- Le sodium Na^+
- Le magnésium Mg^{2+}
- Le calcium Ca^{2+}

Pour étudier l'attaque chimique sur les structures en béton, l'échantillon doit être immergé dans une solution attaquante où il y a un équilibre entre les cations et les anions. En effet, El Hachem (El Hachem, 2010) a souligné l'influence du cation associé à l'anion $SO_4{}^{2-}$, vu que la réponse diffère pour les différentes solutions de sulfate contenant différents cations ($Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Fe^{2+}$).

Lorsque la solution attaquante contient des ions magnésium, tels que le sulfate de magnésium ($MgSO_4$), on observe la formation de l'hydroxyde de magnésium (brucite) et la conversion de C-S-H en hydrate de silicate de magnésium (M-S-H) (Bonen and Cohen, 1992). La brucite $Mg(OH)_2$ insoluble se dépose à la surface de la structure en béton, offrant ainsi une ''protection'' de la structure. La brucite forme de petits cristaux en forme de rosette dans les premiers stades de l'attaque (Ragab et al., 2016) comme montré dans la Figure I-12.

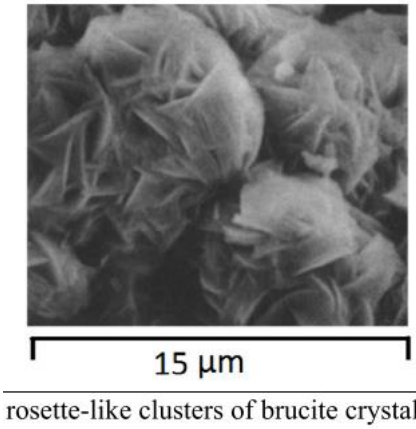


Figure I-12: Observations au MEB de la brucite (Ragab et al., 2016)

La morphologie du silicate de magnésium M-S-H présente la forme de fibres (Ragab et al., 2016) comme la Figure I-13 le montre.

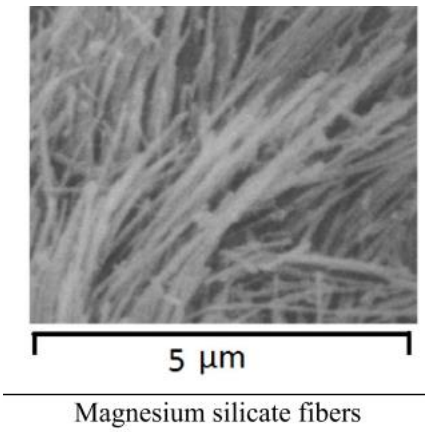


Figure I-13: Morphologie du silicate de magnésium M-S-H (Ragab et al., 2016)

Dans une solution contenant des ions chlorure et sulfate, l'absence de $Ca(OH)_2$ va causer une réaction entre les ions Mg^{2+} et les hydrates C-S-H. Les silicates de magnésium M-S-H, produits de cette réaction, vont causer une perte de cohésion de la pâte (Al-Amoudi et al., 1995). Par contre, en présence des ions Mg^{2+}, la formation de brucite $Mg\ (OH)_2$, forme une couche protectrice (De Weerdt et al., 2014) tel que:

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg\ (OH)_2 + Ca^{2+} \qquad \textbf{I-20}$$

En effet, en présence de $MgSO_4$, même si l'ettringite ne se forme pas, il y a une perte de résistance et d'adhérence de la pâte de ciment à cause de la décalcification de C-S-H par les réactions suivantes (Collepardi, 2003) :

$$\underset{C-S-H}{CH} \xrightarrow[H_2O]{MgSO_4} C\bar{S}H_2 + Mg\,(OH)_2 + SiO_2, xH_2O \qquad \textbf{I-21}$$

(Gypse) (Brucite) (Gel de silice)

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + Mg(OH)_2 \qquad \textbf{I-22}$$

Dans ce cas, le $Mg(OH)_2$ peut fournir une protection pour la structure et le $CaSO_4$ soluble peut réagir et former de l'ettringite secondaire cristallisée causant une expansion par la suite:

$$CaSO_4 + C_3A + 32H_2O \rightarrow C_3A.3CaSO_4.32H_2O \qquad \textbf{I-23}$$

Ettringite → Expansion

Une comparaison entre l'effet de la solution de sulfate de sodium et de magnésium sur l'expansion et sur la microstructure de différents types de mortiers de ciment Portland a été réalisée par (Santhanam et al., 2003b, 2002). La composition des différents mortiers étudiés est la suivante :

- Mortiers de ciment Portland (PC),
- Mortiers dans lesquels le ciment est remplacé par de la fumée de silice et noté ''SF",
- Mortiers dans lesquels le ciment est remplacé par du métakaolin et noté ''MK''.

Les résultats montrent que dans le cas d'une solution de sulfate de sodium, l'expansion des barres de mortier suit un processus en deux étapes comme illustré dans la Figure I-14 (Santhanam et al., 2002).

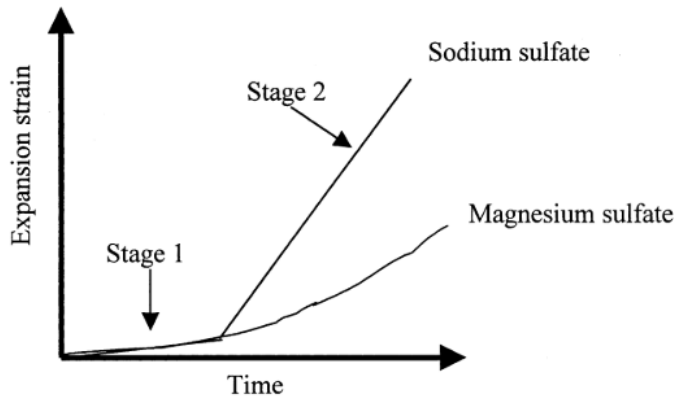


Figure I-14: Comportement d'expansion des mortiers de PC stockés dans des solutions de sulfate de sodium et de magnésium. Les étapes 1 et 2 indiquent le comportement d'expansion dans une solution de sulfate de sodium (Santhanam et al., 2002)

La première étape, appelée ‘’période d’induction’’, se caractérise par une très faible expansion. Dans la deuxième étape, une expansion brusque et rapide est observée et le taux d'expansion est approximativement constant jusqu'à la rupture.

Dans le cas d'une solution de sulfate de magnésium, l'expansion se produit à une vitesse de croissance continue comme indiqué dans la Figure I-14. Cette augmentation peut être attribuée à la diffusion des ions sulfate à travers la couche de brucite (hydroxyde de magnésium). La destruction ultime du mortier dans une solution de sulfate de magnésium résulte de la conversion du silicate de calcium hydraté (C-S-H) en hydrate de silicate de magnésium non-cimentaire (M-S-H), lorsque la couche de brucite est fissurée (Santhanam et al., 2003b).

De plus, des observations microstructurales par la technique de microscopie électronique à balayage (MEB) ont également été effectuées par (Santhanam et al., 2003b, 2002). Dans le cas d'une solution de sulfate de sodium, les micrographies montrent trois zones distinctes :

- Une zone superficielle fissurée et extrêmement détériorée (Zone 1).
- Une zone de dépôt des produits d'attaque (zone 2). Ces produits sont principalement du gypse autour des granulats et dans les pores et de l'ettringite dans la pâte.
- La zone interne non altérée chimiquement (Zone 3) est fissurée.

Dans le cas de la solution de sulfate de magnésium, les micrographies montrent une surface à double couche de brucite et de gypse formant une barrière au passage libre de la solution externe vers l’intérieur du mortier. Du gypse et de l'ettringite se déposent sous cette couche superficielle de brucite. La pénétration de la solution de sulfate se produit alors par diffusion à travers la couche de surface de brucite déposée à la surface de l'échantillon de mortier exposée à la solution de sulfate de magnésium.

Le sulfate de calcium attaque seulement l’aluminate de calcium hydraté pour former un sulfoaluminate de calcium ($3CaO.Al_2O_3.\ 3\ CaSO_4.\ 32H_2O$), l’ettringite.

Toutes ces études ont été menées dans le respect des normes classifiant les risques de dégradation selon le type d’attaque chimique.

I.3 CONTEXTE NORMATIF ET CONDITIONS D’EXPOSITION

La norme Européenne (NF EN 206-1, 2014) présente et classifie la durabilité des bétons dans son environnement selon des classes d’exposition citées dans le Tableau I-5.

Tableau I-5: Classes d'expositions définies dans la norme (NF EN 206-1, 2014)

Classe d'exposition	
X0	Aucun risque de corrosion ni d'attaque
XC	Corrosion induite par Carbonatation
XD	Corrosion induite par les chlorures autres que ceux de l'eau de mer
XS	**Corrosion induite par les chlorures de l'eau de mer**
XF	Attaque par le gel-dégel
XA	Attaque chimique

La classe XA est la plus critique en termes des valeurs limites imposées par l'EN 206-1. Les environnements marins correspondent selon la norme Européenne EN 206-1 aux classes d'exposition XS vu la présence des ions chlorures, qui atténuent l'attaque contrairement aux eaux de surfaces et souterraines (Al-Amoudi et al., 1995; Rozière, 2012; Santhanam et al., 2006; Zhang et al., 2013).

De plus, vu que les structures offshores qu'on étudie dans ce travail sont immergées en permanence, la classe d'exposition sera XS2 (Tableau I-6).

Le valeurs limites spécifiées par la norme pour les classes d'exposition XS sont résumées dans le

Tableau I-7.

Tableau I-6: Classes d'exposition XS des bétons selon la norme NF EN 206-1(Corrosion induite par les chlorures dans l'eau de mer)(NF EN 206-1, 2014)

4. Corrosion induite par les chlorures présents dans l'eau de mer		
Lorsque le béton contenant une armature ou des pièces métalliques noyées est soumis au contact des chlorures présents dans l'eau de mer ou à l'action de l'air véhiculant du sel marin, les différentes classes d'exposition sont :		
XS1	Exposé à l'air véhiculant des sels marins, mais pas en contact direct avec l'eau de mer	Structures sur ou à proximité d'une cote.
XS2	**Immergé en permanence**	**Eléments de structures marines**
XS3	Zones de marnages, zones soumises à des projections ou à des embruns	Eléments de structures marines

Tableau I-7 : Valeurs limites spécifiées par la norme pour les classes d'exposition XS

Classes d'exposition	XS		
	XS1	XS2	XS3
Eeff/Liant équivalent maximale	0,50	**0,45**	0,45
Classe de résistance minimale	C30/37	**C35/45**	C35/45
Teneur minimale en liant équivalent (kg/m3)	300	**320**	340

L'indice de Sadran (Rilem, 1970) a été retenu dans la norme française NF P 15-317 ''Liants hydrauliques – Ciments résistants à l'eau de mer''. Si cet indice est inférieur ou égal à 23,5% le ciment est considéré ''à priori résistant'' et peut être étiqueté PM (''prise mer''). Il est déterminé selon l'équation suivante :

$$\text{teneur en } ([C_3A] + 0{,}27\,[C_3S]) \qquad \textbf{I-24}$$

L'ASTM vérifie la teneur en C_3A pour considérer un ciment ''résistant à l'eau de mer'' : Si la teneur en C_3A est inférieure à 8% (ASTM C150, 2002), le ciment peut être utilisé dans les constructions maritimes.

Par-ailleurs la détermination des compositions de béton adaptées à la classe d'exposition ne repose pas seulement sur la résistance mécanique visée mais aussi sur la stabilité chimique du liants. L'état de l'art a montré la compétition entre les effets des multiples réactions chimiques sur le comportement mécanique.

Peut-on supposer que le contexte normatif sous-estime ou surestime la durabilité de ces ouvrages ?

Les travaux menés sur la durabilité des matériaux cimentaires ont majoritairement porté sur la compréhension des phénomènes chimiques liés à l'attaque sulfatique et la diffusion des ions chlorures. Peu de travaux ont considéré l'effet combiné de tous les ions présents dans les environnements marins.

Le couplage chemo-mécanique entre le chargement mécanique de fluage et les attaques chimiques a aussi été très peu étudié dans la littérature (nous le verrons plus loin dans la section I.6) et surtout le couplage entre le fluage et l'exposition à l'eau de mer qui n'a pas été abordé.

En effet, le comportement viscoélastique des phases formées durant l'attaque de l'eau de mer doit être pris en compte pour évaluer les déformations différées complexes sous une charge constante.

Ainsi, la deuxième partie de ce chapitre se focalise sur le fluage, son couplage avec l'endommagement et un aperçu historique sur le couplage chemo-mécanique.

I.4 MECANISMES DE FLUAGE

I.4.1 Le fluage du béton (Définition)

Par définition, le fluage est l'accroissement de la déformation sous un chargement constant. Pour des structures en béton et après plusieurs années sous chargement constant, les déformations de fluage atteignent des valeurs deux à six fois supérieures à la déformation élastique initiale mesurée lors de l'application de la charge (Bazant, 2001). En effet, au moment de l'application de la charge, une déformation élastique instantanée et recouvrable est observée (Figure I-15). Des déformations différées ou viscoplastiques se produisent et augmentent durant la durée de l'application de la charge maintenue constante. Alors, la déformation totale mesurée lors de l'application d'une charge maintenue constante correspond à la somme de la déformation élastique, la déformation due au retrait, et la déformation de fluage comme l'indique la Figure I-15 (Guénot-Delahaie, 1996; Mats, 1989).

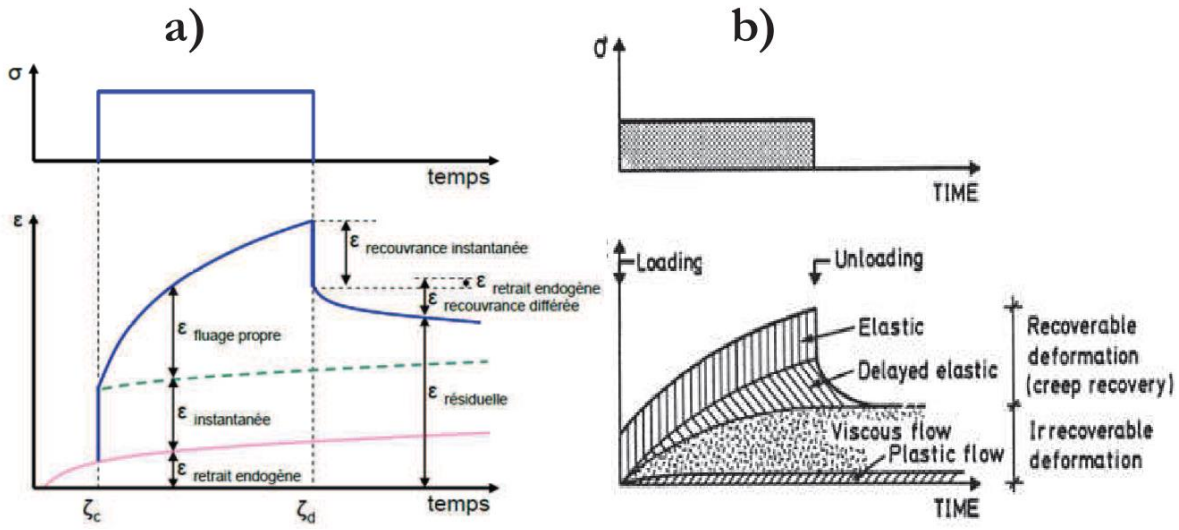


Figure I-15: Les différents types de déformations pendant le chargement et le déchargement (a)(Guénot-Delahaie, 1996) et (b) (Mats, 1989)

Le comportement du béton diffère selon le niveau du chargement constant appliqué. Alors, trois types de déformations de fluage peuvent être observées (Figure I-16) (Berthollet, 2003) :

- Le fluage primaire caractérisé par une accélération et une vitesse de déformation négative, une contrainte seuil, pour les bétons ordinaires, aux alentours de 45% de la résistance maximale. Durant cette phase le béton a un comportement viscoélastique linéaire (Li and Shah, 1994; Mazzotti and Savoia, 2003; Neville, 2000).
- Le fluage secondaire, ayant un seuil de contrainte pour les bétons ordinaires de 75% de la résistance maximale. Cette phase est caractérisée par une accélération quasi nulle et par suite une vitesse de déformation constante. Dans cette phase le matériau commence à se fissurer tout en restant stable (Berthollet, 2003; Farah, 2013; Saliba, 2012).
- Le fluage tertiaire, qui n'est observé que lorsque le palier de contrainte est proche de la résistance maximale (Bissonnette and Pigeon, 2000; Liners, 1987), est caractérisé par une accélération positive, et par suite une croissance significative des déformations de fluage et du coefficient de Poisson qui se traduit par une augmentation rapide des microfissures jusqu'à la rupture.

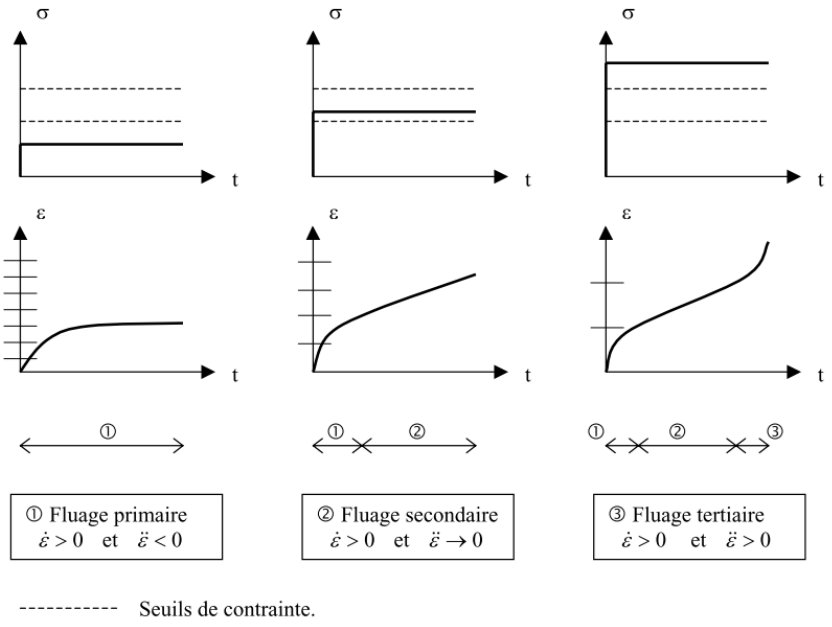


Figure I-16: Les courbes de déformations de fluage et les allures des cinétiques associées au dépassement des seuils de contraintes (Berthollet, 2003)

Le fluage peut s'expliquer par deux mécanismes physiques ayant des cinétiques différentes comme illustré dans la Figure I-17 (Ulm, F.-J, Acker, 1998; Ulm et al., 1999):

- A court terme, il y a micro-diffusion de l'eau entre les pores capillaires, elle peut être modélisée à l'aide de la chaîne de Kelvin – Voigt.
- A long terme, il y a glissement des C-S-H; le mécanisme de glissement au cisaillement et la microfissuration peuvent être modélisés à l'aide d'un amortisseur vu que ces phénomènes sont irréversibles.

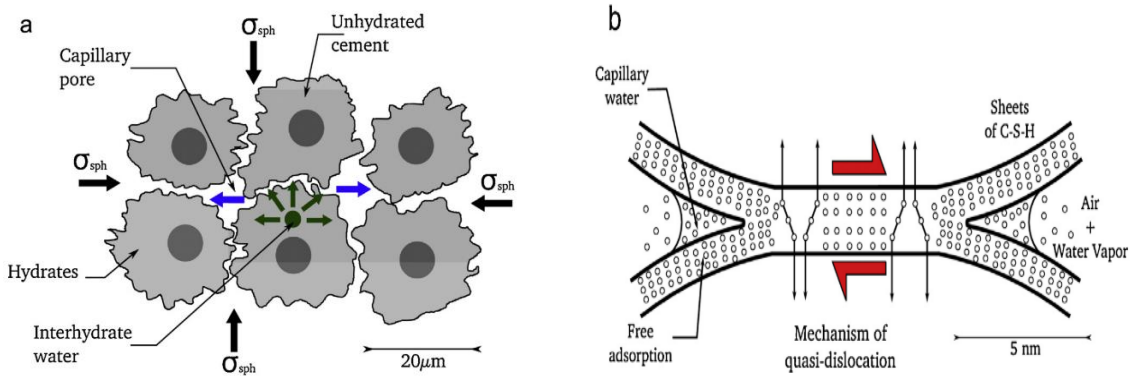


Figure I-17: Mécanismes microscopique responsables du comportement visqueux du béton à (a) court terme et (b) à long terme (Ulm, F.-J, Acker, 1998; Ulm et al., 1999)

Trois types de chargements ont généralement été utilisés pour étudier les déformations de fluage : compression, traction et flexion trois points.

I.4.2 Fluage en flexion

Le fluage en flexion trois points représente le fluage en traction indirecte. Dans ce type d'essai une charge est appliquée au milieu d'une éprouvette prismatique entaillée, en son centre, ou non.

Ce type de fluage a fait l'objet de nombreuses études grâce à des dispositifs originaux permettant la mesure de la flèche (Omar, 2004; Saliba, 2012; Saliba et al., 2012a), mais aussi de l'ouverture des fissures (Farah, 2013; Llano-Torre et al., 2020). Les essais sont majoritairement effectués sur des matériaux ‘’non vieillissants’’, mais la flexion permet aussi d'évaluer l'effet de l'hydratation sur le fluage. La technique d'émission acoustique (EA) a été utilisé par (Saliba et al., 2012a) pour caractériser l'influence du fluage sur le développement de la fissuration.

L'analyse de l'évolution de la déformation due au fluage sous trois types de chargement différents (Figure I-18) a été effectuée (Farah et al., 2014).

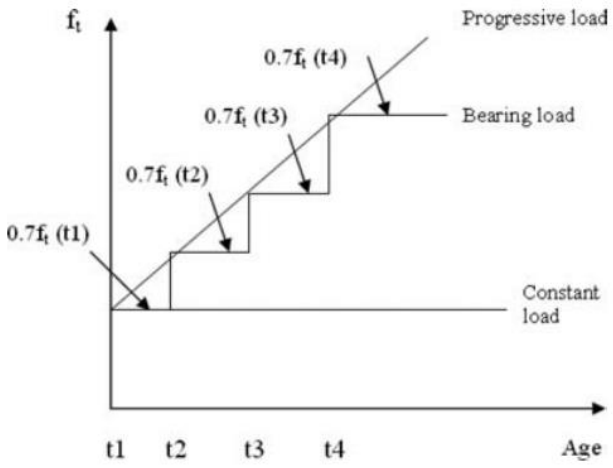


Figure I-18: Les trois types de chargements (Farah et al., 2014)

Les éprouvettes étudiées ont été chargées à l'âge de 16 et 24 heures. Ceci permet de conclure que dès le plus jeune âge, le choix du type de charge est très important. En effet, chargé à l'âge de 24h, le matériau est plus rigide car le processus d'hydratation a atteint un stade avancé et le nombre de liaisons formées entre les hydrates est important.

I.4.3 Fluage en traction

Les contraintes de traction conduisent souvent à la fissuration, par conséquent, prévoir les propriétés du béton en traction permet l'optimisation de la composition du béton en ce qui concerne la fissuration.

Le fluage en traction du béton au jeune âge sous une charge constante a été étudié par (Østergaard et al., 2001) qui ont montré que le béton chargé avant l'âge d'un jour subit de fortes déformations. Il a aussi montré que le modèle B3 proposé par (Bazant and W. P. Murphy, 1995), basé sur la théorie de solidification (Bazant and Prasannan, 1989a, 1989b), reste correct dès 3 jours et le tenseur de complaisance du fluage correspondant à ce modèle est défini selon l'équation suivante.

$$J(t,t') = q_1 + q_2\, Q(t,t') + q_3 \ln\left[1 + (t-t')^n\right] + q_4 \ln\frac{t}{t'} \qquad \text{I-25}$$

Où q_1, q_2, q_3 et q_4 sont des constantes empiriques et n=0.1.

q_1 représente la complaisance instantanée, $q_2\, Q(t,t')$ représente la complaisance correspondant au vieillissement viscoélastique, $q_3 \ln[1+(t-t')^n]$ représente la complaisance de non vieillissement viscoélastique et $q_4 \ln \frac{t}{t'}$ représente la complaisance correspondant au flux.

Mais pour décrire le comportement du béton chargé au jeune âge (avant 3 jours), le modèle de (Bazant and W. P. Murphy, 1995) a été modifié en ajoutant un paramètre empirique positif $''\, q_5\, ''$ dans la définition du paramètre $''\, q_2\, ''$ (équation I-26) pour prendre en compte les fortes déformations de fluage au jeune âge.

$$q_2 = q_2 \frac{t'}{t' - q_5} \qquad \textbf{I-26}$$

D'autres modèles considèrent que ceux existants (Bazant and W. P. Murphy, 1995; Østergaard et al., 2001) sous-estiment la déformation de fluage du béton soumis à des contraintes constantes. Pour cela, Wei et Hansen (Wei and Hansen, 2013) ont proposé une complaisance au fluage, défini selon l'équation I-27, en ajoutant un paramètre "q_7", et un modèle de relaxation. Le paramètre "q_7" est ajouté pour tenir compte du fort fluage tardif causé par le comportement d'écoulement du béton.

$$J(t,t') = q_1 + q_2 \frac{t'}{t' - q_5}\, Q(t,t') + q_3 \ln[1+(t-t')^n] + q_4\, q_7 \ln \frac{t}{t'} \qquad \textbf{I-27}$$

Ce modèle a montré que les types de matériaux cimentaires affectent les paramètres $''\, q_5\, ''$ et "q_7", par contre, la température a un effet mineur sur ces deux paramètres. Par conséquent, il a été conclu que la température de durcissement a un effet mineur sur le fluage en traction au jeune âge.

En comparaison, d'autres travaux menés sur le fluage en traction directe ont conduit d'une simple modélisation moins empirique (Saliba et al., 2012b) pour tenir compte des itérations dans la microstructure.

Pour le fluage en traction, Saliba et al. (Saliba et al., 2012b) ont observé que, bien que les échantillons de béton se cassent, les échantillons de mortier ne montrent aucune détérioration macroscopique. Il en a été conclu que les détériorations sont dues à l'application de la charge, et que ces détériorations augmentent à cause du fluage et des incompatibilités de déformation entre le mortier et les granulats, ce qui entraîne une détérioration de la résistance du béton.

Puis, en effectuant l'essai de traction directe et les calculs à l'aide du modèle numérique du béton en traction directe, Saliba et al. (Saliba et al., 2013) ont constaté que :

- Les paramètres mécaniques sélectionnés de l'étude de (Bazant and Ozbolt, 1990) pour les granulats et calculés pour le mortier par (Farah et al., 2014, 2013b) sont efficaces. Ainsi, la modélisation mésoscopique peut bien reproduire la rupture du béton (Saliba et al., 2013).
- L'emplacement de la fissure varie avec la distribution aléatoire des granulats comme indiqué dans la Figure I-19.



Figure I-19: Variation de la position de la fissure sous un chargement de traction directe (Saliba et al., 2013)

Pour prédire les déformations dans le béton, un modèle rhéologique unidimensionnel à quatre paramètres a été mis en œuvre (Hilaire et al., 2014). Ce dernier introduit un seul paramètre "α" qui représente le rapport entre le fluage en compression et celui en traction ($\alpha = \frac{Fluage\ en\ compression}{Fluage\ en\ traction}$). Il a été conclu que le paramètre "α" affectait fortement les résultats et que le fluage devait être pris en compte, car il a prouvé que si α = 1, les contraintes résiduelles au jeune âge étaient surestimées. Les résultats obtenus par (Hilaire et al., 2014) sont en bon accord avec les résultats de (Atrushi, 2003; Briffaut et al., 2012).

De même, les résultats de Forth (Forth, 2015) que le fluage en traction n'est pas égal au fluage en compression, et que cette inégalité doit être prise en compte dans toute évaluation de la position de l'axe neutre, du moment résistant et d'un réexamen de la perte de raideur en traction avec le temps.

Quant à d'autres travaux réalisés pour comparer le fluage en traction à celui en compression, ils ont mené l'équivalence des deux dans le domaine linéaire (Briffaut et al., 2012).

I.4.4 Fluage en compression

De manière générale, le fluage est une combinaison de plusieurs mécanismes agissant simultanément. L'origine du fluage du béton est généralement associée à la pâte de ciment hydratée. Dans le but d'étudier ce phénomène, plusieurs théories sont présentes dans la littérature. La plupart de ces théories se focalisent sur la présence de l'eau au sein de la matrice cimentaire. Parmi ces théories on cite la théorie de solidification et de consolidation proposée par (Bazant and Prasannan, 1989a, 1989b), la théorie plastique qui suggère que le fluage du béton peut être dû au flux cristallin résultant du glissement entre les différents plans des feuillets cristallins (Glanville and Thomas, 1939). Vu que les méthodes d'intégration (pas à pas ou *''step by step''*) ne peuvent pas être utilisées pour résoudre les problèmes de fluage, un algorithme exponentiel est implémenté par (Bazant and Wu, 1974) pour les problèmes viscoélastiques linéaires. Puis, (Bazant et al., 1981; Carol and Murcia, 1989; Papa et al., 1998) ont étendu ce problème au domaine non linéaire.

Le fluage en compression est affecté par plusieurs paramètres comme le type, la forme et le pourcentage des granulats, le rapport eau/ciment, le rapport force/résistance, la durée du chargement, le type de ciment et l'environnement (Brooks, 2015, 2005).

Il a été prouvé que le fluage en compression sous faible contrainte diffère du fluage en compression sous forte contrainte (Kristiawan, 2006). L'étude du fluage en compression sous faible contrainte réalisée par (Kristiawan, 2006) montre que l'augmentation du rapport eau/ciment et l'ajout de cendres volantes de combustible pulvérisé (PFA), de laitier de haut fourneau granulé broyé (GGBS) et de superplastifiant augmentent le fluage total en compression. De plus, l'ajout de superplastifiant conduit aux valeurs les plus élevées du fluage en compression. Cependant, un béton avec un adjuvant réducteur de retrait (SRA) a un plus faible fluage total en compression.

D'autre part, l'essai de fluage en compression sous forte contrainte maintenue, effectué par (Kristiawan, 2006), montre que l'ajout de cendres volantes (PFA) augmente légèrement le fluage en compression total. Mais l'augmentation du rapport eau/ciment entraine également une augmentation du fluage total en compression.

La présence d'additions minérales dans la matrice cimentaire conduit à des mécanismes de fluage localement différents dans la microstructure que dans une pâte de ciment ordinaire. La modélisation devient alors très complexe.

Plusieurs modèles ont tenté de reproduire le fluage du béton. Quelques exemples sont cités dans ce qui suit.

I.5 MODELISATION DU FLUAGE ET DE L'ENDOMMAGEMENT DES MATERIAUX CIMENTAIRES

I.5.1 Aperçu historique sur la modélisation du fluage des matériaux cimentaires

I.5.1.1 Modèle B3 présenté par (Bazant and W. P. Murphy, 1995)

Le modèle B3 présenté par (Bazant and W. P. Murphy, 1995) sert à prédire le retrait et le fluage du béton. Il est limité à une contrainte inférieure à 0.4f'c où f'c est la résistance à la compression du béton.

Le tenseur de complaisance est défini par la relation suivante :

$$J(t,t') = q_1 + C_0(t,t') + C_d(t,t',t_0) \qquad \textbf{I-28}$$

où q_1 présente la déformation instantanée due à une contrainte égale à l'unité, C_0 la complaisance de fluage et C_d la complaisance additionnelle due au séchage simultané.

I.5.1.2 Modèles présentant le fluage basés sur la théorie de solidification

La théorie de solidification pour modéliser le fluage a été proposée par (Bazant and Prasannan, 1989b, 1989a, 1988). Dans cette approche, les hydrates sont considérés comme des éléments viscoélastiques non vieillissants.

Mais puisque le ciment s'hydrate, cette loi constitutive peut prendre en compte le vieillissement de la structure, représenté par l'évolution de la fraction volumique v(t) des hydrates. La fraction volumique des hydrates devient constante au bout d'un mois, alors que la fraction volumique effective continue à évoluer jusqu'à des âges avancés. Ceci est expliqué par le fait que v(t) continue à évoluer à long terme en raison de la formation progressive de liaisons entre les particules solides et les hydrates (Bazant and Prasannan, 1989a); ce qui rend le matériau plus rigide et plus résistant.

La déformation totale du béton visualisée dans la Figure I-20 est définie par la relation suivante:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \varepsilon^c + \frac{\sigma}{E_0} \qquad \textbf{I-29}$$

où $\frac{\sigma}{E_0}$ représente la déformation instantanée, ε^0 la déformation due au retrait, à la fissuration et à l'expansion thermique, et ε^c représente le fluage qui se divise en une déformation viscoélastique (ε^v) et une déformation purement visqueuse (ε^f) (le flux) tel que:

$$\varepsilon^c = \varepsilon^v + \varepsilon^f \qquad \textbf{I-30}$$

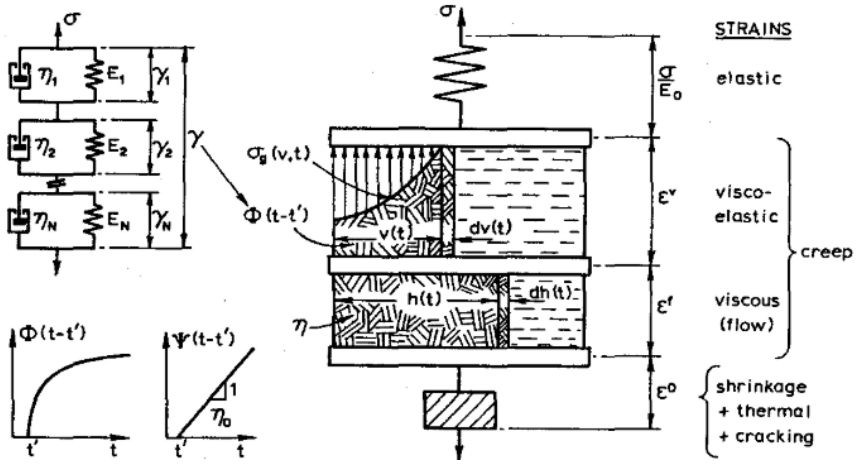


Figure I-20: Modèle du rôle de la solidification dans le fluage (Bazant and Prasannan, 1989a, 1988)

I.5.2 Exemples de modèles d'endommagement

I.5.2.1 Modèle micro-plan

Le modèle micro-plan proposé par (Bazant and Ozbolt, 1990) pour les matériaux quasi fragiles propose la détermination de la raideur élastique en discrétisant la loi de comportement (relation entre les vecteurs contrainte et déformation) sur plus de 20 directions ou plans.

Cette approche relie le tenseur de contrainte et le tenseur de déformation pour chaque micro plan, puis, en faisant la moyenne sur les surfaces des micro plans, elle passe à l'échelle macroscopique (Carol et al., 1991).

I.5.2.2 Modèle proposé par Fichant et al. (Fichant, et al. 1997; Fichant, et al. 1999)

Ce modèle est une version simplifiée et modifiée du modèle micro plan proposé par (Bazant and Ozbolt, 1990). Dans cette méthode la surface d'endommagement est discrétisée suivant plusieurs plans et non pas suivant les lois de comportements. Il se base sur la relation entre les contraintes effectives dans le béton endommagé et les contraintes macroscopiques.

Dans le cas d'un endommagement isotrope, la surface d'endommagement est considérée sphérique. Pour le modèle d'endommagement anisotrope, la plus simple approximation est de considérer une surface ellipsoïdale.

En général, le modèle isotrope est utilisé pour prédire l'endommagement du béton. Mais, dans la plupart des situations, les endommagements ne sont pas isotropes et ont des directions préférentielles. Une analyse comparative a donc été effectuée dans le but de connaître les limites de cette hypothèse (Fichant et al.1999). Ainsi, le modèle isotrope donne des résultats précis lorsque la rupture est principalement due à l'extension uni-axiale et le modèle anisotrope est utile lorsque la rupture est causée par des extensions multiaxiales.

La relation entre la contrainte effective et la déformation totale est exprimée par :

$$\bar{\bar{\sigma}}^t = \bar{\bar{\bar{\bar{C}}}}^0 : \bar{\bar{\varepsilon}} \qquad \textbf{I-31}$$

Or

$$\bar{\bar{\sigma}}^t = \bar{\bar{\bar{\bar{C}}}}^0 \, (\bar{\bar{\bar{\bar{C}}}}^{endo})^{-1} \, \bar{\bar{\sigma}} \qquad \textbf{I-32}$$

Avec $\bar{\bar{\sigma}}$ le tenseur de contrainte global, $\bar{\bar{\sigma}}^t$ le tenseur de contrainte effective, $\bar{\bar{\bar{\bar{C}}}}^{endo}$ la raideur du matériau endommagé et $\bar{\bar{\bar{\bar{C}}}}^0$ la raideur du matériau initial considéré isotrope linéaire élastique.

La relation entre la contrainte et la contrainte effective le long d'un ensemble fini de directions de vecteurs unitaires ″n″ en chaque point est exprimée par les formules suivantes:

$$\sigma = \big(1 - D(n)\big)\, n_i \, \bar{\bar{\sigma}}^t \;\; n_j \qquad \textbf{I-33}$$

$$\tau = \big(1 - \delta(n)\big) \sqrt{\sum_{i=1}^{3} [\bar{\bar{\sigma}}^t \;\; n_j \; - \; (n_k \, \sigma_{kl} n_l) n_i]^2} \qquad \textbf{I-34}$$

Avec σ et τ étant respectivement les composantes normale et tangentielle du vecteur de contrainte. Les deux surfaces d'endommagement sont considérées identiques ($D(n) = \delta(n)$).

I.5.3 Couplage fluage - endommagement

I.5.3.1 Phénoménologie du couplage fluage – endommagement

Le béton est un matériau quasi fragile. Le phénomène d'endommagement correspond à la dégradation du béton à l'échelle microscopique ce qui affecte les propriétés mécaniques du béton à l'échelle macroscopique.

Habituellement, la plupart des modèles théoriques couplant le fluage et l'endommagement sont basés sur des relations empiriques mises en œuvre à l'échelle macroscopique. A haut

niveau de contrainte, un fluage tertiaire non linéaire est observé. Plusieurs chercheurs ont travaillé sur la modélisation du fluage linéaire et non-linéaire.

L'effet du fluage sur le comportement du béton à long terme y compris la formation de microfissures et la diminution de sa résistance a été premièrement étudié par (Hubert, 1960). Il a identifié deux régimes pour le comportement du béton soumis à une charge constante (Figure I-21) :

- La limite de rupture (*Failure limit*) qui correspond à la rupture du béton par écrasement après une certaine période de l'application du chargement
- La limite de fluage (*Creep limit*) au-dessous de laquelle il y a développement de déformations dues au fluage linéaire et non linéaire mais sans rupture du béton.

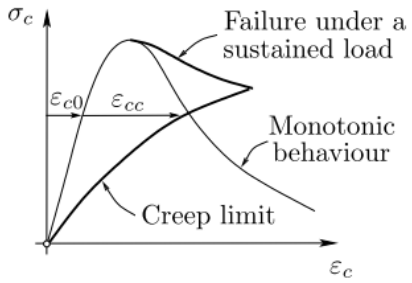


Figure I-21: Enveloppe de chargement constant du béton en chargement en compression uni axiale (Limite de rupture et de fluage) (Hubert, 1960)

I.5.3.2 Exemples de modèles de couplage fluage - endommagement

Le modèle présenté par (Ruiz et al., 2007) étudie la nature et le rôle des déformations de fluage linéaires et non linéaires, et présente aussi un critère de rupture pour le béton soumis à des charges constantes. Dans ce modèle, la microfissuration du béton est supposée la cause de toutes les déformations du fluage non linéaires ayant une nature inélastique.

Ce modèle proposé réalise le couplage entre la plasticité, les déformations viscoélastiques et le modèle d'endommagement qui se produit lors de la rupture d'un ressort. La Figure I-22 présente une schématisation du modèle mécanique et sa réponse aux différents états de chargement.

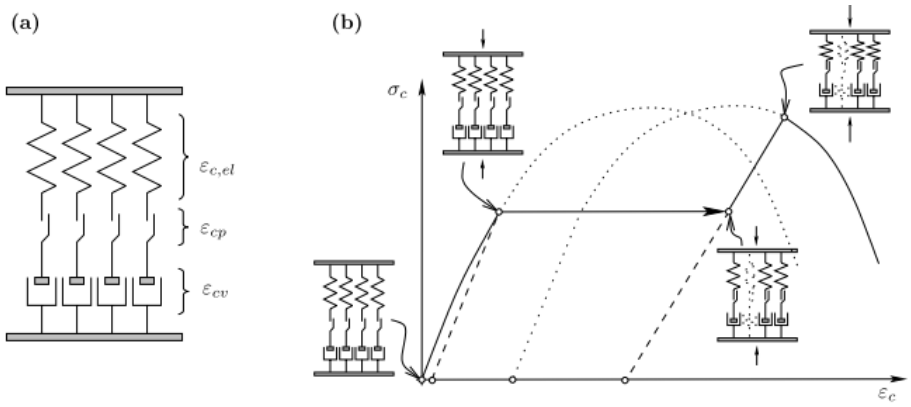


Figure I-22: (a) Modèle mécanique (b) Réponse du modèle mécanique aux differents états de chargement (Ruiz et al., 2007)

La Figure I-23 montre le phénomène de rupture sous chargement constant (a) et les déformations retardées causées par ce chargement (b). La déformation totale sous fluage est exprimée par la relation I-35, décomposée par $\Delta\varepsilon_{cc}$ (équation I-36) qui représente la déformation non-linéaire et $\Delta\varepsilon_{cv}$ représentant la déformation viscoélastique (se référer à la Figure I-23) :

$$\Delta\varepsilon_c = \Delta\varepsilon_{cv} + \Delta\varepsilon_{cp} + \left(\frac{1}{E_B} - \frac{1}{E_A}\right)\sigma_{c0} \qquad \textbf{I-35}$$

$$\Delta\varepsilon_{cc} = \Delta\varepsilon_{cp} + \left(\frac{1}{E_B} - \frac{1}{E_A}\right)\sigma_{c0} \qquad \textbf{I-36}$$

Avec $\Delta\varepsilon_{cp}$ l'augmentation des déformations plastiques du béton dans le temps, σ_{c0} la contrainte imposée et E_A et E_B sont les modules élastiques avant et après l'endommagement, respectivement.

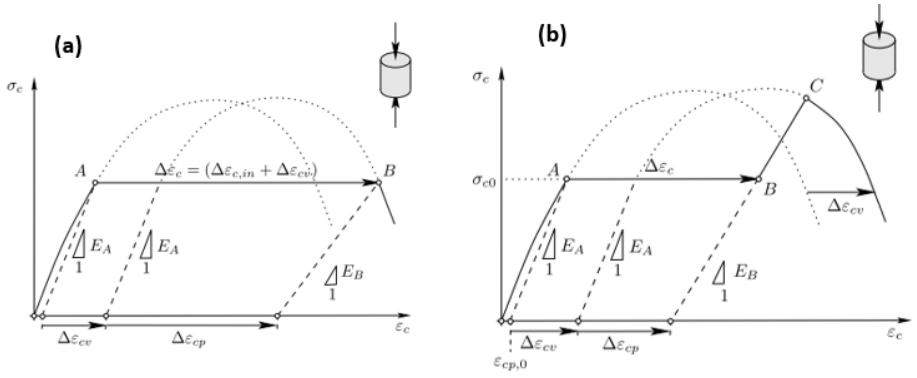


Figure I-23: (a) Rupture sous chargement constant (b) Déformations retardées causées par un chargement constant (Ruiz et al., 2007)

Une analyse expérimentale a été menée pour valider ce modèle. Une étude paramétrique a montré que la résistance à long terme du béton (supposée égale à 85% de la résistance à court terme) est susceptible d'être dangereuse pour le béton à haute résistance. Alors, la résistance à long terme du béton devrait être ramenée à 65-70% de la résistance à court terme correspondante (sauf dans le cas d'ajout de fibres ou d'introduction d'une pression de confinement qui accentuent la capacité de déformation inélastique du matériau).

Un modèle d'endommagement couplé au fluage non linéaire du béton sous une charge de compression uniaxiale a été présenté (Mazzotti and Savoia, 2003) et validé à l'aide des résultats expérimentaux de (Roll, 1964; Weil, 1959). Ce modèle s'est basé sur la théorie de solidification de Bazant (Figure I-24-(a)) (qui est étendue dans ces travaux pour couvrir le fluage non linéaire) et sur le modèle de Maxwell (Figure I-24-(b)).

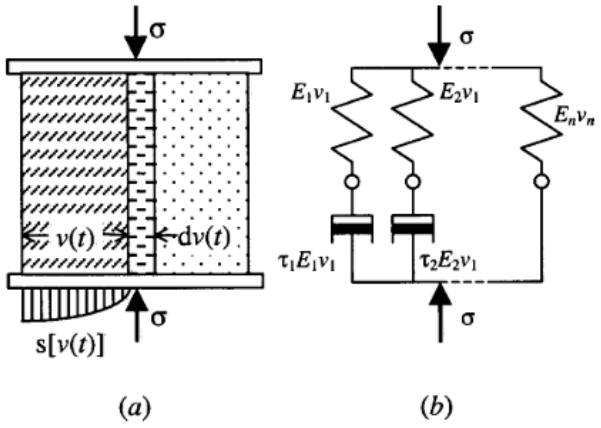


Figure I-24: (a) Modèle mécanique de Bazant basé sur la théorie de solidification (b) Chaine de Maxwell pour le modèle proposé (Mazzotti and Savoia, 2003)

Dans ce modèle, une fraction de la déformation totale du fluage (ε^{v}) est supposée responsable de l'amplification de l'endommagement avec le temps et ceci est exprimé par le paramètre β qui est indépendant de la charge.

Le modèle définit une déformation effective (ε_{eff}) (équation I-37) comme étant la somme d'une déformation endommagée élastique instantanée ($\varepsilon^{el,d}$) (équation I-38) et une fraction de la déformation due au fluage ($\beta \,.\, \varepsilon^{v}$) :

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon^{el,d} + \beta \,.\, \varepsilon^{v} \qquad \textbf{I-37}$$

Avec

$$\varepsilon^{el,d} = \varepsilon^{el} + \varepsilon^{d} \qquad \textbf{I-38}$$

Cette relation remplace la déformation équivalente définie dans le travaux de (Mazars, 1984). Le coefficient β est compris généralement entre 0 et 1 et sa valeur a varié dans plusieurs études.

Dufour (Dufour, 2007) a montré que pour $\beta = 1$, le fluage tertiaire apparait directement même pour de faibles niveaux de charges. Reviron et al. (Reviron et al., 2007) ont effectué l'étude de deux cas. Dans le premier cas, ils n'ont pas pris en compte l'interaction entre le fluage et la fissuration ($\beta = 0$) , et dans le second cas une valeur de $\beta = 0.24$ a été utilisée (cette valeur de β a été identifiée sur des essais de fluage en traction et en compression). Une valeur de $\beta = 0.4$ a été identifiée par (Briffaut, 2010). Or, Mazzotti et Savoia (Mazzotti and Savoia, 2003) ont utilisé des valeurs de β comprises entre 0.1 et 0.2. Torrenti et al., (Torrenti et al., 2008) ont utilisé une valeur de β comprise entre 0.05 et 0.1. Cette méthode dépend donc fortement de la calibration du paramètre β qui peut varier avec l'âge du béton, d'où une analyse paramétrique complexe.

Omar et al., (Omar et al., 2003) ont montré que les éléments de Maxwell seuls permettaient de récupérer des déformations de fluage non linéaires, alors que Reviron et al., (Reviron et al., 2007) ont validé que la modélisation du fluage par des éléments de Kelvin-Voigt, présenté dans la Figure I-25, est convenable pour déterminer les déformations dues au fluage non linéaire, mais, seulement pour des contraintes constantes et croissantes. Ils ont modélisé le fluage de base, au moyen de plusieurs chaînes de Kelvin Voigt, et l'endommagement à l'aide du critère de Mazars (Mazars, 1984).

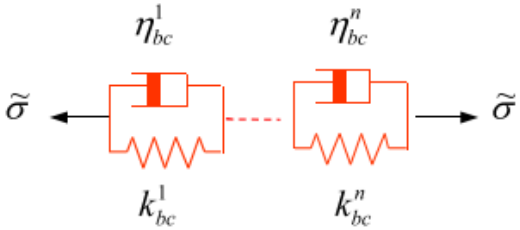


Figure I-25: Les éléments de Kelvin Voigt utilisés pour la prédiction du fluage (Reviron et al., 2007)

Farah et al., (Farah et al., 2014) ont étudié la compétition entre le fluage et la solidification du béton. Il a été observé que, lorsque l'âge augmente, la porosité décroît, la fraction volumique

des principaux hydrates C-S-H augmente et les coefficients de masse augmentent, indiquant alors la solidification du matériau.

I.5.3.2.1 Modélisation multi-échelles du couplage fluage-endommagement

Afin de calculer les déformations différées dues au fluage à l'échelle macroscopique tout en tenant compte des effets à l'échelle microscopique, la modélisation multi-échelles, partant de l'échelle des hydrates de la pâte de ciment, semble pertinente. Ce passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique est réalisé par des méthodes d'homogénéisation tout en passant par des échelles intermédiaires. En effet, les méthodes multi-échelles sont capables d'introduire l'effet viscoélastique des hydrates C-S-H (microscopique) sur le fluage du béton (macroscopique) de façon explicite (Farah et al., 2013a; Guo, 2017; Rhardane et al., 2019). Les modélisations sont effectuées aux échelles de la pâte de ciment (Guo, 2017; Rhardane, 2018; Rhardane et al., 2019), du mortier (Rhardane et al., 2020a; Saliba et al., 2012b), et du béton (Farah et al., 2018; Saliba, 2012; Saliba et al., 2013).

En effet, la microstructure est modélisé explicitement par (Farah et al., 2015; Saliba et al., 2013, 2012b) en utilisant un modèle mésoscopique pour étudier l'interaction entre les inclusions (les granulats) et la matrice cimentaire, considérée comme étant l'origine du comportement viscoélastique du béton.

Le comportement du béton est modélisé à l'aide d'un modèle d'endommagement basé sur la théorie de (Fichant et al. 1997) couplé au modèle de fluage de Kelvin-Voigt.

I.5.3.2.2 Le problème local viscoélastique non linéaire

Le béton hétérogène, représenté par un volume élémentaire représentatif (VER) noté V, est formé de deux phases : la matrice de volume V_m et les inclusions de volume V_i .

Une force constante $\bar{F}$ est appliquée sur une surface Γ_1 des bords de V, et ayant une normale extérieure notée $\bar{n}$. Ceci induit un champ de déplacement $\bar{u}\ (\bar{y})$, de déformation $\bar{\bar{\varepsilon}}\ (\bar{y})$, et de contraintes $\bar{\bar{\sigma}}\ (\bar{y})$ en chaque point $\bar{y}$ de V. Les équations du modèle avec les conditions aux limites statiques et cinématiques sont présentées dans les relations I-39 à I-43.

$$\overline{div}\ \bar{\bar{\sigma}}\ (\bar{y}) = \bar{0} \qquad \forall\ \bar{y} \in \mathrm{V} \qquad \textbf{I-39}$$

$$\bar{\bar{\sigma}}\ (\bar{y}) = \bar{\bar{\bar{\bar{C}}}}\big(\bar{y}, \bar{\bar{\varepsilon}}\ (\bar{y})\big) : (\bar{\bar{\varepsilon}}\ (\bar{y}) - \bar{\bar{\varepsilon}}^{p}(\bar{y}) - \bar{\bar{\varepsilon}}^{v}(\bar{y}) \qquad \forall\ \bar{y} \in \mathrm{V} \qquad \textbf{I-40}$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}}(\bar{y}) = \frac{1}{2}\left(\bar{\bar{\Delta}}\,\bar{u}(\bar{y}) + {}^{t}\bar{\bar{\Delta}}\,\bar{u}(\bar{y})\right) \qquad \forall\, \bar{y} \in V \qquad \textbf{I-41}$$

$$\bar{F} = \bar{\bar{\sigma}}\ \bar{n} \qquad \forall\, \bar{y} \in \Gamma_1 \qquad \textbf{I-42}$$

$$\bar{u} = \bar{U} \qquad \forall\, \bar{y} \in \Gamma_2 \qquad \textbf{I-43}$$

Le schéma du calcul numérique définit est implémenté dans Cast3m et l'algorithme du problème couplé viscoélastique non linéaire est résumé dans la Figure I-26 (Saliba, 2012).

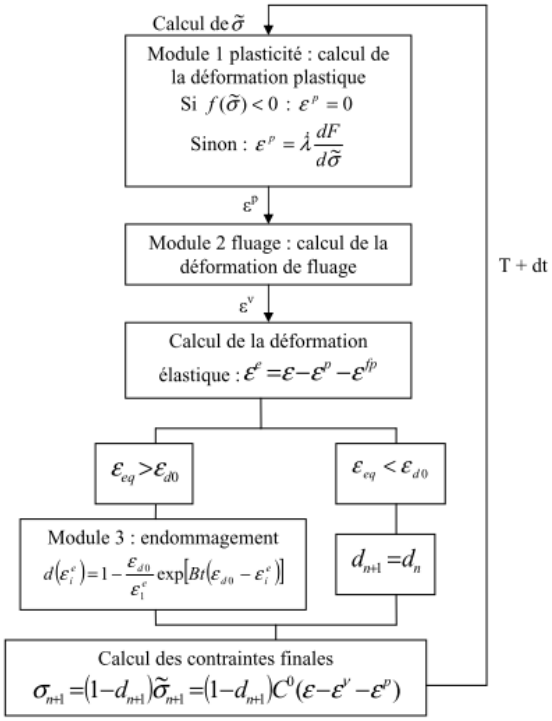


Figure I-26: Algorithme du problème couplé viscoélastique non linéaire (Saliba, 2012)

I.5.3.2.3 Modélisation microscopique à l'échelle des hydrates

La modélisation à l'échelle des hydrates a été implémentée dans le code de calcul EF Cast3M dans les travaux de (Rhardane, 2018). En effet, la matrice cimentaire est composée de plusieurs phases (CH, CSH, porosité, ettringite, etc.). Un comportement viscoélastique est défini pour chacune des phases '' j'' contenues dans la matrice cimentaire. La modélisation mécanique porte sur une section 2D du volume 3D notée S_i en imposant un déplacement horizontal incrémentiel U_{imp} variant entre 0 et 1µm avec des pas différents sur l'un des côtés (Γ_1) de la section S_i alors que l'autre coté (Γ_2) est fixe. La section 2D et les conditions aux limites cinématiques et isostatiques sont illustrées sur la Figure I-27. Suite à ce modèle

mécanique, la loi de comportement de la pâte cimentaire est obtenue et ainsi une courbe contrainte-déformation est extraite de ce calcul. Le modèle d'endommagement retenu et défini pour chacune des phases cimentaire est celui de (Fichant et al., 1999, 1997).

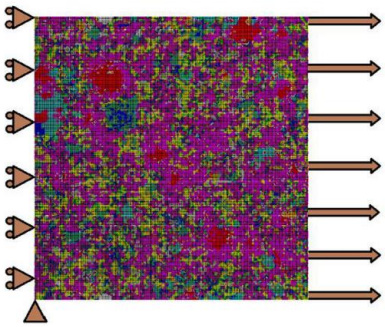


Figure I-27: Les conditions aux limites cinématiques et isostatiques pour un essai en traction (Rhardane et al., 2020a)

Le problème à résoudre sur le volume représentatif (V) de la pâte de ciment est le suivant :

$$div.\bar{\bar{\sigma}}(\bar{y}) = \bar{0} \qquad \forall\, \bar{y} \in V \qquad \textbf{I-44}$$

$$\bar{\bar{\sigma}}(\bar{y}) = \bar{\bar{\bar{\bar{C}}}}(\bar{y}, \bar{\bar{\varepsilon}}(\bar{y})) : \bar{\bar{\varepsilon}}^{e}(\bar{y}) \qquad \forall\, \bar{y} \in V \qquad \textbf{I-45}$$

$$\bar{\bar{\varepsilon}}(\bar{y}) = \frac{1}{2}(\nabla \bar{u}(\bar{y}) + \nabla^{t} \bar{u}(\bar{y})) \qquad \forall\, \bar{y} \in V \qquad \textbf{I-46}$$

$$(\bar{\bar{\sigma}}(\bar{y}) \cdot \bar{\eta}) \cdot \bar{\eta} = \Sigma_{imp} \qquad \forall\, \bar{y} \in \Gamma_1 \qquad \textbf{I-47}$$

$$\bar{u}(\bar{y}) = \bar{U}_{imp} \qquad \forall\, \bar{y} \in \Gamma_2 \qquad \textbf{I-48}$$

où $\bar{y}$ le vecteur de coordonnées du point, $\bar{\bar{\sigma}}$ est le champ de contraintes, $\bar{\bar{\varepsilon}}^{e}$ et $\bar{\bar{\varepsilon}}$ sont respectivement le champ de déformation élastique et le champ de déformation total, $\bar{\bar{\bar{\bar{C}}}}$ est le tenseur des rigidités, $\bar{u}$ le champ de déplacement, $\bar{\eta}$ le vecteur normal extérieur à la surface Γ_1, et Σ_{imp} la contrainte imposée.

Le tenseur $\bar{\bar{\bar{\bar{C}}}}$ résulte des déformations locales et donc de l'endommagement au point $\bar{y}$. Alors la loi de comportement pour un matériau isotrope peut être représentée par la relation suivante :

$$\bar{\bar{\sigma}}(\bar{y}) = (1 - D)\bar{\bar{\bar{\bar{C}}}}^{\circ} : \bar{\bar{\varepsilon}}^{e}(\bar{y}) \qquad \textbf{I-49}$$

où $\bar{\bar{\bar{\bar{C}}}}^{\circ}$ représente le tenseur des rigidités sain (sans endommagement), et D la variable scalaire d'endommagement. La loi d'évolution de l'endommagement prend la forme exponentielle suivante :

$$D = 1 - \frac{\kappa_0}{\tilde{\varepsilon}} e^{-B_t(\tilde{\varepsilon} - \kappa_0)} \quad \textbf{I-50}$$

où κ_0 est le seuil d'endommagement qui dépend de la résistance à la traction f_t et du module d'Young E selon l'équation suivante :

$$k_0 = \frac{f_t}{E} \quad \textbf{I-51}$$

B_t est un paramètre d'endommagement permettant de calculer la branche adoucissante de la courbe contrainte-déformation (Mazars, 1984). B_t dépend de l'énergie de fissuration (G_f) et peut être déterminé par la régularisation énergétique (Matallah et al., 2013):

$$B_t = \frac{h f_t}{G_f} \quad \textbf{I-52}$$

Avec *h* la longueur caractéristique.

Les paramètres d'entrée du modèle d'endommagement attribués à chaque phase ''j'' de la matrice cimentaire, extraits de la littérature, sont résumés dans l'annexe C et bien détaillés dans les travaux de (Rhardane, 2018).

Enfin, afin de coupler ce modèle d'endommagement au fluage, le modèle de Kelvin Voigt a été adopté pour chaque phase. Ainsi, pour chaque phase ''j'' de la matrice cimentaire la déformation viscoélastique est calculée par la relation suivante:

$$\eta_j \dot{\bar{\bar{\varepsilon}}}_j^f (t, \bar{y}) + \kappa_j \bar{\bar{\varepsilon}}_j^f (t, \bar{y}) = \bar{\bar{\sigma}}(t, \bar{y}) \quad \textbf{I-53}$$

Où η représente la rigidité de l'amortisseur du modèle Kelvin Voigt, κ le coefficient de viscosité du ressort et $\bar{\bar{\sigma}}(t, \bar{y})$ le champ des contraintes viscoélastiques. Ainsi, la déformation totale $\bar{\bar{\varepsilon}}(t, \bar{y})$ est la somme de la déformation élastique et de la déformation viscoélastique ($\bar{\bar{\varepsilon}}^f(t, \bar{y})$) selon la formule :

$$\bar{\bar{\varepsilon}}(t, \bar{y}) = \bar{\bar{\varepsilon}}^e(t, \bar{y}) + \bar{\bar{\varepsilon}}^f(t, \bar{y}) \quad \textbf{I-54}$$

L'originalité de ce modèle se base sur l'hypothèse que les propriétés mécaniques des phases sont intrinsèques et qu'aucune calibration avec les expériences est réalisée.

I.6 HISTORIQUE SUR LE COUPLAGE CHEMO-MECANIQUE

Un modèle couplant l'endommagement, la chimie et le transport, a été proposé par (Wang et al., 2021). Il étudie la diffusion des chlorures ; les effets de l'attaque sulfatique et de la température sur la diffusivité des chlorures dans le béton. Ce modèle n'a pas pris en compte la lixiviation du calcium.

Destiné aux applications structurelles, le modèle poro-mécanique du fluage proposé par (Sellier et al., 2016) considère les phénomènes suivants : la non-linéarité, la multi-axialité, les effets de l'hydratation, de la température et du séchage (Sellier et al., 2016).

Au niveau chimique, un modèle de transfert couplant la carbonatation des bétons à l'humidité et à la variation de la porosité a été proposé et validé dans (Omikrine Metalssi et al., 2020). Ce modèle est basé sur les équations du bilan massique des phases du ciment hydraté impliquées dans le processus de la carbonatation à l'échelle microscopique.

Le couplage chemo-mécanique entre la lixiviation du calcium et l'endommagement mécanique des matériaux cimentaire a été étudié par (Kuhl et al., 2004a, 2004b; Nguyen et al., 2007b, 2007a).

On emploie le terme de lixiviation pour le béton pour évoquer la dissolution de tous les hydrates lors de la percolation d'une eau agressive (Gauthier, 2020). Elle implique une augmentation de la porosité et une modification de la microstructure du béton qui, entre autres, influence le comportement mécanique. Le couplage chemo-mécanique des matériaux cimentaires lixiviés montre un couplage fort entre la lixiviation du calcium et le comportement mécanique ; au fur et à mesure que la lixiviation augmente, une perte de rigidité et de résistance a été observée expérimentalement (Nguyen et al., 2007a). Cependant le béton lixivié devient plus ductile pendant la dégradation chimique (Lacarrière et al., 2006; Nguyen et al., 2007a).

A ces phénomènes couplés s'ajoute l'effet du fluage. Le couplage entre le fluage et la lixiviation des bétons a été étudié dans (Bernard et al., 2003; Lacarrière et al., 2006; Torrenti et al., 2008). Selon le protocole expérimental des travaux de (Torrenti et al., 2008), les échantillons cylindriques ($\emptyset\ 110mm, H\ 330\ mm$) ont été démoulés le lendemain de leur fabrication et conservés dans l'eau pendant 9 mois, puis ils ont été rectifiés (pour obtenir une surface plane) avant d'être chargés à 25% de leur résistance. La Figure I-28 montre les résultats expérimentaux obtenus par (Torrenti et al., 2008) pour un essai basique de fluage et un essai de lixiviation et fluage combinés. Il a été conclu que la déformation dans l'essai combiné s'accélère et atteint un fluage tertiaire. Ceci démontre l'effet du fluage combiné à la

lixiviation. De même, ce couplage a été réalisé numériquement en utilisant une série de Dirichlet (qui correspondent à des éléments Kelvin-Voigt placés en série) pour modéliser le fluage du béton.

Les résultats de (Torrenti et al., 2008) obtenus avec du sable siliceux sont similaires aux résultats obtenus avec des bétons contenant des granulats calcaires (Lacarrière et al., 2006). Le modèle proposé par (Lacarrière et al., 2006) est un modèle rhéologique qui tient compte du couplage lixiviation-endommagement, et de l'interaction entre la lixiviation, la rhéologie (comportement à long terme) et l'endommagement. De même, un programme expérimental réalisé par (Bernard et al., 2003) a montré les effets de la lixiviation sur le fluage en compression du béton.

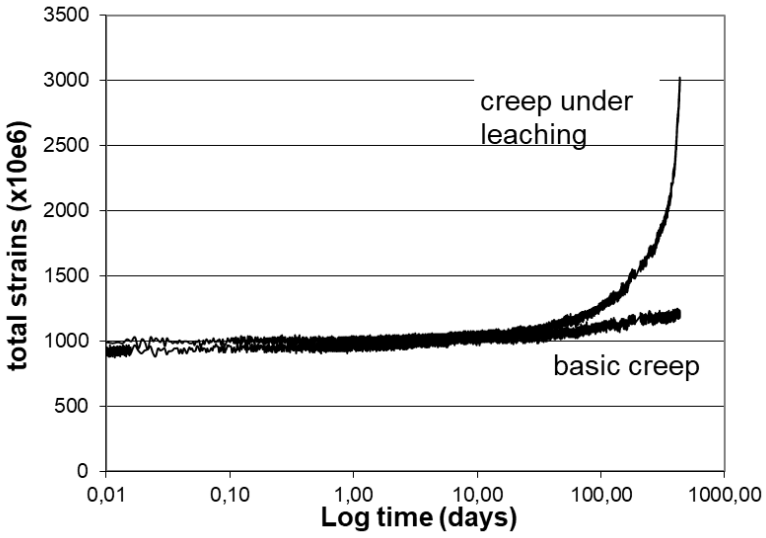


Figure I-28 : Déformations totales mesurées sous l'eau et dans la solution de nitrate d'ammonium (Torrenti et al., 2008)

I.7 BILAN : PROBLEMATIQUES INDUSTRIELLES ET SCIENTIFIQUES ET LES BESOINS DE LA RECHERCHE

Contrôler les conditions environnementales du milieu dans lequel se trouve la structure est presque impossible, il convient donc de les considérer comme une donnée. Il est indispensable de s'approcher au maximum des conditions réelles pour obtenir des résultats représentatifs. Il faut donc connaître la composition de l'eau de mer, sachant que le cation présent a un effet sur les mécanismes d'attaque comme vu dans la section I.2.2.

Etant donnée la compétition entre les effets protecteurs et expansifs, il semble intéressant de considérer la présence des tous les anions et cations présents dans l'eau de mer lors de sa reformulation au laboratoire.

L'étude bibliographique a montré la richesse des essais et des modèles existants pour différentes attaques chimiques dans les matériaux cimentaires dont celles par l'eau de mer. Mais le couplage fort avec la mécanique a très peu été étudié aux niveaux de la modélisation et de l'expérimentation. On remarque qu'aucune étude a associé le fluage à l'attaque de l'eau de mer.

Pour y parvenir, une nouvelle approche numérique et expérimentale sera proposée pour étudier un couplage chemo-mécanique. L'objet de l'étude concerne les effets combinés de l'attaque des eaux de mer et du fluage sur le comportement mécanique des structures offshores en considérant tous les ions présents dans l'environnement marin.

CHAPITRE II. METHODES ET MATERIAUX POUR L'ETUDE DU COUPLAGE CHEMO-MECANIQUE

La complexité des processus physico-chimiques et la compétition entre les effets des ions et le nombre de paramètres influençant la durabilité des bétons dans des environnements marins ont été mises en évidence dans la revue bibliographique (chapitre I). Ceci met en relief l'importance du choix des protocoles expérimentaux et numériques dans une étude de durabilité des matériaux cimentaires dans un environnement marin.

Ainsi, pour rendre plus durables les structures en zones marines, protégeant ainsi l'environnement et limitant les impacts économiques et sociaux, il est nécessaire de bien définir les lois de comportement des matériaux cimentaires en milieu marin. Il est donc utile de caractériser à différentes échelles la dégradation des matériaux cimentaires immergés dans des solutions d'eau de mer.

Afin de réaliser cette étude, un protocole expérimental original a été développé permettant une caractérisation aux échelles microscopique et macroscopique.

De même, un outil numérique multi-échelles, permettant de combiner les effets chimiques des attaques de l'eau de mer à l'hydratation, ainsi que d'étudier leurs influences sur le comportement mécanique des matériaux cimentaires a été réalisé.

II.1 PREPARATION DES MATERIAUX

II.1.1 Composition des pâtes et mortiers

Le mortier a été préféré au béton dans cette étude car sa nature permet d'accélérer le processus de dégradation (Boudache et al., 2021; El-Hachem et al., 2012; Massaad et al., 2016; Rozière, 2012). En effet, le volume représentatif donc le temps de diffusion sont plus faibles. Les phénomènes se produisant à l'interface pâte-granulats peuvent être pris en compte à l'échelle du mortier de façon similaire à ce qui se passe à l'échelle du béton. Des mortiers ont été fabriqués avec du ciment Portland ordinaire (OPC) de type CEM I 52,5N (noté ''**CEMI**'') et d'autres avec du ciment résistant à l'attaque de l'eau de mer CEM I 52,5 N PM (noté ''**PM**'' pour la qualification ''prise mer''). Ce second ciment est destiné à être utilisé en milieu marin. Un rapport eau/ciment (E/C) de 0,6 a été considéré et du sable siliceux (0-2 mm) a été choisi pour éviter la lixiviation et les réactions dues à la présence de carbonate de calcium dans le cas des granulats calcaires (Justnes, 2003; Lee et al., 2008). Le sable adopté a un module de finesse de 2,60, une densité de 2,61 g/cm^3 et un coefficient d'absorption d'eau égal à 0,44% (sa fiche technique est présentée dans l'Annexe B). La composition minéralogique du ciment et celle du mortier sont résumées dans le Tableau II-1 (La fiche technique des ciments est présentée dans l'Annexe B). Deux critères ont été utilisés pour vérifier si les ciments utilisés étaient, a priori, résistants à l'eau de mer ou non. Le premier critère est basé sur l'indice de Sadran. En effet, si la composition du ciment donne un indice de Sadran (teneur en $[C_3A] + 0{,}27\ [C_3S]$) inférieur à 23,5 %, alors ce ciment peut être étiqueté PM et il est donc utilisé dans les constructions marines. Le deuxième critère à vérifier est basé sur la teneur en C_3A qui doit être inférieure à 8% (ASTM C150, 2002).

En plus, la norme NF EN 206-1 recommande un rapport eau/ciment de 0,45 maximum pour les structures en zone marine (

Tableau I-7), afin de limiter la diffusivité et donc la pénétration des ions présents dans l'environnement marin (NF EN 206-1, 2014).

Il faut noter que le rapport E/C adopté (E/C=0,6) est supérieur aux recommandations de la norme NF EN 206-1 dans le but d'accélérer la diffusion des ions expérimentalement et d'obtenir plus rapidement des résultats exploitables.

Des échantillons de pâte de ciment cylindriques pleins de diamètre 25mm équivalents à la matrice du mortier ont été fabriqués avec un rapport E/C de 0,5. Le rapport E/C a été choisi

de façon à obtenir une pâte maniable mais stable et proche de celui des mortiers. Ces derniers servent dans la caractérisation microscopique.

Tableau II-1: Composition du mortier et composition minéralogique des ciments

Composition du mortier		
Ciment	500 kg/m^3	
Eau	307 kg/m^3	
Sable	1305 kg/m^3	
E/C	0,60	
Composition du ciment		
	CEMI 52.5 N	**CEMI 52.5 N PM**
C_3S	60,0%	58,3%
C_2S	16,3%	17,5%
C_3A	7,7%	7,1%
C_4AF	10,5%	10,6%
Gypse	3,5%	4,5%
Autres constituants	2%	2%
Propriétés du ciment		
Densité (10^3 kg/m^3)	3,16	3,18
Blaine finesse (m^2/kg)	400	430
Indice de Sadran ($C_3A+0.27C_3S \leq 23.5$)	**23.9 (Non validé)**	**22.4 (validé)**

II.1.2 Fabrication et conservation

Les mélanges de mortier ont été préparés conformément à la norme NF EN 196-1 (EN196-1:2016, 2016). Des éprouvettes cylindriques creuses et pleines de 160mm de hauteur et 70mm de diamètre extérieur ont été coulées. Un diamètre intérieur de 30mm a été adopté pour les spécimens creux, ce qui implique une épaisseur de mortier de 20mm (Figure II-1). Les éprouvettes cylindriques creuses, exposées aux solutions attaquantes à l'intérieur et à l'extérieur, permettent d'accélérer la diffusion des ions et par suite l'attaque de l'eau de mer. Après la fabrication des mélanges de mortier et de pâte, les éprouvettes ont été conservées pendant 24 heures dans leurs moules à 20°C et 90 % d'humidité relative. Ensuite, elles ont été démoulées et une couche de résine époxy imperméable a été appliquée sur les deux extrémités circulaires de l'échantillon.

A l'âge de 48 heures, une seconde couche de résine époxy a été appliquée. Le but de cette couche de résine est de garantir une diffusion des ions bidimensionnelle (éviter la diffusion

des ions dans la direction verticale). A l'âge de 3 jours, des échantillons ont été immergés dans des solutions d'exposition (notés **"Deg."**) et d'autres dans l'eau du robinet (notés **"Ref."**). Les solutions d'exposition choisies présentent des salinités différentes : une solution a une salinité de 35 g/L représentant la salinité de référence de l'eau de mer normalisée (Millero et al., 2008), et la deuxième solution d'exposition a une salinité équivalent à deux fois la salinité de référence (S=70g/L). Un tel choix sert à tester l'effet de l'augmentation de la salinité dans l'accélération du processus de diffusion des ions et ainsi d'attaque.

Les géométries et les dimensions des éprouvettes de mortiers sont illustrées sur la Figure II-1. La procédure expérimentale est détaillée dans la Figure II-2.

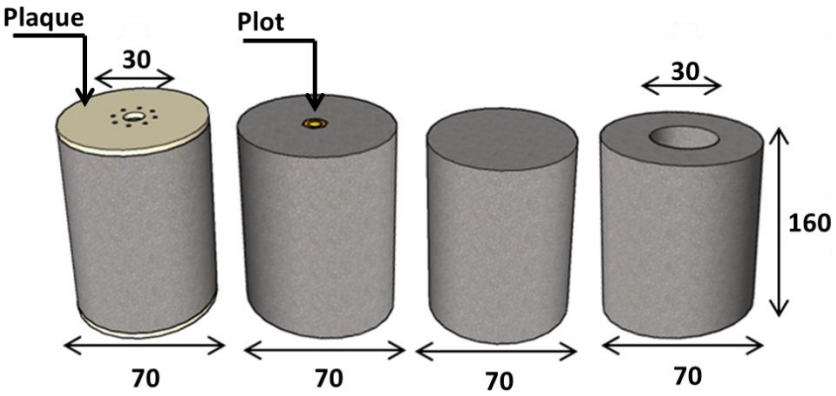


Figure II-1: Géométries et dimensions (mm) des éprouvettes de mortiers : cylindres creux (des deux côtés) et cylindres simples (centre)

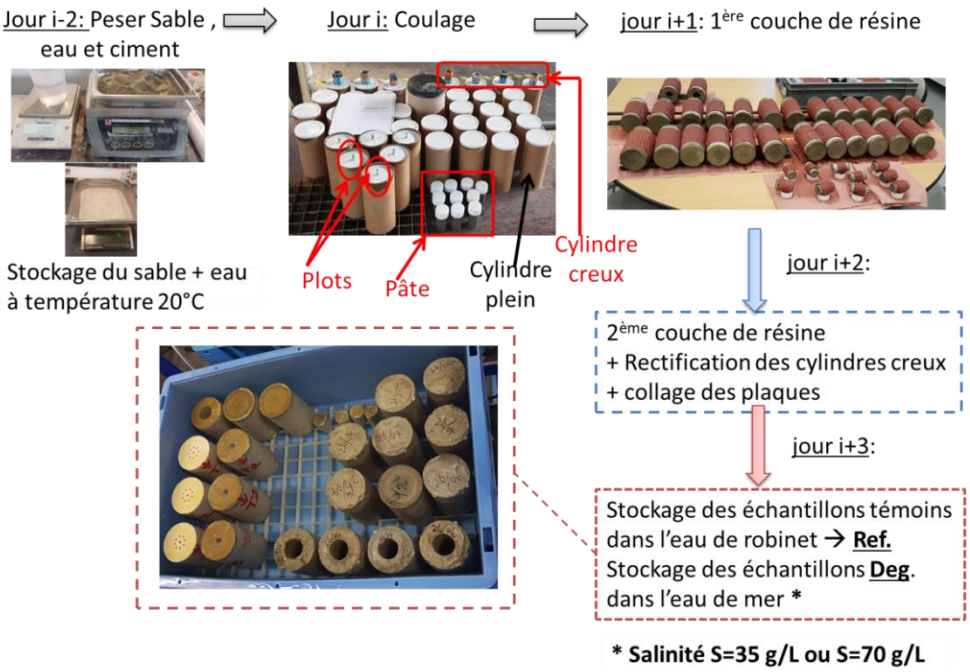


Figure II-2: Procédure expérimentale

Des plots ont été insérés dans les moules avant la fabrication des éprouvettes de mortiers pleines. Des plaques perforées ont été collées (sans application d'époxy) à l'âge de 24 heures après découpe et polissage des deux extrémités circulaires des échantillons de mortiers creux. Les perforations prévues dans les plaques ont pour but de maintenir la circulation de la solution à l'intérieur de l'échantillon. La hauteur totale de l'éprouvette avec la colle et les plaques est de 160mm.

L'eau de mer est un environnement complexe contenant plusieurs ions; sa composition chimique et sa salinité varient selon les régions. Les données sur la salinité, la température, l'alcalinité et le pH de plusieurs océans peuvent être trouvées dans (Feely et al., 2009) sur la base de l'ensemble de données du projet d'analyse des données océaniques mondiales (Tableau I-1). L'eau de mer de référence normalisée a une salinité de composition de référence d'exactement 35,16504 g/Kg (Millero et al., 2008). La composition et les caractéristiques de l'environnement marin sont détaillées dans la partie I.2.

Afin de limiter les problèmes de transport des échantillons vers des sites d'eau de mer et afin d'éliminer le problème de la détermination et du suivi de la composition et de la salinité de l'eau de mer avec le temps et le climat, une méthode pratique réalisable au laboratoire a été proposée. Cette méthode consiste à reformuler la solution d'eau de mer en laboratoire, en dissolvant plusieurs sels dans une eau déminéralisée (Rozière, 2012). Les solutions d'expositions ont été renouvelées tous les 14 jours jusqu'à stabilisation des grandeurs

mesurées puis le renouvellement a été effectué chaque mois. Alors en utilisant cette méthode, la composition et la salinité de l'eau de mer restent constantes tout au long de la période d'essai. Le pH de la solution salée (**S=35g/L** et **S=70g/L**) n'a pas été contrôlé car l'eau de mer a un pH de 8,2 et elle est connue pour être une solution tampon où le pH est stable (El Hachem, 2010; Fogeron and Vignon, 2008; Lide, 2004; Rozière, 2012).

Les échantillons de référence (**Ref.**), immergés dans l'eau du robinet, ont également été utilisés pour distinguer les effets d'hydratation de l'attaque de l'eau de mer. Les compositions des solutions d'exposition sont résumées dans le Tableau II-2. Tous les échantillons et les solutions ont été conservés dans une salle à température contrôlée de 20°C tout au long de la durée de l'essai.

Tableau II-2: Composition de la solution attaquante (Rozière, 2012) et de l'eau du robinet.

	Eau de mer avec une salinité de 35 g/L Valeurs en mg/L			Eau de robinet Valeurs en mg/L (Mesurée)
Eléments	**Eau de mer naturelle**	**Eau de mer reconstituée (Données du fournisseur)**	**Eau de mer reconstituée (Mesurée)**	
Chlorure	19 497	19 251	18 894	59,8
Sodium	11 049	10 757	10 861	32,0
Sulfate	2 750	2 659	2 259	18,3
Magnésium	1 318	1 317	1 293	4,7
Calcium	422	398	369	42,0
Potassium	408	402	376	3,6
Brome	67	2,30	-	-
Strontium	8,10	8,60	17	-
Borates	25,30	32,40	26,50	-
Fluor	1,30	<0,05	0,00	-

II.2 PROCEDURE POUR L'ANALYSE DE LA DEGRADATION

II.2.1 Suivi des déformations

Au cours de l'exposition, la dégradation des échantillons a été évaluée en mesurant chaque semaine la longueur et la masse des échantillons témoins et dégradés dans la solution d'exposition et dans des conditions ‘’saturés surface sèche’’ (SSS) (Figure II-3). Les

évolutions de volume et de rayon ont pu ensuite être déduites de ces mesures. Les variations de longueur ont été mesurées entre les deux plots et entre la perforation centrale des deux plaques pour les échantillons pleins et creux, respectivement.

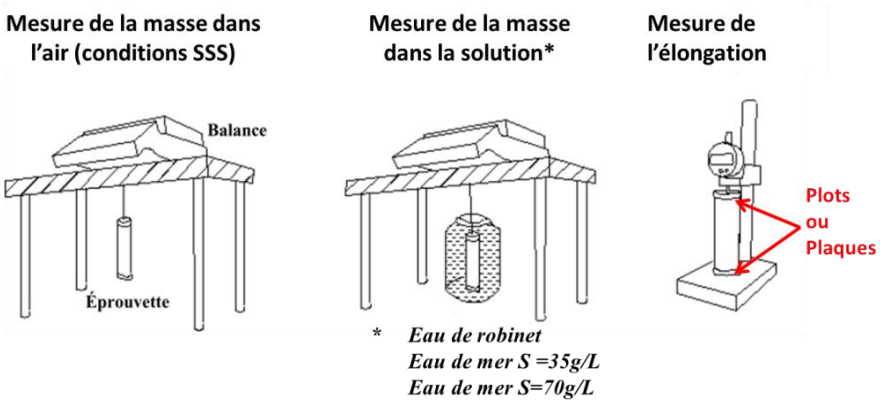


Figure II-3: Suivi macroscopique de la masse et de l'élongation des échantillons

II.2.2 Suivi mécanique des échantillons

La caractérisation mécanique revient à déterminer l'évolution des caractéristiques mécaniques des échantillons témoins et exposés à l'environnement agressif en fonction du temps. Elle consiste ici à déterminer la variation de la résistance à la compression et du module d'Young en fonction de la durée d'exposition (Figure II-4). Les modules d'Young dit ''statique'' $E_{statique}$ et ''dynamique'' $E_{dynamique}$ ont été évalués, respectivement, par un essai de compression simple avec extensomètres et par une mesure de fréquences propres (*Grindosonic*).

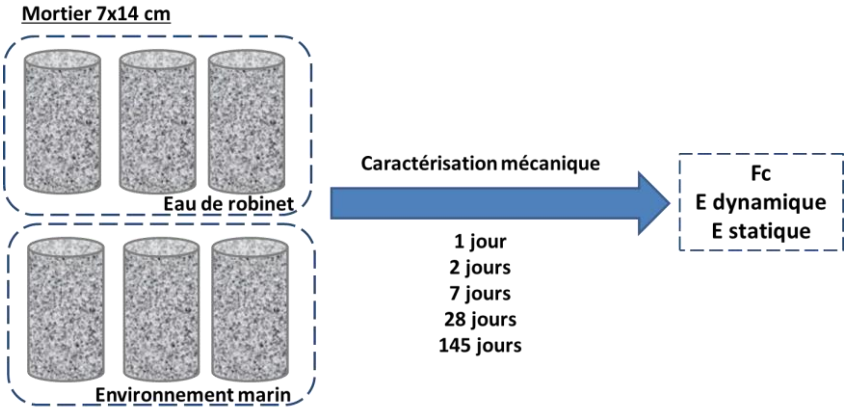


Figure II-4: Caractérisation mécanique des échantillons

II.2.2.1 Résistance à la compression

Dans le but de déterminer la résistance à la compression, les échantillons de mortiers (h=160mm) ont été découpés aux deux extrémités (recouvertes de résine) et rectifiés pour obtenir une surface de chargement plane et une hauteur totale de 140mm (afin de respecter les recommandations de l'ASTM hauteur = 2xDiamètre et d'enlever la couche de résine). Trois échantillons (de chaque solution) ont été testés à l'âge de 1, 2, 7, 28 et 145 jours et la résistance moyenne à la compression a été déterminée. Au cours de l'essai, la charge a été appliquée à un taux de 0,5 MPa/s jusqu'à la rupture.

II.2.2.2 Module d'Young

Le module élastique statique a été déterminé sur deux échantillons à l'âge de 1, 2, 7, 28 et 145 jours à l'aide d'un extensomètre et des capteurs LVDT en chargeant et déchargeant l'éprouvette jusqu'à une charge égale à 30% de sa résistance (Figure II-5).

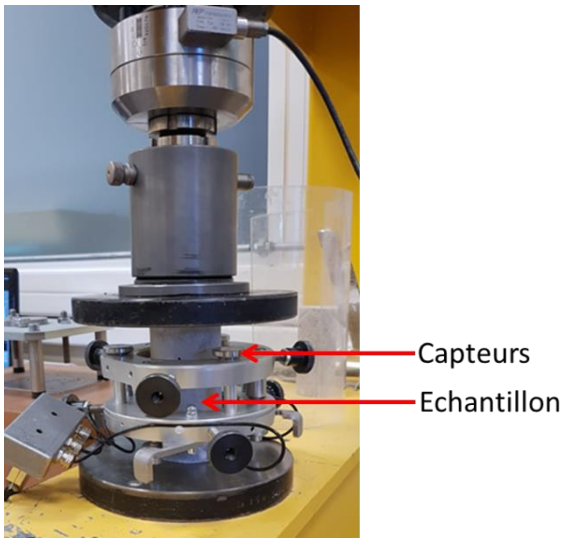


Figure II-5: Appareillage pour la détermination du module de Young statique de l'échantillon

Le *Grindosonic* présenté dans la Figure II-6 est un appareil associé à une méthode non destructive. En créant un léger choc sur l'éprouvette, l'appareil permet de déterminer deux fréquences propres liées à deux modes propres. Le module d'élasticité nommé "dynamique" est ensuite déterminé à partir de ces fréquences et de la masse volumique de l'éprouvette en utilisant le modèle de Spinner et Teft (Spinner and Tefft, 1961).

L'évolution du module d'Young dynamique a été déterminée chaque semaine sur les cylindres pleins utilisés pour le contrôle de la longueur (contenant des plots). De même, et vu que cette méthode est non destructive, ce module a été déterminé sur les mêmes échantillons utilisés dans la détermination de $E_{statique}$ afin de pouvoir trouver une relation qui lie $E_{statique}$ et $E_{dynamique}$ et obtenir ainsi une description plus continue de l'évolution du module.

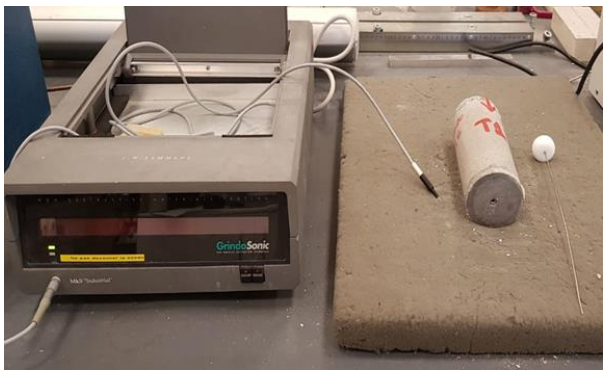


Figure II-6: Le *Grindosonic*

II.2.3 Analyse microscopique de la dégradation

L'analyse des évolutions microstructurales a été réalisée sur une pâte de ciment car dans le cas des mortiers ou des bétons, la présence des granulats rend ce type de caractérisation impossible ou non significatif (Boudache, 2019). La Figure II-7 montre deux échantillons de pâte : un témoin (**Ref.**) et un exposé à l'environnement marin (**Deg.**).



Figure II-7: Echantillons de pâte de ciments témoins ''Ref.'' (à gauche) et exposé à l'eau de mer ''Deg.'' (à droite)

On découpe un morceau de chaque échantillon de pâte à chaque échéance et on caractérise sa microstructure. Dans cette caractérisation on s'intéresse à déterminer l'évolution des phases au sein de la microstructure en fonction de la durée d'exposition. Afin d'identifier les phases et leur emplacement au sein de la microstructure, trois zones d'identification sont testées à chaque échéance : le centre, la surface et une zone intermédiaire comme indiqué sur la Figure II-8. Pour chaque zone la caractérisation suivante est réalisée : Diffraction des rayons X - DRX et Analyse thermogravimétrique - ATG. Pour les observations au microscope électronique à balayage - MEB, la visualisation couplée à spectroscopie à dispersion d'énergie - EDS est réalisée en déplaçant la pointe du MEB de la surface au centre de l'échantillon (Se référer à la Figure II-9). De même, des reconstituions 3D par la technique de micro-tomographie sont réalisées pour les échantillons, à base de ciment CEMI et PM, immergés dans les solutions marines (S=35 g/L et S=70g/L) et dans l'eau du robinet.

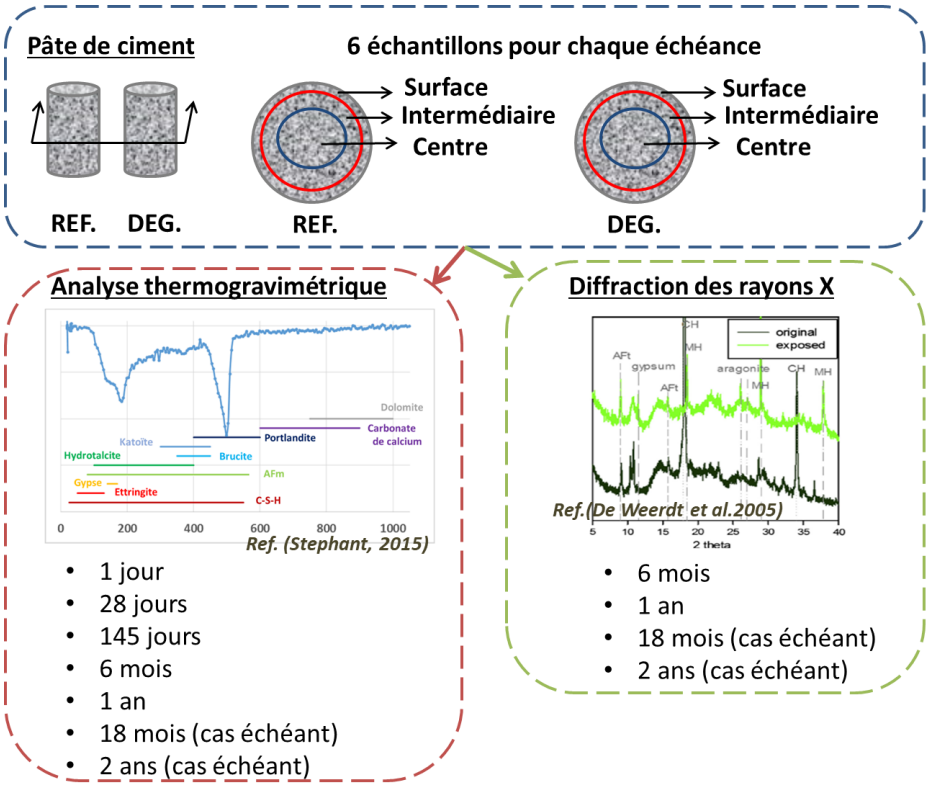


Figure II-8: Les couches analysées à l'ATG et au DRX

II.2.3.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Des visualisations par microscopie électronique à balayage (MEB) et une analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) ont été effectuées sur des échantillons de pâte de ciment polis. Ces observations au MEB permettent d'identifier les nouvelles phases formées dans le matériau suite aux attaques des ions présents dans l'eau de mer et permettent de suivre l'évolution de la microstructure pendant la durée d'exposition. Elles ont été réalisées à plusieurs échéances pour pouvoir déduire l'évolution des phases pendant la durée d'exposition.

Les échantillons de pâte sont coupés pour extraire un morceau à tester. Les morceaux (''**Ref.**'' et ''**Deg.**'') ont été noyés dans une résine époxy à faible module (voir Figure II-9). La pression dans la chambre d'échantillon était de 50 Pa et la tension d'accélération était de 20 kV. Les observations ont été réalisées par imagerie d'électrons rétrodiffusés. En utilisant cette technique, les variations des proportions atomiques ont pu être déterminées de la surface de l'échantillon à son centre. La combinaison MEB et EDS permet d'identifier les phases formées à la surface de l'échantillon et de les distinguer des phases formées au centre.

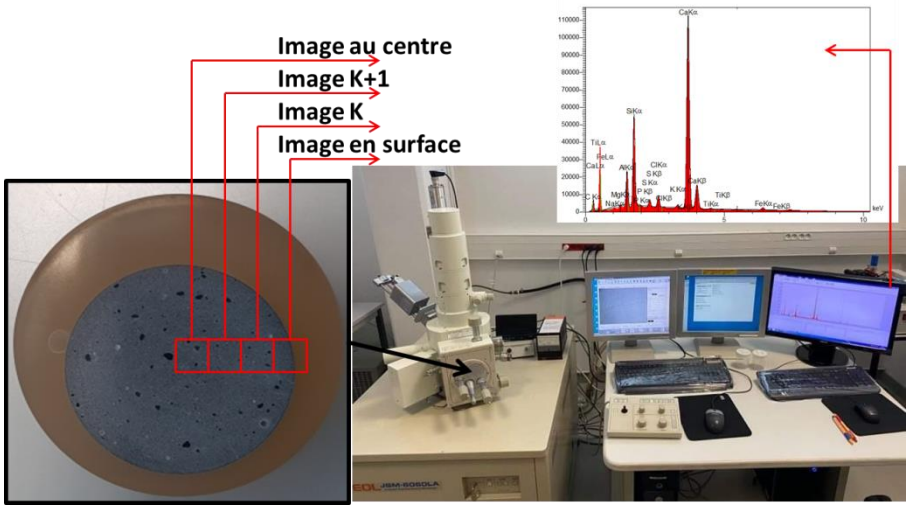


Figure II-9: Microscope électronique à balayage (MEB) et l'échantillon de pâte testé

II.2.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG – DTG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en poudre soumis à des variations de température dans une atmosphère contrôlée. L'interprétation des résultats de l'ATG et DTG (la dérivée de la courbe ATG) permet d'identifier les phases du composé, qui se forment et se transforment durant la durée d'exposition à l'environnement marin, par leurs températures de transformation. La Figure II-11 résume la plage de décomposition des principales phases composant un matériau cimentaire représentée sur le thermo gramme d'un ciment CEM I. L'ATG a été réalisée sur la pâte de ciment broyée en poudre dans une atmosphère d'azote sec avec un appareil ''Netzsch SRA449 F3'' représenté sur la Figure II-10.

Les échantillons ont été chauffés de 20 à 900°C à une vitesse constante de 10°C/min. La lixiviation et la formation de phases dues à l'attaque de l'eau de mer ont été identifiées et quantifiées. Une comparaison a également été réalisée entre les spécimens de la surface et du centre. Cette analyse a été effectuée à plusieurs échéances dans le but de déterminer et suivre l'évolution des phases en fonction de la durée d'exposition (Figure II-8).



Figure II-10 : Appareillage d'ATG

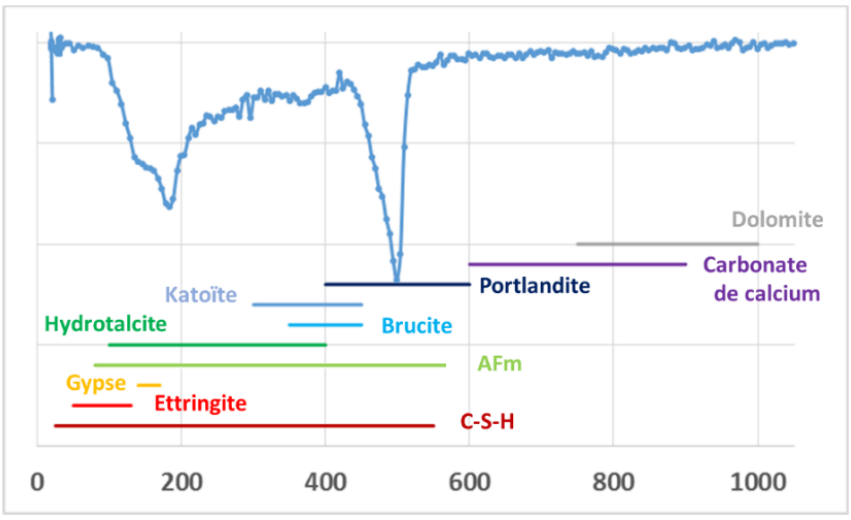


Figure II-11: Plage de décomposition des principales phases composant un matériau cimentaire représentée sur le thermo gramme d'un ciment CEM I (Stephant, 2015)

II.2.3.3 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la technique d'analyse physico chimique la plus efficace dans la caractérisation des matériaux cristallins. C'est une technique qui permet de déterminer et de quantifier les phases cristallines présentes dans un composé. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour identifier qualitativement les phases cristallines. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil ''Aeris DRX'' à 30 kV présenté dans la Figure II-12. Une source Cu Kα (λ_1= 1,5405980 Å et λ_2= 1,5444260 Å) avec une fente de 0,38 mm

a été utilisée. L'analyse a été réalisée entre 7° et 70° sur la pâte de ciment broyée en poudre et tamisée à 80 µm. Similairement aux essais de caractérisation via l'ATG, l'analyse DRX a été réalisée sur la surface (0-≈2 mm) et jusqu'au centre des échantillons de pâtes de ciment et à différentes échéances (Se référer à la Figure II-8).

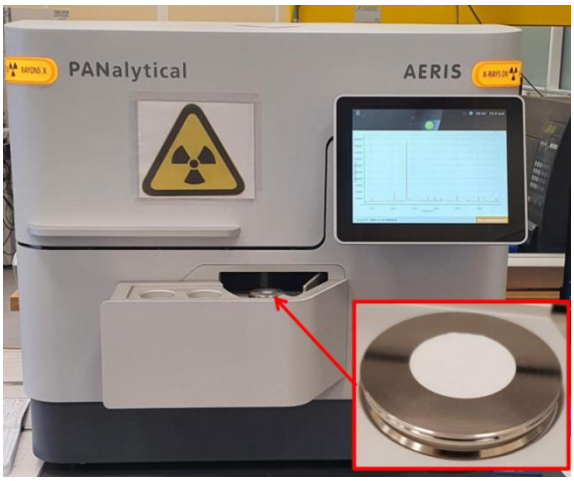


Figure II-12 : Appareillage de DRX

II.2.3.4 Micro-tomographie

Une reconstruction 3D obtenue par micro-tomographie à haute résolution a aussi été effectuée pour observer l'épaisseur dégradée pendant la durée de l'attaque dans l'eau de mer. L'échantillon de pâte étudié mesurait 2,50 cm de diamètre et avait une hauteur relativement faible (entre 1 et 2 cm). Après une radiographie aux rayons X de tension 150 kV et 10 W, une série d'images de l'échantillon a été obtenue permettant une reconstruction 3D à partir de ces images. Chacune de ces images obtenues a été exposée pendant cinq secondes, d'un angle de -180° à +180° avec une résolution égale à 15,70 µm/pixel.

II.2.4 Résumé du protocole expérimental

Le protocole expérimental proposé dans cette partie permet d'analyser l'attaque de l'eau de mer sur les matériaux cimentaires. Cette analyse est réalisée à l'échelle macroscopique (variation de la masse, du volume et de longueur) en incluant des critères mécaniques (estimation de la résistance et de la rigidité). A l'échelle microscopique, la caractérisation permet d'identifier les phases formées et transformées. Cette caractérisation microscopique tient compte de la globalité des ions présents dans la solution saline. Ainsi, distinguer les effets

des ions et de leurs effets sur la microstructure et le comportement mécanique global de la structure est expérimentalement difficile. De plus, l'attaque de l'eau de mer est lente, si bien que pour atteindre des degrés de dégradation avancés, il faut attendre plusieurs années. Ainsi l'utilisation de modèles numériques fiables est indispensable pour modéliser l'effet de chaque ion sur la microstructure et représenter les phénomènes chemo-mécaniques sur de longues périodes.

II.3 PROCEDURE DE LA MODELISATION MULTI-ECHELLES DU COUPLAGE CHEMO-MECANIQUE

II.3.1 Hypothèses de base et proposition d'algorithme

En considérant que les principales transformations chimiques se produisent dans la matrice du béton, l'étude s'est concentrée sur le mortier et la pâte de ciment, similairement à ce qui a été réalisé expérimentalement.

A l'échelle de la pâte de ciment, la microstructure peut être supposée formée d'un squelette solide hétérogène et de pores selon l'échelle d'observation. La pâte de ciment représente un matériau hétérogène composé de plusieurs éléments tels que $C_3A, C_2S, C_3S, CH, CSH, ettringite, etc.$

A l'échelle du mortier, le matériau est supposé formé de deux milieux continus : la pâte de ciment, considérée dans ce cas homogène, et les grains de sable. La simulation du couplage chemo-mécanique proposée dans ce travail considère un calcul mécanique sur un matériau dont la microstructure a évolué chimiquement. Pour cela il a été réalisé un couplage entre deux codes : CemPP (Hilloulin et al., 2016), pour la simulation de l'hydratation et des réactions chimiques à l'échelle de la pâte de ciment (modèle couplant l''hydratation à l'attaque de l'eau de mer), et le code aux éléments finis Cast3M (Verpaux et al., 1998) pour la simulation du comportement de la dégradation mécanique, perte ou gain des propriétés élastiques définissant par conséquent la résistance mécanique de la structure (modèle mécanique), ainsi que le fluage.

L'hydratation de la pâte de ciment est modélisée en utilisant CemPP v 0.2, basé sur le code CEMHYD3D v3 développé au NIST (Bentz, 1995). Le volume numérique est divisé en des voxels de $1\mu m^3$ afin de considérer précisément les plus petits produits d'hydratation ainsi que la porosité capillaire de la matrice. La taille du volume de la pâte de ciment doit être bien définie pour qu'il soit représentatif des phénomènes chimiques, mécaniques et physiques. Les

propriétés du ciment (la composition minéralogique et les paramètres cinétiques) sont les paramètres d'entrée nécessaires au modèle CemPP.

Les réactions dues à l'attaque de l'eau de mer sont considérées dans CemPP en utilisant un mécanisme simplifié qui se base sur des remplacements totaux des phases réactives par les phases produites par la réaction chimique (dédié "Box replace pass" dans le code CemPP). Le début et la fin du temps d'immersion doivent être définis comme des paramètres d'entrée du modèle chimique afin de pouvoir déclencher l'attaque chimique causée par l'environnement marin. Alors, dès l'âge 0 de fabrication jusqu'au début de l'immersion dans l'eau de mer, seule l'hydratation est modélisée. Puis dès l'immersion dans l'eau de mer (Age =3 jours), le couplage entre l'attaque de l'eau de mer et l'hydratation sera modélisé. Et par conséquent, comme données de sortie du modèle ''Hydratation-Attaque eau de mer'', de multiples volumes 3D de pâte de ciment (img_i à t_i) modifiés chimiquement sont générés.

Ensuite, à chaque instant t_i, les calculs mécaniques sont effectués sur des sections 2D extraites du volume 3D généré à partir du modèle chimique (CemPP). L'évaluation mécanique consiste à déterminer la résistance, le module d'Young et le coefficient de Poisson via un modèle d'endommagement, ou encore les champs de déplacements, contraintes et déformations viscoélastiques.

L'algorithme de la Figure II-13 montre un résumé graphique/visuel du modèle chemo-mécanique multi-échelles à chaque instant de calcul t_i. Ce dernier sera présenté en détails dans la suite.

En premier lieu, le milieu marin avec les différentes réactions chimiques sont présentées, ainsi que les hypothèses et les données d'entrées du modèle chimique (Couplage ''Hydratation-Attaque eau de mer'').

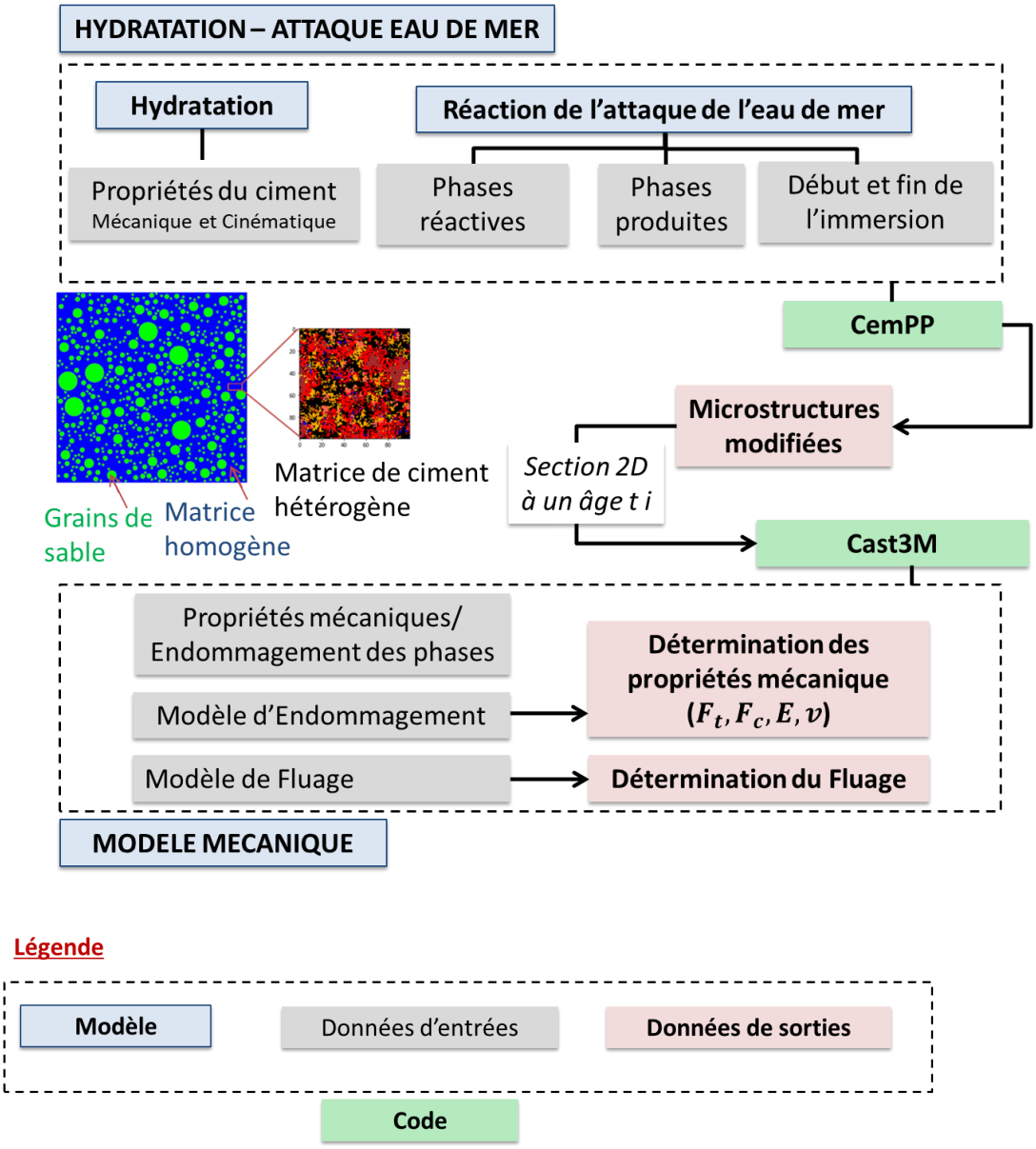


Figure II-13 : L'algorithme du modèle chemo-mécanique multi-échelles

II.3.2 Complexité de l'environnement marin : réactions d'attaque et d'hydratation

L'eau de mer est constituée de plusieurs ions ayant différentes actions chimiques sur le béton (De Weerdt and Justnes, 2015; Guillon, 2004). Dans cette partie, une présentation des réactions se déroulant en milieu marin est détaillée en précisant les paramètres d'entrée et les hypothèses du modèle chimique développé.

Le premier paramètre à prendre en compte dans le modèle chimique est le processus d'hydratation du ciment. L'hydratation de la matrice cimentaire correspond ici à l'hydratation des quatre constituants principaux du clinker (C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF) en présence de gypse

($CS.H_2$), conduisant principalement à la formation de CSH, CH et sulfoaluminates (équations II-1 à II-8):

$$C_3S + 5.3\,H \rightarrow C_{1.7}SH_4 + 1.3\,CH \quad \textbf{II-1}$$

$$C_2S + 4.3\,H \rightarrow C_{1.7}SH_4 + 0.3\,CH \quad \textbf{II-2}$$

$$C_3A + 6\,H \rightarrow C_3(A,F)SH_6 \quad \textbf{II-3}$$

$$C_4AF + 10\,H \rightarrow C_3(A,F)SH_6 + FH_3 + CH \quad \textbf{II-4}$$

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26\,H \rightarrow C_6A\bar{S}H_{32} \quad \textbf{II-5}$$

$$C_4AF + 3C\bar{S}H_2 + 30\,H \rightarrow C_6A\bar{S}H_{32} + FH_3 + CH \quad \textbf{II-6}$$

$$2C_3A + C_6A\bar{S}H_{32} + 4\,H \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} \quad \textbf{II-7}$$

$$2C_4AF + C_6A\bar{S}H_{32} + 12\,H \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} + 2FH_3 + 2CH \quad \textbf{II-8}$$

Les réactions chimiques avec les ions de l'eau de mer sont nombreuses et complexes. Voici ci-après les évolutions des composants dans la pâte de ciment. L'action du chlorure peut conduire à la formation de sels de Kuzel (Eq. II-10) et de Friedel (Eq. II-9):

$$C_3A + Ca(OH)_2 + 2Cl^- + 10H_2O \rightarrow C_3A.CaCl_2.10H_2O + 2\,OH^- \quad \textbf{II-9}$$

Friedel

$$C_3A + 0.5Ca(OH)_2 + 0.5CaSO_4 + 2Cl^- + 10H_2O \rightarrow C_3A.(CaCl_2)_{0.5}.(CaSO_4)_{0.5} \quad \textbf{II-10}$$

Kuzel

La présence de sulfate peut conduire à la formation de gypse et d'ettringite via les réactions suivantes (équations II-11et II-12):

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + Mg(OH)_2 \quad \textbf{II-11}$$

$$CaSO_4 + C_3A + 32H_2O \rightarrow C_3A.3CaSO_4.32H_2O \quad \textbf{II-12}$$

Le carbonate de calcium $Ca\,CO_3$, précipite à la surface du béton sous forme d'aragonite, de vatérite et de calcite par la réaction de l'hydroxyde de calcium avec le CO_2 dissous dans l'eau de mer comme suit (équation II-13).

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca\,CO_3 + 2H_2O \qquad \textbf{II-13}$$

L'eau de mer contient également des ions Mg^{2+} conduisant à la formation d'une couche de brucite à la surface de la structure (Equation II-14) :

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg\,(OH)_2 + Ca^{2+} \qquad \textbf{II-14}$$

Ainsi, la formation de couches de brucite et de $Ca\,CO_3$ peut agir comme des couches protectrices qui colmatent la surface du béton et limitent la diffusion des ions dans la pâte de ciment.

Quant à la thaumasite, il est souvent admis qu'elle se forme à basse température (De Weerdt et al., 2014). Mais des études ont montré qu'une basse température n'est pas nécessaire pour la formation de la thaumasite et qu'elle peut se former dans les régions à climat chaud (Diamond and Lee, 1999) ou à température ambiante (25 °C) (Santhanam et al., 2003a). La formation de la thaumasite fait intervenir directement un gel C-S-H, avec une source de sulfate et une source de carbonate (Santhanam et al., 2003a). C'est alors le produit de la réaction suivante :

$$3CaO.2SiO_2.3\,H_2O + 2(CaSO_4.2H_2O) + CaCO_3 + CO_2 + 23\,H_2O \rightarrow 2\,Ca_3\,[\,Si(OH)_6\,](CO_3)(SO_4)\,.12\,H_2O \qquad \textbf{II-15}$$

II.3.3 Présentation du modèle chimique

II.3.3.1 Hypothèses du modèle chimique

En se basant sur une étude expérimentale réalisée par (De Weerdt et al., 2014) sur du béton ordinaire immergé pendant 10 ans dans une zone de marée du fjord de Trondheim, on peut conclure que l'attaque produit plusieurs zones comme illustré sur la Figure II-14. Ces fronts d'attaque causent une formation des couches surfaciques riches en carbonates et magnésium,

des couches où l'attaque sulfatiques aura lieu et une couche près du centre causé par l'action des ions chlorures.

De plus, puisque l'action chimique de l'eau de mer doit être décrite comme l'une des nombreuses réactions se déroulant simultanément (Eglinton, 1998) et que le temps de réaction chimique est court par rapport au temps de diffusion des ions, le béton attaqué par l'eau de mer peut être schématisé sous une forme multicouche comme présenté dans le Tableau II-3.

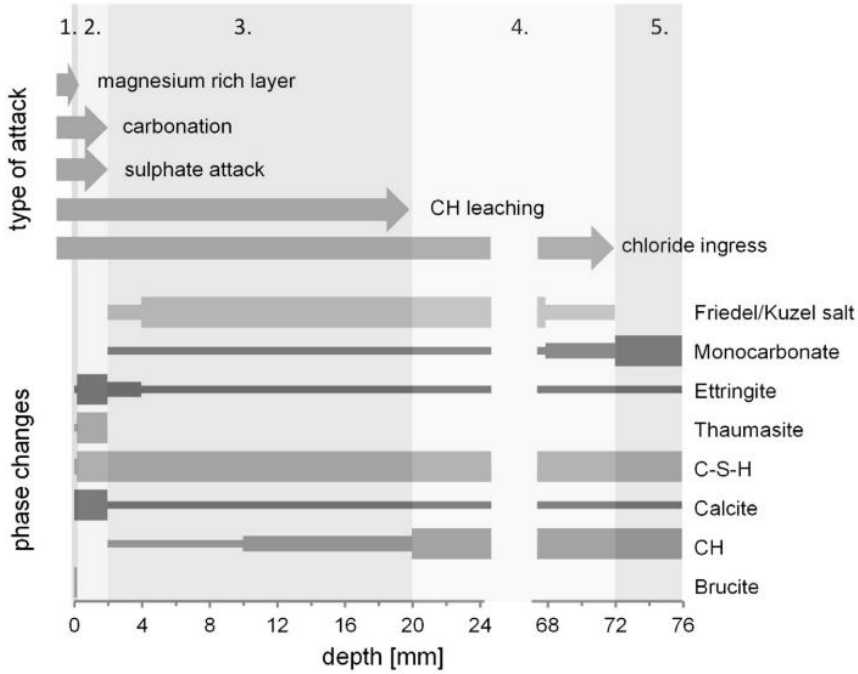


Figure II-14 : Un aperçu chimique de l'attaque par couche causée par l'eau de mer dans le noyau du béton et les changements de phases associés en fonction de la profondeur. (1) enrichissement en Mg ; (2) attaque par les sulfates avec formation d'ettringite et de thaumasite et carbonatation ; (2 et 3) lixiviation de l'hydroxyde de calcium ; (2-4) entrée des chlorures ; et (5) béton non attaqué extrait de (De Weerdt et al., 2014)

Chaque couche représente une attaque ionique/chimique et une formation du produit. Pour bien comprendre l'effet de chaque phase formée ou transformée sur le comportement mécanique de la structure, chaque couche peut être modélisée séparément en tant que matériau sous hydratation et une réaction chimique a lieu dans chaque couche à part entière. Finalement, une association des couches dans un VER de 100 µm permettra de simuler la microstructure multicouche dégradée par l'environnement marin (Figure II-15).

Tableau II-3: Répartition en multicouches de l'attaque de l'eau de mer et les remplacements de phases pour chaque couche

	Couche / Phases	I	II	III	IV	V	VI	Saine
Réactifs	Portlandite							
	CSH							
	C_3A hydraté							
Produits	Brucite							
	Calcite							
	Thaumasite							
	Gypse							
	Ettringite							
	Sel de Friedel							

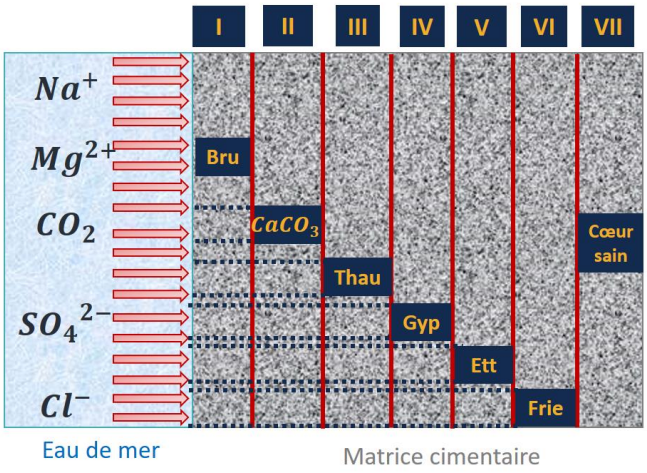


Figure II-15 : La microstructure multicouche à simuler

II.3.3.2 Données d'entrées du modèle chimique

La première étape de la modélisation est la construction d'une microstructure virtuelle d'un volume de pâte de ciment de forme cubique. L'hydratation de la pâte de ciment est modélisée en utilisant CemPP v 0.2, basé sur le code CEMHYD3D v3 développé au NIST (Bentz, 1995). Le volume numérique considéré est divisé en des voxels de 1µm^3.

Le VER choisi de 100 μm^3 est discrétisé en des voxels de volume 1 μm^3. Le choix de ces dimensions est tiré du travail de Rhardane et al. (Rhardane, 2018; Rhardane et al., 2020b, 2020a) qui a permis d'estimer le volume donnant les résultats les plus stables pour les calculs mécaniques.

En se basant sur les réactions chimiques définies dans CEMHYD3D, la simulation de l'hydratation est d'abord réalisée par des cycles de dissolution, diffusion, précipitation. Durant les simulations, une conversion des cycles en unités de temps réel d'hydratation est nécessaire en utilisant la formule II-16 de calibration.

$$t = t_{ind} + \beta\, c^2 \qquad \textbf{II-16}$$

Où c est le nombre de cycles, t est le temps réel de l'hydratation (en heure), t_{ind} est la durée de la période d'induction (en heure) et β est le facteur de calibration.

Afin de reproduire les microstructures saines et modifiées chimiquement (couches de I à VI), il est indispensable de fournir au modèle les paramètres suivants : les remplacements de phases détaillés dans la partie II.3.1 précédente, la composition du ciment (la composition minéralogique du clinker, la quantité de gypse et l'énergie d'activation), le rapport E/C, le temps d'induction t_{ind} et le facteur de calibration β. Une microstructure de pâte de ciment portland ordinaire CEMI 52,5N est modélisée, la fiche technique du ciment est présentée dans l'annexe B.

L'énergie d'activation d'un ciment Portland est de l'ordre de 40 kJ /mol, t_{ind} et β sont ajustés respectivement à 4h et 0,00038 afin de reproduire la cinétique d'hydratation (Namnoum, 2021; Rhardane, 2018). Le Tableau II-4 résume les données d'entrées du modèle chimique.

Puis la simulation du couplage ''Hydratation – Attaque de l'eau de mer'' de la pâte de ciment est modélisée toujours par CemPP v 0.2 (Hilloulin et al., 2016). L'attaque de l'eau de mer se fait en simulant une microstructure modifiée chimiquement à l'aide de ''Box Replace Pass'' qui débute à l'instant de l'immersion de la structure dans l'eau de mer. En effet, la simulation de la microstructure modifiée par CemPP est réalisée pour différentes durées d'immersion en utilisant un remplacement de phases résumées dans le Tableau II-3. La phase produite (Couleur **bleue**) remplace la phase réactive (Couleur blanche dans les réactifs) à part complète. La microstructure générée comme résultat de sortie du code chimique ''CemPP'' sera prise comme donnée d'entrée au code mécanique Cast3M (voir Figure II-13) pour des calculs mécaniques.

Tableau II-4: Données d'entrées du modèle chimique couplant l'hydratation et l'attaque de l'eau de mer

Composition du ciment	
	CEMI 52.5 N
C_3S	60,00%
C_2S	16,30%
C_3A	7,70%
C_4AF	10,50%
Gypse	3,50%
Autres constituants	2,00%
Propriétés du ciment	
Densité (10^3 kg/m^3)	3,16
Blaine finesse (m^2/kg)	400
Energie d'activation (KJ/mol)	40
β	0,00038
t_{ind} (heures)	4
E/C	0,6
Conditions de cure	Saturé
Température initiale	20°C
Age de début d'immersion (jours)	3
Age de fin d'immersion (mois)	6

II.3.4 Modélisation mécanique sur Cast3M de l'endommagement

Le modèle micromécanique est basé sur le couplage du logiciel d'hydratation CEMPP et du logiciel de modélisation aux éléments finis (Cast3M) (Verpaux et al., 1998) et permet la modélisation chemo-mécanique commençant à l'échelle des hydrates. En effet, en couplant l'attaque de l'eau de mer à l'hydratation dans le code CemPP (Hilloulin et al., 2016), la microstructure modifiée chimiquement sera générée en volume 3D à un instant t_i. Ensuite, dans Cast3M le calcul mécanique sera effectué dans le but de déterminer la résistance σ_{max} en compression et en traction.

Après avoir généré les microstructures 3D de la pâte de ciment modifiée par l'attaque marine à différents âges, des sections sont réalisées et des calculs mécaniques sont effectués sur une section 2D extraite du volume 3D généré par CemPP. La Figure II-16 montre une microstructure 3D de pâte cimentaire saine extraite de CemPP à l'âge de 28 jours.

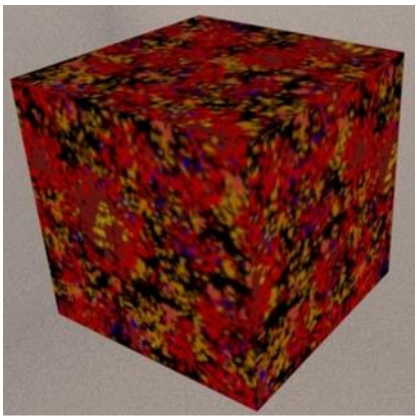


Figure II-16 : Microstructure 3D générée de CemPP pour une couche saine à l'âge de 28 jours

La microstructure de pâte de ciment générée est composée de plusieurs voxels de 1µm, chacun présente une phase. Les propriétés mécaniques sont affectées à chaque phase. Une loi d'endommagement a été attribuée à chaque phase. Le modèle d'endommagement adopté pour les phases cimentaires est celui développé par Fichant et al. (Fichant et al., 1999, 1997) (Se référer à la section I.5.2.2).

Le problème à résoudre sur le volume représentatif (V) de la pâte de ciment est détaillé dans la section I.5.3.2.3 (équations I-44 à I-48).

La contrainte totale est calculée à partir de la contrainte effective à l'aide d'un tenseur d'endommagement (équation I-49).

De cette façon, les endommagements sont liés aux propriétés des phases. Et par la suite, chaque voxel du maillage éléments finis correspond à une phase homogène unique, et tous les voxels de même type ont les mêmes propriétés mécaniques.

Le comportement des phases de la pâte de ciment est considéré comme isotrope et toutes les phases obéissent au modèle d'endommagement déjà présenté.

Les propriétés des phases ont été résumées dans les travaux de (Rhardane, 2018) et sont présentés dans l'annexe C.

Les paramètres d'entrée du modèle d'endommagement micromécanique pour chaque phase de la pâte de ciment sont : le module d'Young E, le coefficient de Poisson v, la résistance à la traction f_t et l'énergie de fissuration G_f. Ces données ont été déterminées à partir de la littérature et sont considérées comme intrinsèques au modèle (Rhardane et al., 2020a). Par

conséquent, le modèle présente l'originalité d'être utilisé pour n'importe quelle composition de pâte de ciment sans avoir besoin de calibration et ceci a été testé et vérifié dans les travaux de (Rhardane, 2018; Rhardane et al., 2020a, 2020b).

Dans ce code de calcul, la charge uniaxiale a été appliquée sous forme de déplacements horizontaux incrémentaux sur l'un des côtés de la section S extraite du volume 3D tandis que la face opposée est fixe. Les conditions aux limites appliquées en traction sont présentées dans la Figure II-17. Pour pouvoir déterminer la résistance à la compression, le signe du déplacement imposé change (Il est considéré négatif en compression dans le code). Le module d'Young sera déterminé comme la pente de la partie élastique d'un essai de compression.

La Figure II-18 illustre un résumé de la procédure de modélisation chemo-mécanique couplant les deux codes Cast3M et CemPP à un instant de calcul t_i.

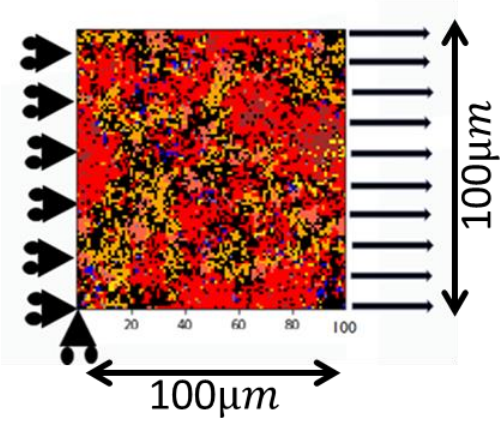


Figure II-17 : Conditions aux limites appliquées à une section 2D (100µm²) de la pâte de ciment saine à l'âge de 28 jours en essai de traction

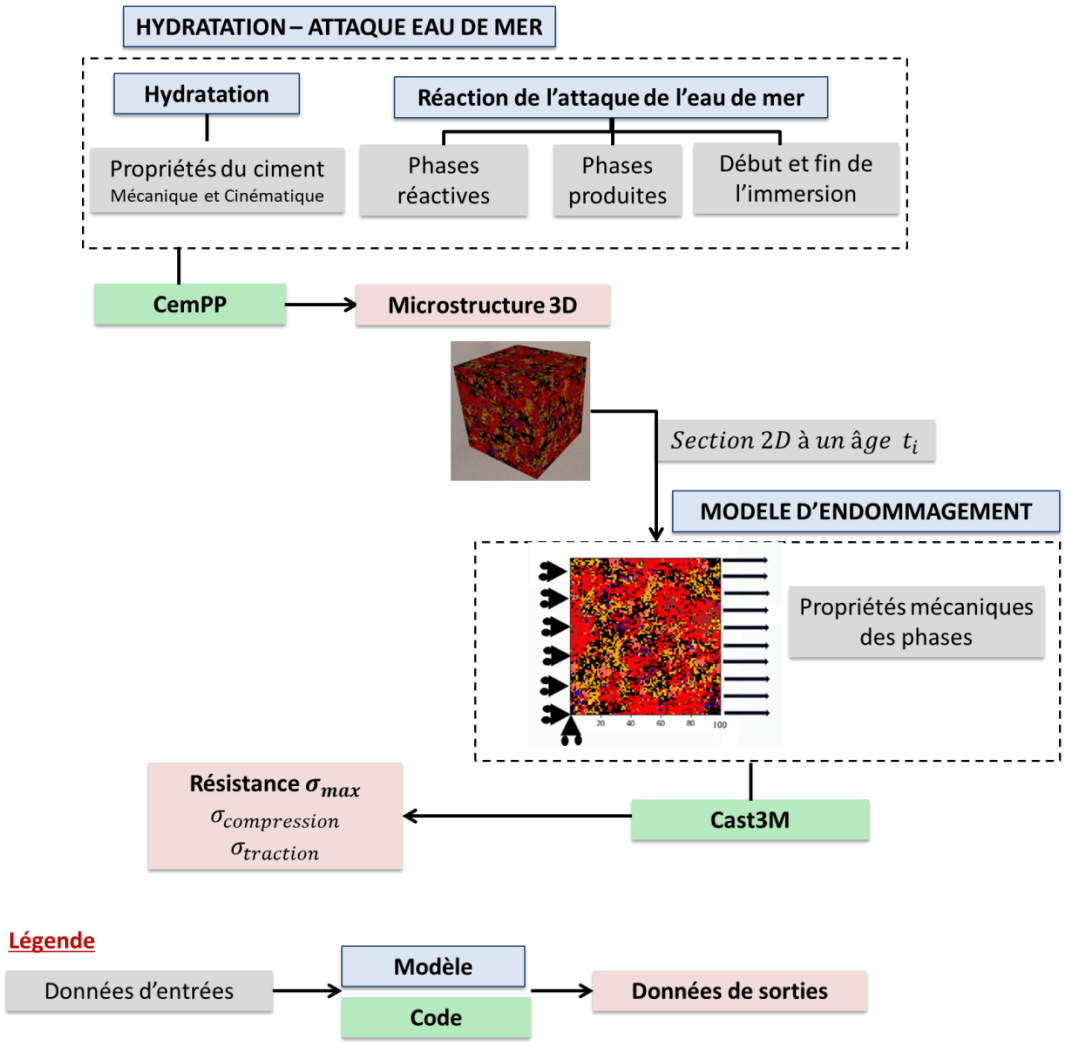


Figure II-18 : Procédure de modélisation couplant Cast3M et CemPP à un instant de calcul t_i

II.3.5 Modélisation du comportement viscoélastique non-linéaire

II.3.5.1 Présentation du couplage faible Fluage – Attaque eau de mer – Hydratation

Le travail abordé dans cette partie tend à caractériser le comportement d'un matériau cimentaire dégradé par l'eau de mer et soumis au fluage.

Dans l'objectif de suivre l'effet du fluage sur les structures offshores dégradées en temps réel, le recours à des simulations numériques multi-échelles est indispensable. Ce couplage tient en compte de l'hydratation du ciment couplée aux attaques chimiques et au fluage en utilisant des lois de comportement locales intrinsèques.

Pour simuler l'essai de fluage, une charge constante est appliquée sur les microstructures modifiées chimiquement générées par le code CemPP.

Le comportement viscoélastique est défini par le modèle de Kelvin Voigt généralisé avec quatre chaînes. Dans le cas isotrope, la complaisance de fluage peut ainsi être définie par l'équation II-17 suivante :

$$J(t) = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{\kappa_i}\left(1 - e^{-\frac{\kappa_i}{\eta_i}t}\right) \qquad \textbf{II-17}$$

avec $\tau_i = \eta_i/\kappa_i$ les temps caractéristiques des chaînes de Kelvin-Voigt: $\tau_1 = 0{,}1\ jour$, $\tau_2 = 1\ jour$, $\tau_3 = 10\ jours$ et $\tau_4 = 100\ jours$.

La seule inconnue dans cette relation est la rigidité élémentaire des phases k_i. Une hypothèse forte est réalisée à ce niveau : toutes les phases autres que les C-S-H ont une contribution au fluage négligeable comparée à celle du C-S-H. Elles sont alors considérées comme élastiques et font obstacle à la déformation des C-S-H. Cette hypothèse utilise la théorie de la solidification établie par (Bazant and Prasannan, 1989a) pour les matériaux cimentaires matures. Les rigidités élémentaires des phases de la matrice cimentaire hétérogène sont résumées dans l'annexe C (Rhardane, 2018).

La Figure II-19 décrit l'algorithme du couplage ''Fluage – Attaque eau de mer – Hydratation''.

En utilisant comme données d'entrées de ce modèle la microstructure (donnée de sortie de CemPP) et sa résistance (donnée de sortie du modèle d'endommagement codé dans Cast3M), une contrainte de fluage constante équivalente à 30% de la résistance en compression est appliquée sur la microstructure. On peut déterminer la complaisance de fluage $J(t)$.

Il est important de noter à ce stade que ce modèle du couplage ''Fluage-Attaque eau de mer-Hydratation'' au niveau de la pâte est faible.

Une microstructure générée à l'âge de chargement est prise comme seule donnée d'entrée au modèle. Par suite, le calcul du fluage dépend essentiellement des phases présentes dans la microstructure à l'âge du chargement. Cependant, il est nécessaire de considérer l'évolution des phases au cours du chargement.

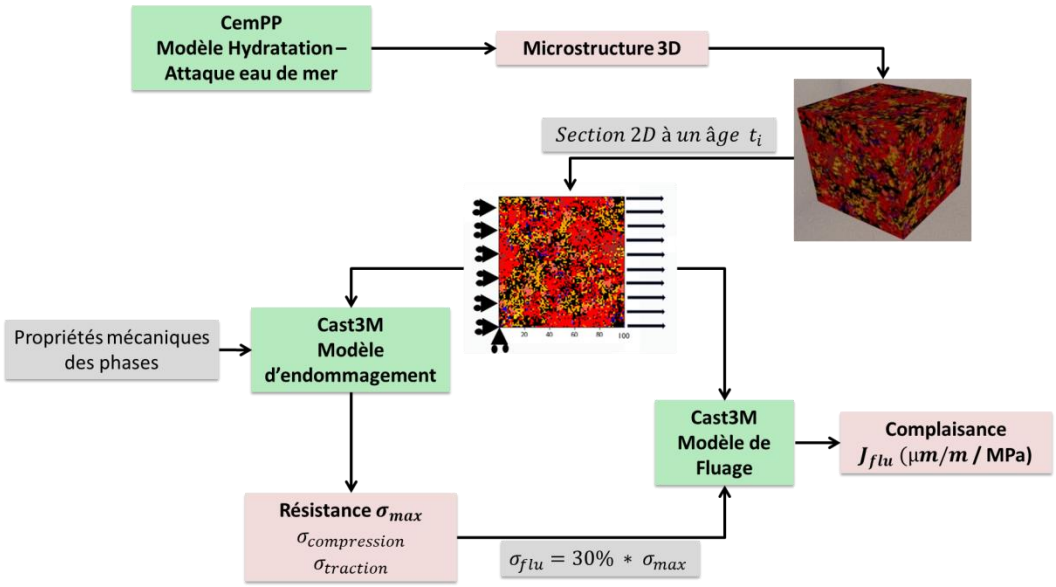


Figure II-19 : Algorithme montrant le couplage ''Fluage-Attaque eau de mer'' à un instant de calcul t_i

II.3.5.2 Vers un modèle plus global (Prise en compte de l'évolution du couplage hydratation-attaque eau de mer)

Le modèle numérique adopté attribue à chaque phase de la matrice cimentaire les propriétés mécaniques intrinsèques (Annexe C) et un modèle d'endommagement. Le fait de considérer une seule microstructure dans les calculs de fluage rend le couplage faible. Ainsi, afin de modéliser le fluage sur les microstructures modifiées en fonction du temps, il faut faire varier la microstructure en fonction de la durée du chargement. Ceci prendra en compte l'évolution des propriétés élastiques de la pâte qui dépendent essentiellement des phases présentes dans la microstructure à chaque instant de calcul. Ainsi, ce code prendra en compte l'évolution des phases au sein de la microstructure en fonction de la durée de chargement.

Pour ce faire, plusieurs microstructures seront prises comme donnée d'entrée au modèle de fluage. Afin de simplifier le problème, 40 microstructures seront considérées dans le calcul de fluage pendant 100 jours de chargement. La Figure II-20 présente l'algorithme du modèle tenant en compte de l'évolution des phases. Pour éviter les problèmes de rupture, la charge de fluage correspond à 30% de la résistance à l'âge de l'application du chargement qui est considéré égal à 3 jours.

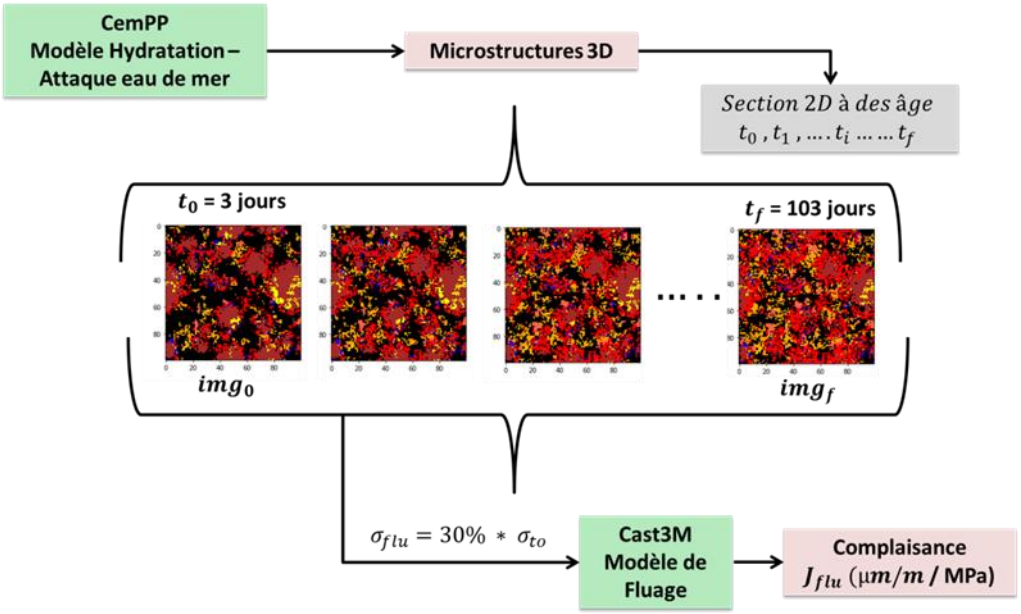


Figure II-20: Algorithme du modèle tenant en compte de l'évolution des phases

Par conséquent, la procédure de calcul est la suivante :

- Entre le temps t_0 et t_1, la microstructure img_0 est analysée,
- Entre le temps t_1 et t_2, la microstructure img_1 est analysée et ainsi de suite jusqu'à arriver à $[t_{f-1}\ ;\ t_f]$ où img_f sera chargée.

II.3.5.3 Passage à l'échelle mésoscopique du mortier

Le calcul mécanique débute à l'échelle de la pâte cimentaire hétérogène. Et après avoir défini le comportement mécanique de la pâte de ciment, une méthode d'homogénéisation est proposée afin de réaliser le passage à l'échelle supérieure (celle du mortier). Le passage à l'échelle mésoscopique est résumé dans l'algorithme de la Figure II-21 et détaillé dans la Figure II-22.

A l'échelle du mortier, le matériau est formé de deux milieux continus : la pâte de ciment et les grains de sable. La granulométrie du sable utilisé dans ce modèle est celle du sable utilisé dans la fabrication expérimentale (Annexe B).

Le modèle chemo-mécanique nécessite les paramètres d'entrée suivants : module d'Young, coefficient de Poisson, résistance en traction et en compression, rigidité, densité, énergie de rupture et coefficients de fluage (rigidité élémentaire).

A cette échelle, la matrice cimentaire est considérée homogène et ayant les propriétés moyennes calculées à partir de l'échelle inférieure (celle de la pâte hétérogène) (Figure II-21).

Concernant les rigidités élémentaires κ_i, elles ne peuvent pas être moyennées à partir de celles des phases de la pâte de ciment, d'autant qu'elles peuvent être influencées par un endommagement pouvant apparaître. Les "κ_i" adoptés pour les simulations de mortier sont ceux qui donnent la courbe de fluage qui converge le mieux à la courbe de complaisance de la matrice de ciment hétérogène (calculée avec le code d'Evolution présenté dans la partie II.3.5.2). Ainsi, la méthodologie suivante a été adoptée :

- Notons J_p^{het} la complaisance de fluage de la pâte de ciment hétérogène calculée à l'échelle inférieure,
- Notons κ_{ip} les rigidités élémentaires de la pâte (homogène) à l'échelle du mortier,
- Notons J_p^{hom} la complaisance de fluage de la pâte de ciment homogène qui peut être calculée en supposant un matériau homogène avec donc une seule phase dont la loi de comportement viscoélastique est définie par κ_{ip},
- Les valeurs de κ_{ip} sont calibrées pour obtenir $J_p^{hom} = J_p^{het}$. Ces valeurs de κ_{ip} sont ainsi retenues pour définir la pâte de ciment dans le mortier hétérogène.

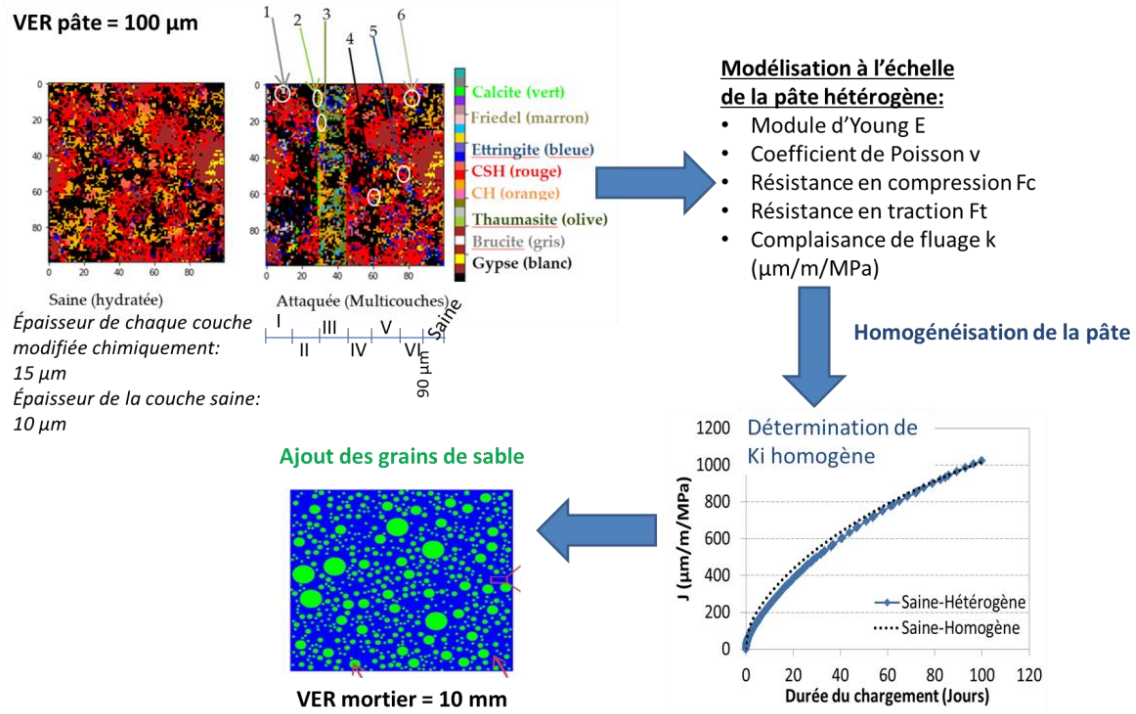


Figure II-21: Algorithme simplifié du passage à l'échelle mésoscopique

Les propriétés élastiques du sable (module de Young et coefficient de Poisson) ont été obtenues à partir d'une analyse inverse de l'essai élastique sur un échantillon de mortier : E_s = 78 GPa, ν_s = 0,2 (Rhardane et al., 2020a). Les grains de sable ont un diamètre compris entre 0 et 2 mm, une densité de 2,61 g/cm^3 et représentent 30% du volume de l'échantillon.

Le VER du mortier choisi est égal à 5 fois le diamètre de la plus grosse inclusion et il est subdivisé en des voxels de 100µm qui représentent le VER adopté pour la pâte cimentaire. Pour le sable utilisé (0-2 mm), la taille de la microstructure de mortier adoptée est de de 10 mm.

Ainsi la résistance, le module d'Young, le coefficient de Poisson et le déplacement en fluage seront estimés à l'échelle du mortier (Figure II-22).

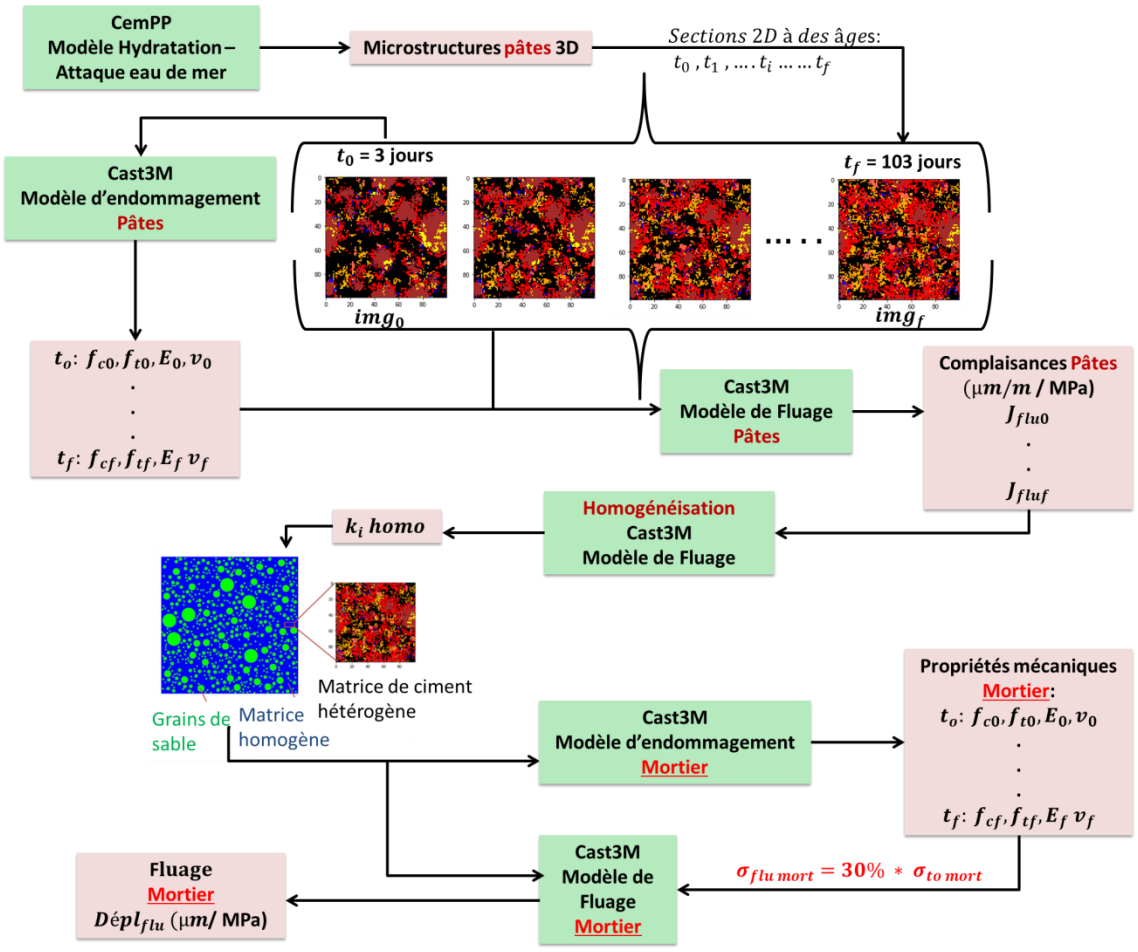


Figure II-22: Algorithme détaillé du passage à l'échelle mésoscopique du mortier

II.4 BILAN

Ce chapitre présente les approches (numérique et expérimentale) ainsi que les matériaux utilisés dans le but d'étudier le couplage chemo-mécanique. La procédure expérimentale développée permet une caractérisation aux échelles microscopique et macroscopique du couplage chemo-mécanique. Le recours aux modèles numériques complémentaires permet de représenter les phénomènes chemo-mécaniques sur de longues durées d'exposition et donc pour des états de dégradation très avancée. De même, en découplant les effets des ions (analyse par couche d'attaque), le code de simulation permet de passer à l'échelle microscopique des hydrates et d'identifier les origines des évolutions observées macroscopiquement et mécaniquement.

CHAPITRE III. PARTIE A - EVALUATION EXPERIMENTALE DU COUPLAGE CHEMO-MECANIQUE

Comme mentionné précédemment, l'objectif du programme expérimental est d'évaluer la dégradation des échantillons de matériaux cimentaires exposés à l'eau de mer aux niveaux macroscopique et microscopique afin de corréler ces deux types d'évolutions (El-Khoury et al., 2022). Ceci met en relief l'importance du choix du protocole expérimental présenté au chapitre II dans une étude de durabilité des matériaux cimentaires dans un environnement marin. Ainsi, l'évolution de la dégradation des matériaux cimentaires immergés dans des solutions d'eau de mer est analysée dans ce chapitre.

Par conséquent, l'objectif de cette partie du chapitre est de créer et de tester un protocole expérimental multi-échelle couplant l'attaque de l'eau de mer avec tous ses ions à la dégradation mécanique des matériaux cimentaires.

III.1 CARACTERISATION EXPERIMENTALE A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE

Dans cette section, la différence entre les évolutions des échantillons de mortiers exposés à l'environnement marin et des échantillons de référence (**Deg.-Ref**.) est présentée afin d'éliminer l'effet d'évolution de l'hydratation et de se concentrer uniquement sur les phénomènes de l'attaque de l'eau de mer. Il est en effet supposé que les conditions d'exposition n'influencent pas de manière significative l'hydratation restante (après le temps d'exposition) dans la majeure partie de l'échantillon, non affectée par l'eau de mer.

Remarque :

Il faut noter que les résultats de **CEM I-S35** et **CEM I-S70** ne sont pas représentés sur le même graphique en raison de la période de confinement (3 mois en 2020) liée à la crise sanitaire COVID-19 pendant laquelle les solutions de **CEM I-S35** n'ont pas pu être renouvelées tous les 14 jours comme prévu dans le programme expérimental.

III.1.1 Evolution de la masse à surface sèche

Les graphiques de la Figure III-1 et la Figure III-2 présentent la différence entre la variation de la masse à l'état ''saturé à surface sèche'' (conditions SSS ou SSD en anglais) des échantillons exposés à l'eau de mer et celle des échantillons témoins ($\frac{\Delta M_{SSS,deg}-\Delta M_{SSS,ref}}{M_{SSS,initial}}$) des spécimens creux et pleins immergés dans les deux solutions d'expositions S=35g/L et S=70g/L, respectivement. Des barres d'erreur sont également tracées sur ces graphiques. Elles ont été calculées comme la différence entre le minimum, le maximum et la moyenne des valeurs individuelles mesurées sur trois spécimens comme présenté dans les équations III-1 et III-2. En effet, les courbes illustrent la moyenne des trois spécimens suivis, avec les barres de variabilité entre les trois mesures.

Barre d'erreur supérieure = Max (3 éch.) - Moy (3éch.) **III-1**

Barre d'erreur inférieure = Moy (3 éch.) - Min (3éch.) **III-2**

Nous observons sur ces figures une augmentation linéaire significative de la masse de l'échantillon au jeune âge dans tous les cas, puis la masse commence à se stabiliser.

La stabilisation débute à l'âge de 156 jours pour S=35g/L et 100 jours pour S=70g/L. Seuls les échantillons creux immergés dans 70 g/L (**Creuses-CEMI-S70**) qui connaissent encore une augmentation de masse commencent à se stabiliser à l'âge de 335 jours. La variation de masse étant positive, ceci implique un gain de matière dû à l'attaque de l'eau de mer, dans tous les cas.

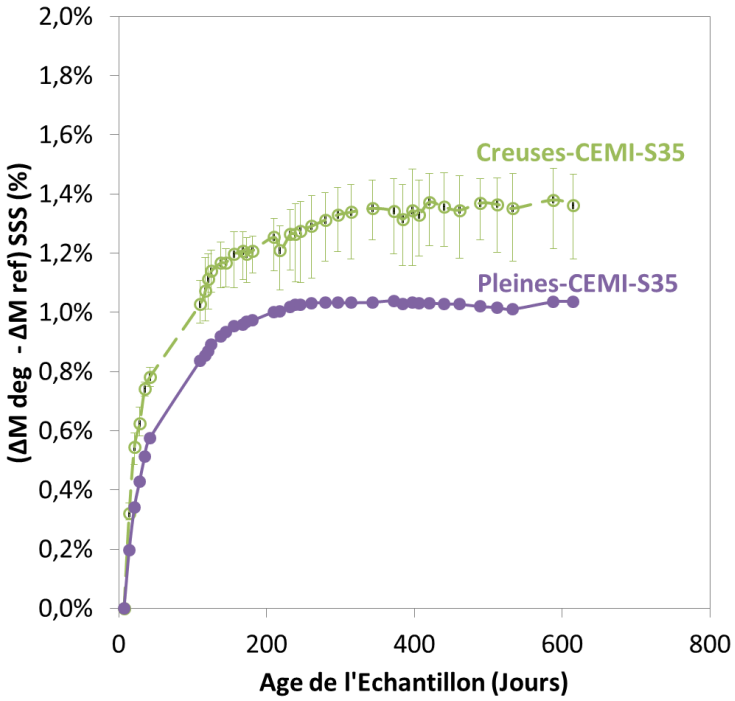


Figure III-1: Evolution de la masse dans l'air pour les échantillons de mortiers de CEMI, creux et pleins, immérgés dans une solution de 35g/L

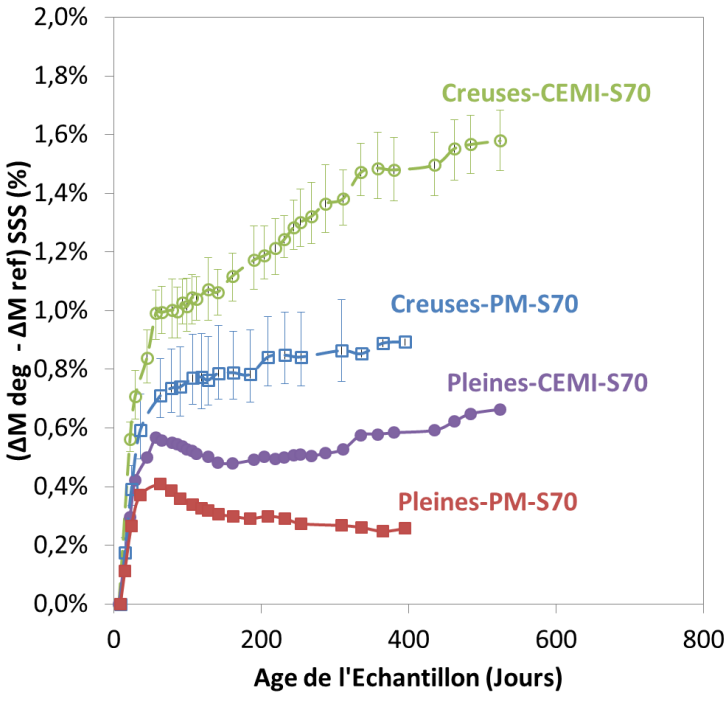


Figure III-2: Evolution de la masse dans l'air pour les échantillons de mortiers de CEMI et PM, creux et pleins, immérgés dans une solution de 70g/L

Dans 70 g/L d'eau de mer, les échantillons de mortiers creux fabriqués avec du ciment non résistant (CEMI) ont enregistré la plus forte augmentation de masse (1,6 %) et donc la plus grande quantité de matière formée. Les échantillons pleins immergés dans une solution de 35 g/L ont enregistré un accroissement de masse de **1 %** et ceux immergés dans 70 g/L ont enregistré la plus faible augmentation de masse (**0,6 % pour CEMI** et **0,4 % pour PM**).

La comparaison des deux graphiques (S=35g/L et S=70g/L) montre également l'influence du renouvellement de la solution sur l'évolution de la masse. Le renouvellement de la solution maintient un gradient élevé de concentrations ioniques et favorise ainsi la diffusion des espèces ioniques et la lixiviation de la pâte de ciment. L'influence de la lixiviation sur la perte de masse a été mise en évidence par la diminution de la teneur en calcium dans la pâte de ciment exposée à l'eau de mer (De Weerdt and Justnes, 2015). La lixiviation de la portlandite et la décalcification du C-S-H ont été rapportées dans des études précédentes. Si la solution n'est pas renouvelée, un équilibre peut être atteint entre la solution d'eau de mer et la solution des pores en surface des échantillons de mortier, ce qui favorise alors la précipitation de nouvelles phases. Cela pourrait expliquer l'augmentation de masse la plus importante observée dans la Figure III-1 (S=35g/L) et surtout dans le cas des échantillons pleins. Les éprouvettes creuses ont enregistré la plus grande quantité de formation de produits, notamment dans le cas des mortiers fabriqués avec du ciment ordinaire **CEMI**.

De même, on remarque que la barre d'erreur dans les échantillons pleins est relativement faible, vu que le séchage préalable à le mesure de masse ne concerne qu'une seule surface. Par contre les échantillons creux ont une surface intérieure qui n'a pas pu être séchée à cause de la présence des plaques percées sur les 2 extrémités.

III.1.2 Evolution de la masse dans l'eau

La Figure III-3 et la Figure III-4 montrent la différence de la variation de masse entre les échantillons exposés et les échantillons témoins ($\frac{\Delta M_{deg}-\Delta M_{ref}}{M_{initial}}$) des spécimens de mortiers creux et pleins immergés dans les solutions d'eau de mer ayant une salinité de 35 g/L et 70 g/L, respectivement. Des barres d'erreur sont également tracées sur ces graphiques.

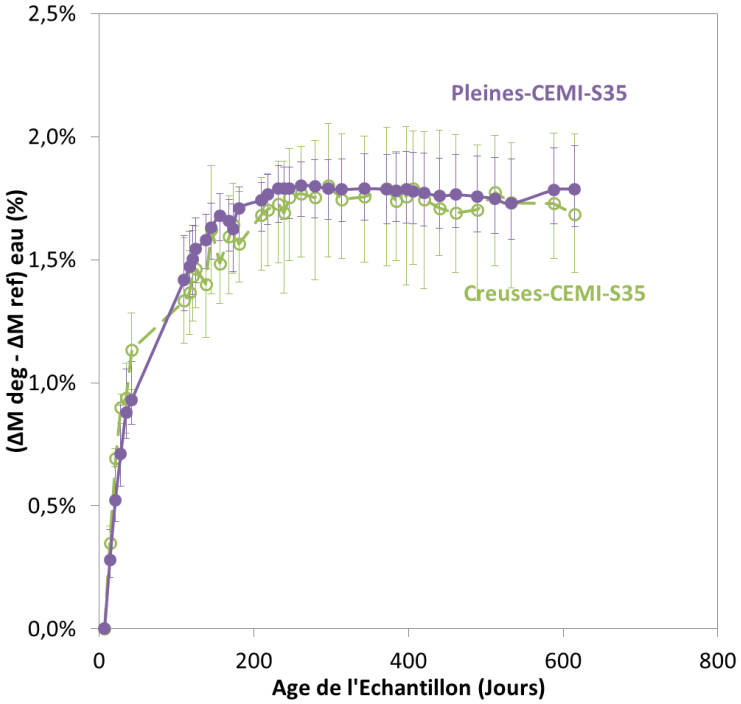


Figure III-3 : Evolution de la masse dans l'eau pour les échantillons de mortiers CEMI, creux et pleins, immérgés dans une solution de 35g/L

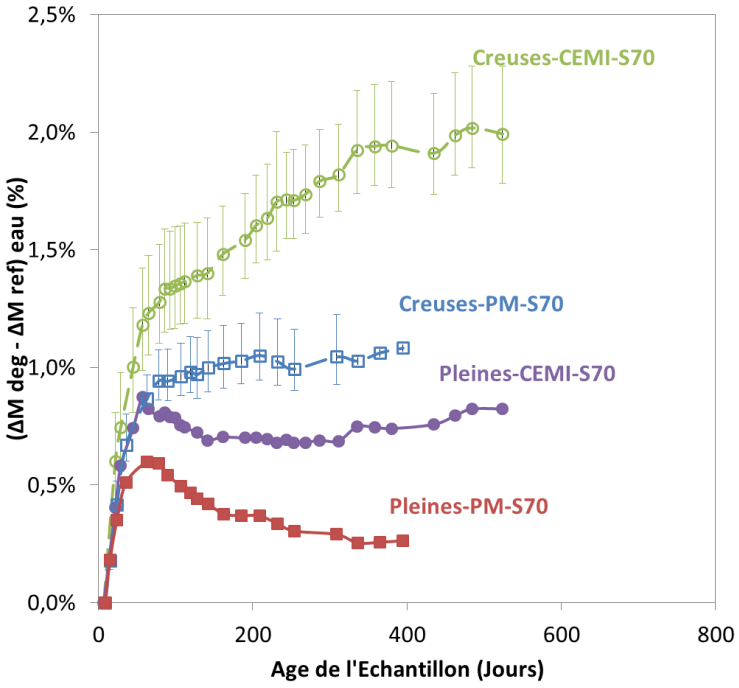


Figure III-4 : Evolution de la masse dans l'eau pour les échantillons de mortiers de CEMI et PM, creux et pleins, immérgés dans une solution de 70g/L

Nous observons une augmentation linéaire significative de la masse de l'échantillon au jeune âge dans tous les cas, puis la masse commence à se stabiliser. Seuls les échantillons creux fabriqués avec un ciment ordinaire CEMI et immergés dans **70 g/L** (**Creux-CEMI-S70**) se caractérisent par une augmentation et une stabilisation tardive commençant à l'âge de 335 jours. Les autres échantillons immergés commencent leur stabilisation à l'âge de 100 $jours$ environ pour S=70 g/L et 156 $jours$ pour S=35 g/L.

Les échantillons pleins immergés dans une solution de **70 g/L** ont enregistré la plus faible variation de masse (**<1% pour CEMI** et **< 0,5% pour PM**) (Figure III-4).

Les échantillons creux et pleins immergés dans une solution de **35 g/L** ont montré une variation de masse de 1,7% (Figure III-3).

III.1.3 Evolutions du volume et de la déformation longitudinale

Les Figures (Figure III-5 et Figure III-6) présentent la différence entre la variation de volume des échantillons de mortiers attaqués et de référence ($\frac{\Delta V_{deg}-\Delta V_{ref}}{V_{initial}}$) pour les éprouvettes creuses et pleines immergées dans les solutions de 35g/L et 70g/L, respectivement. Le volume est calculé en soustrayant la masse mesurée dans l'eau de celle mesurée à l'état SSS, en tenant compte de la densité de la solution. On remarque que la variation du volume est positive dans tous les cas, indiquant alors une augmentation du volume des échantillons exposés à l'environnement marin.

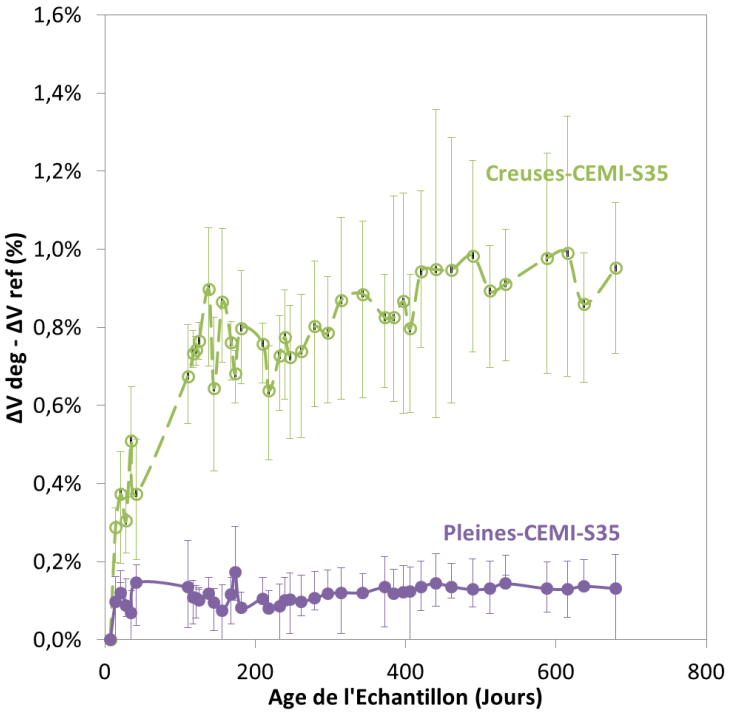


Figure III-5: Evolution du volume des échantillons de mortiers de CEMI, creux et pleins, immérgés dans une solution de 35g/L

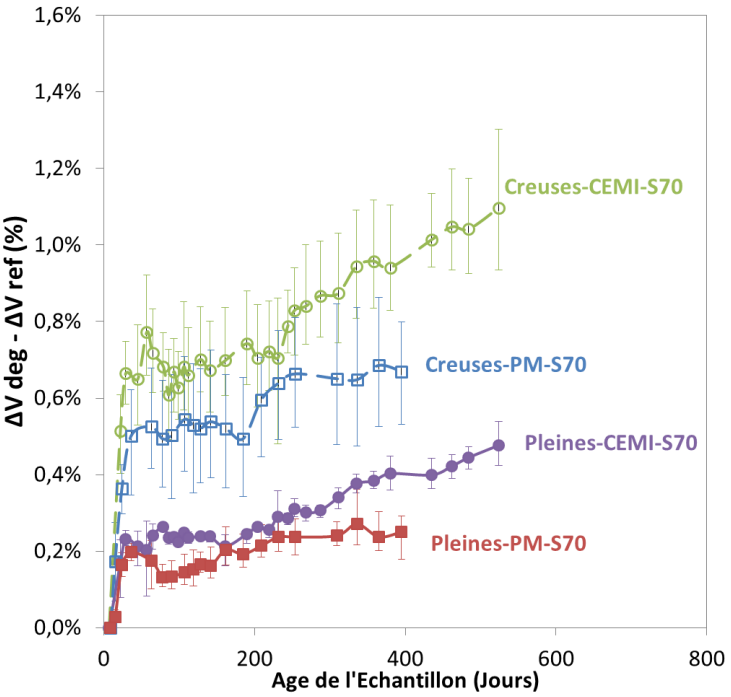


Figure III-6: Evolution du volume des échantillons de mortiers de CEMI et PM, creux et pleins, immérgés dans une solution de 70g/L

En effet, tous les échantillons ont d'abord enregistré une augmentation rapide du volume, puis cette variation s'est stabilisée, sauf pour les échantillons creux et pleins fabriqués avec du ciment CEMI et immergés dans une solution ayant une salinité de 70g/L. Les cylindres creux ont enregistré la plus forte augmentation de volume et les échantillons pleins ont montré un gain de volume beaucoup plus faible. En considérant les échantillons immergés dans l'eau de mer de salinité S=70g/L (Figure III-6), le gain de volume peut être classé comme suit : **Creux-CEMI** > **Creux-PM** > **Pleins-CEMI** > **Pleins-PM**.

Cet ordre met clairement en évidence l'effet du type de ciment ainsi que la géométrie des échantillons, sur l'augmentation du volume due à l'attaque de l'eau de mer. En effet, le ciment CEMI, conçu pour les travaux ordinaires, présente un gain de volume supérieur à celui conçu pour les travaux maritimes (PM). De même, les cylindres creux, exposés des deux côtés à l'eau de mer, présentent une augmentation de volume plus importante que celle des cylindres pleins. Dans tous les cas, le gain de volume peut être expliqué par la précipitation de nouvelles phases et/ou les contraintes et l'expansion dues aux pressions de cristallisation induites par la formation de nouveaux produits comme l'ettringite par exemple.

La relation entre les variations de longueur et de volume est tracée dans la Figure III-7 et la Figure III-8 pour les échantillons de mortiers creux et pleins coulés avec CEMI et PM et immergés dans une solution ayant une salinité de 35 g/L et 70g/L, respectivement.

Sur l'axe des ordonnées, le pourcentage de variation de la déformation longitudinale est présenté. Il est exprimé comme la différence entre les échantillons attaqués et les échantillons de référence pour les éprouvettes creuses et pleines immergées dans des solutions de 35g/L et 70 g/L.

Sur l'axe des abscisses, le pourcentage de variation du volume est présenté.

A l'instar de l'élongation, le volume est exprimé comme la différence entre les échantillons exposés et témoins pour les éprouvettes creuses et pleines immergées dans des solutions de 35g/L et 70 g/L.

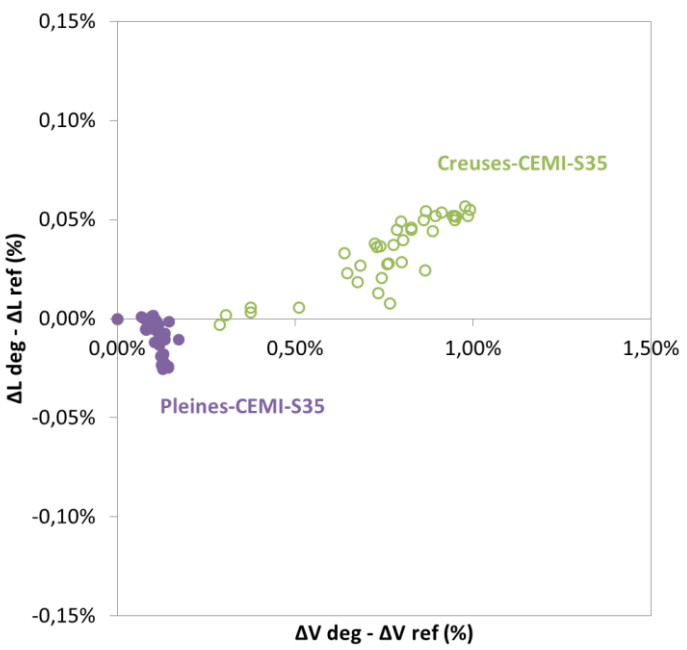


Figure III-7 : Variation de longueur en fonction des variations de volume des échantillons de mortiers de CEMI, pleins et creux, immergés dans une eau de mer de salinité 35g/L

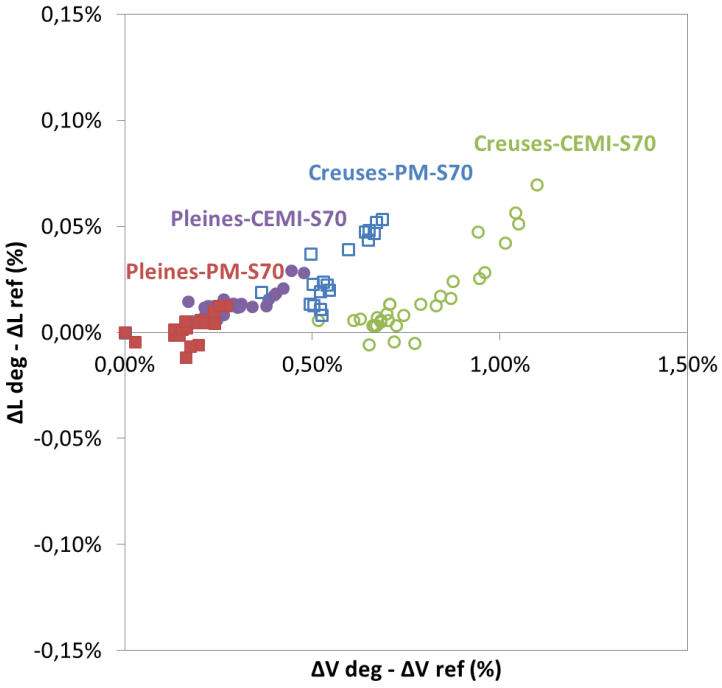


Figure III-8: Variation de longueur en fonction des variations de volume des échantillons de mortiers de CEMI et PM, pleins et creux, immergés dans une eau de mer de salinité 70g/L

On remarque sur ces graphiques que la variation de volume est nettement plus importante que la déformation longitudinale.

Malgré les faibles variations de longueur, on peut ainsi observer que les échantillons creux ont enregistré la plus forte augmentation de longueur et que les échantillons pleins fabriqués avec du ciment résistant (PM) ont enregistré le gain de longueur le plus faible.

Une augmentation de la longueur a été observée ($\Delta L/L_{initial} \geq 0$) pour les échantillons creux immergés dans une solution de 35 g/L (Figure III-7), impliquant une expansion des échantillons, tandis que les échantillons pleins ont montré une diminution de la longueur de l'échantillon ($\Delta L/L_{initial} \leq 0$) indiquant ainsi une contraction, qui pourrait être attribuée à un retrait autogène. Il convient de noter que toutes les expansions mesurées sont restées relativement faibles. Elles étaient significativement inférieures à l'expansion rapportée par les travaux de (Santhanam et al., 2006). En effet, le ciment Portland utilisé dans leur expérience avait une teneur en C_3A plus élevée de 9% (contre 7,7% dans notre cas) et une teneur en C_3S plus élevée de 62% (contre 60% dans notre cas), d'où un indice de Sadran plus important de 25,7 (contre 23,9 dans notre cas). Donc les données semblent soutenir la pertinence de cet indice et l'effet de la teneur en C_3A limitée par une norme ASTM à 8% (ASTM C150, 2002). Dans la présente étude, l'expansion mesurée était également inférieure aux critères donnés pour l'expansion induite par les attaques sulfatiques externes. Lipus (Lipus, 2018) a donné un critère de 0,07% après 9 mois pour évaluer la résistance aux sulfates des ciments. Le comportement observé ici pourrait être attribué à l'atténuation de la formation d'ettringite expansive due à la présence des ions chlorures dans l'eau de mer et leur combinaison avec les aluminates (Al-Amoudi et al., 1995; Santhanam et al., 2006; Zhang et al., 2013).

L'augmentation de la longueur n'a pas dépassé 5% des valeurs de gain de volume. Ces résultats montrent que la variation de longueur était beaucoup plus faible que la variation de volume. On peut donc supposer que le gain de volume est dû à la formation de nouvelles phases à la surface des éprouvettes, plutôt qu'à une expansion macroscopique et à une lixiviation de surface typiquement observées lors d'une attaque sulfatique externe, par exemple dans (Boudache et al., 2021). Les données expérimentales montrent également la stabilité relative du mortier à base de ciment résistant (PM), même si les cylindres creux ont montré une augmentation de longueur et de volume plus importante. Ceci peut être considéré comme une accélération car le temps caractéristique associé à la diffusion est plus faible pour les spécimens creux.

III.1.4 Epaisseur de la matière produite et son évolution durant l'attaque

Les Figures (Figure III-9 et Figure III-10) présentent la différence entre la variation d'épaisseur des produits déposés sur les échantillons de mortiers attaqués et sur les échantillons de mortiers témoins pour les spécimens creux et pleins ($\Delta E_{deg} - \Delta E_{ref}$) immergés respectivement dans des solutions de 35g/L et 70 g/L.

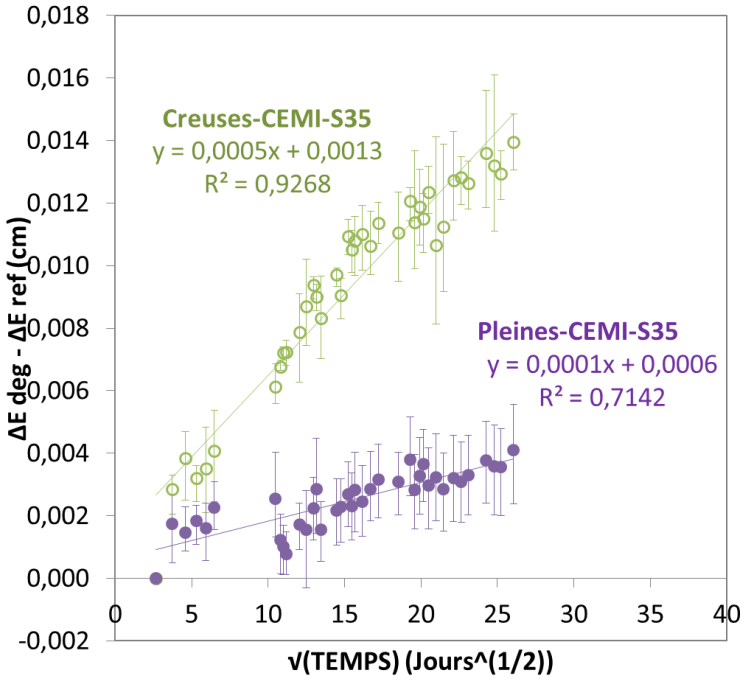


Figure III-9 : Evolution de l'épaisseur des produits formés sur les échantillons de mortiers creux et pleins, à base de CEMI, et immergés dans une eau de mer de salinité 35 g/L

Tous les échantillons ont enregistré un gain d'épaisseur en surface pendant l'attaque de l'eau de mer. Par conséquent, des produits solides ont été formés et déposés à la surface de l'échantillon, et leur épaisseur a augmenté avec le temps d'exposition. Pour un type de ciment et une salinité donnée, les échantillons creux ont enregistré la plus grande quantité de produits formés. Ce résultat peut être mis en relation avec la variation de la masse dans l'eau (Figure III-3 et Figure III-4) et dans les conditions SSS (Figure III-1 et Figure III-2).

En effet, les échantillons creux se sont caractérisés par une augmentation continue de la masse, indiquant que la précipitation était plus intense que la lixiviation. Cela pourrait être favorisé par le dépôt superficiel plus épais comme indiqué par la Figure III-9 et la Figure III-10, qui a

peut-être formé une couche protectrice atténuant la dissolution ultérieure des deux côtés de l'échantillon creux.

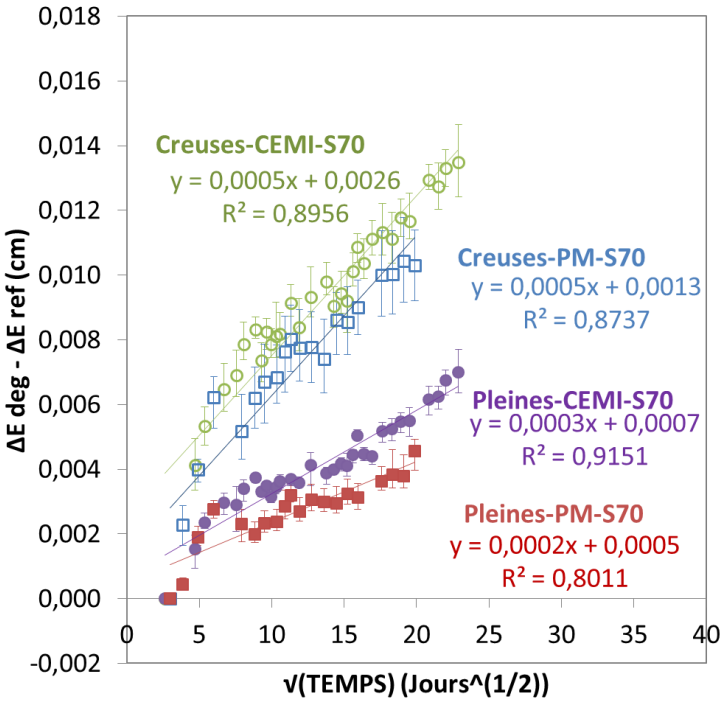


Figure III-10 : Evolution de l'épaisseur des produits formés sur les échantillons de mortiers creux et pleins, à base de CEMI et PM, immergés dans une eau de mer de salinité 70 g/L

Inversement, les cylindres pleins avaient une épaisseur plus faible et leur masse a montré une légère diminution après la forte augmentation initiale (Figure III-4 et Figure III-2).

En considérant la même salinité (S=70 g/L) (Figure III-10), les échantillons de mortier fabriqués avec du ciment ordinaire (CEMI) ont enregistré une plus grande épaisseur de produits formés que ceux fabriqués avec du ciment résistant (PM) (dans les deux géométries: cylindres creux et pleins). Ce constat pourrait expliquer le caractère ‘’résistant aux attaques de l'eau de mer ‘’ confié ‘’à priori’ au ciment CEMI-PM. Ainsi, en se basant sur le gain d'épaisseur, un ordre des courbes pourrait être établi par ordre décroissant : **Creux-CEMI** > **Creux-PM** > **Pleins-CEMI** > **Pleins-PM.**

La représentation de la variation de l'épaisseur du produit formé en fonction du temps$^{1/2}$ permet de corréler ces résultats avec la loi de Fick. Ce qui pourrait montrer la diffusion des ions en surface et leur réaction avec les phases cimentaires pour former cette couche déposée.

III.2 CARACTERISATION A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE – IDENTIFICATION DES PHASES FORMEES LORS DE L'ATTAQUE DE L'EAU DE MER

III.2.1 Observations au MEB

La Figure III-11 présente les observations effectuées au MEB à l'âge de 28 jours, de la surface des sections polies des échantillons de pâte de ciment dégradés (S=35g/L et S=70g/L) et de référence fabriqués avec du ciment ordinaire CEMI. En se basant sur des études antérieures (De Weerdt et al., 2014; Grattan-Bellew, 1996; Ragab et al., 2016), ces observations permettent d'identifier visuellement les phases formées à la surface de l'échantillon (Se référer à la section I.2.2) .

A un stade d'attaque avancé, les observations au MEB ont été effectuées à la surface des échantillons et dans les macropores proches de la surface. La Figure III-12 présente les observations sur les pâtes de ciment fabriquées avec CEMI après 1 an d'immersion dans la solution (eau du robinet et eau de mer S=35 g/L et S= 70 g/L).

La Figure III-13 présente les observations effectuées au MEB à l'âge de 28 jours et un an, respectivement, pour des échantillons de pâte de ciment dégradés (S=70g/L) et de référence fabriqués avec du ciment résistant PM. Ces observations permettent d'identifier les phases formées à la surface et à l'intérieur des pores de l'échantillon testé.

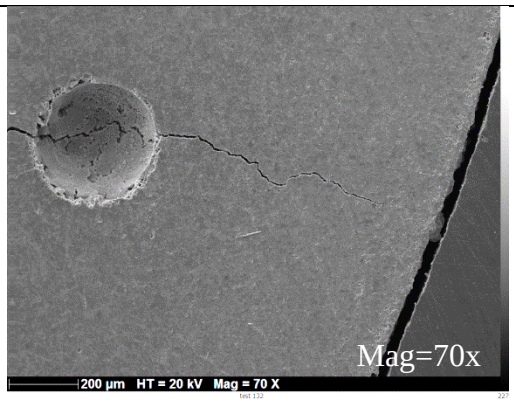
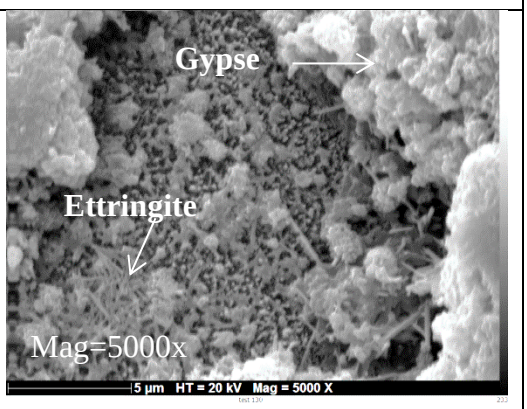
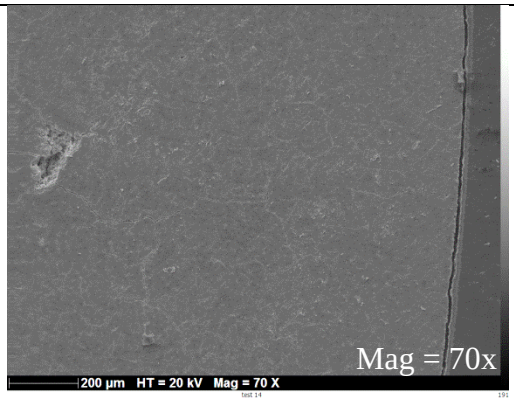
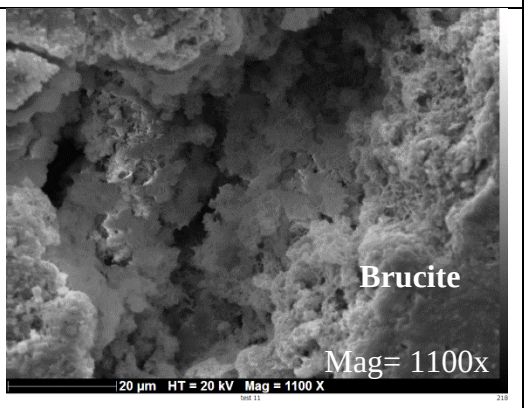
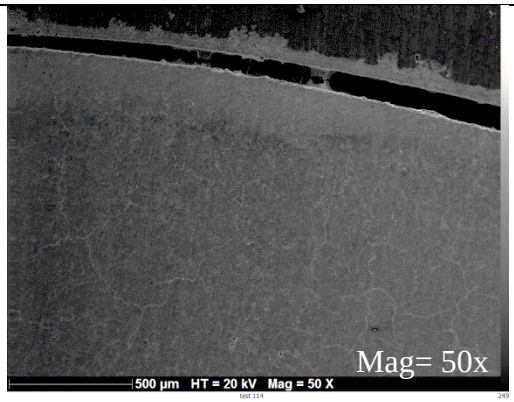
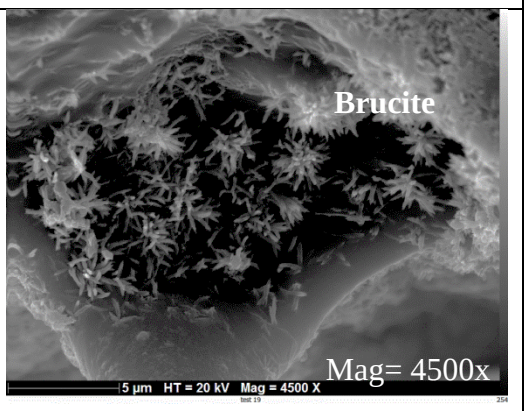
	Surface	Formation près de la surface
A-Ref.CEMI-28jours		
B-Deg.CEMI-28jours – S=35 g/L		
C-Deg.CEMI-28jours – S=70 g/L		

Figure III-11: Observations de la surface de l'échantillon de pâte poli réalisé au MEB avec le CEMI 52.5 N à l'âge de 28 jours ((A) échantillon de référence, échantillon CEMI immergé dans une solution à (B) 35 g/L et (C) 70 g/L).

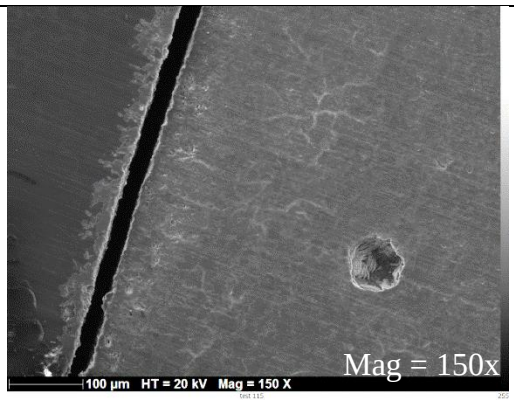
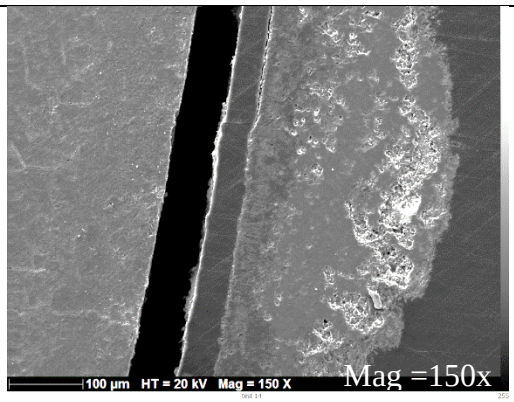
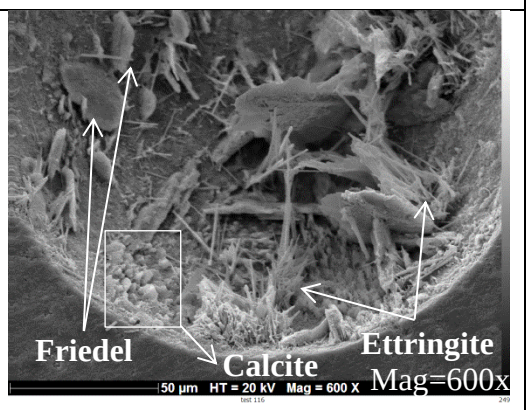
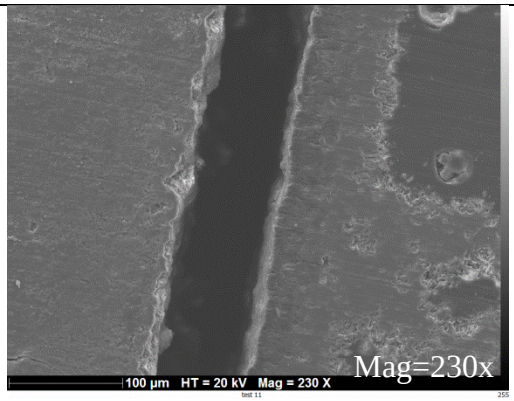
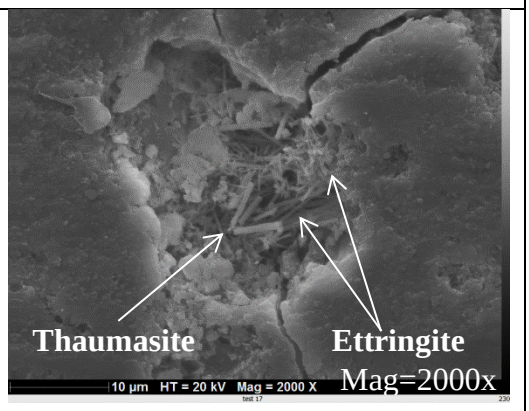
	Surface	Formations dans les pores
A- Ref.CEMI- 1 an		
B- Deg.CEMI- 1 an – S=35 g/L		
C- Deg.CEMI- 1 an – S=70 g/L		

Figure III-12: Images observés à la surface de l'échantillon de pâte poli réalisé avec le CEMI 52.5 N après 1 an d'immersion (A. échantillon de référence, échantillon CEMI immergé dans B. une solution à 35 g/L C. une solution à 70 g/L).

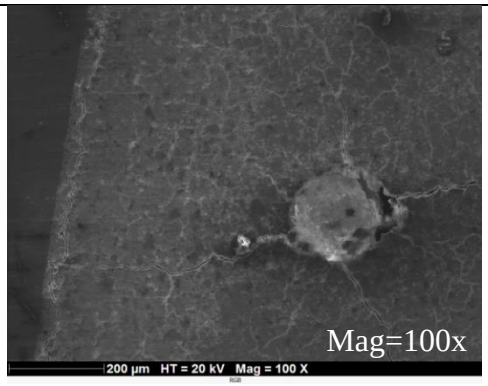
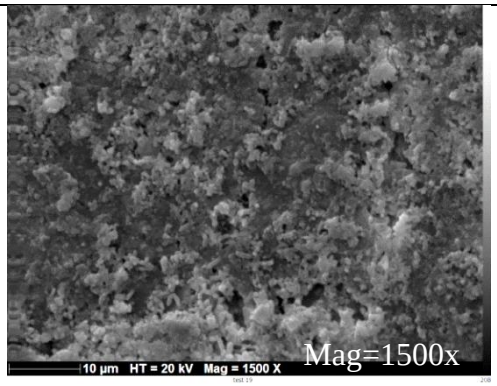
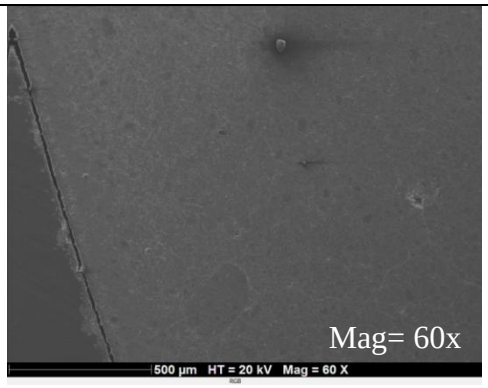
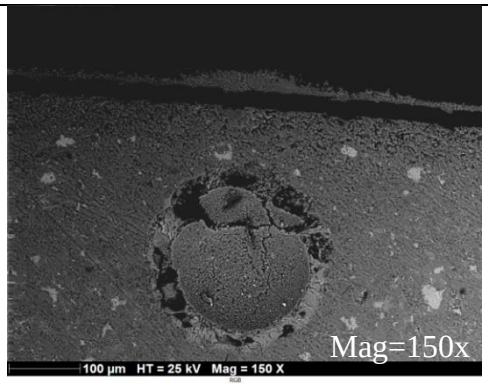
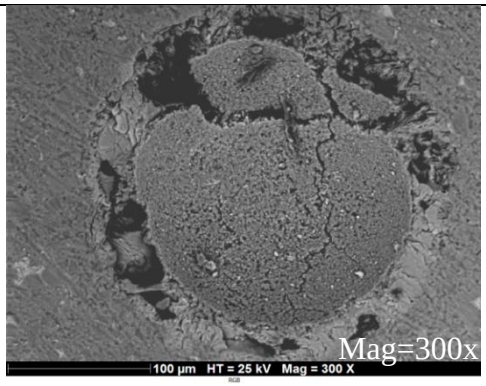
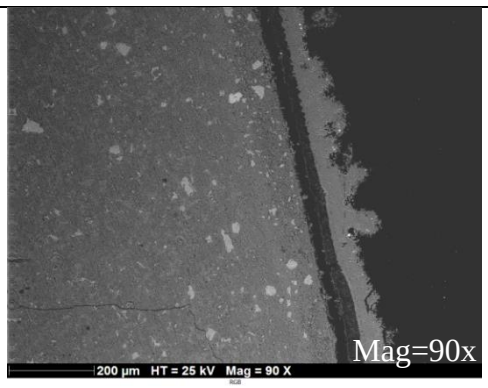
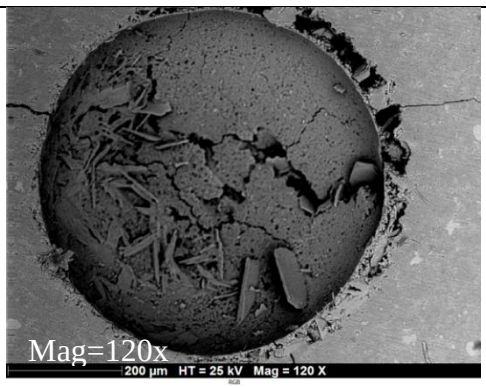
	Surface	Formation près de la surface
A-Ref.PM - 28jours		
B-Deg.PM - 28jours-S=70 g/L		
C-Ref.PM - 1 an		
D-Deg.PM - 1 an-S=70 g/L		

Figure III-13: Observations de l'échantillon de pâte réalisés au MEB avec le CEMI 52,5 PM résistant à l'âge de 28 jours ((A) échantillon de référence et B. échantillon immergé dans une solution ayant une salinité de 70 g/L) et après un an d'immersion (C. Echantillon témoins et D. attaqué).

D'après ces figures (Figure III-11, Figure III-12 et Figure III-13) on peut déduire visuellement la présence:

- De la brucite $Mg(OH)_2$ dans les échantillons dégradés et surtout dans la couche en surface (Figure III-11). Cette phase a été identifiée par sa forme de rosette en petits cristaux (Grattan-Bellew, 1996; Ragab et al., 2016).
- Du gypse impliquant un éclat blanc brillant au MEB (Ragab et al., 2016) dans les échantillons témoins immergés dans l'eau de mer (Figure III-11).
- De l'ettringite formée dans tous les cas mais surtout dans les échantillons immergés dans les solutions d'eau de mer (Figure III-11, Figure III-12 et Figure III-13). L'ettringite se divise en deux types : primaire (formée pendant l'hydratation) et secondaire (attaque sulfatique interne ou externe) et s'identifie par sa forme d'aiguilles (Grattan-Bellew, 1996; Ragab et al., 2016).
- De la thaumasite, ayant une morphologie constituée de fibres enchevêtrées en forme d'aiguilles, est observée avec l'ettringite dans les échantillons dégradés (Figure III-12). Sa taille est de 5 µm (De Weerdt et al., 2014; Grattan-Bellew, 1996; Ragab et al., 2016).
- Des cristaux de calcite $CaCO_3$ dans les échantillons immergés dans l'eau de mer (Figure III-12).
- Du sel de Friedel, formant des plaques hexagonales ($\approx 2,3\mu m$) (Ragab et al., 2016), est observé dans les échantillons immergés dans l'eau de mer (Figure III-12)

Il est à noter que ces identifications sont basées uniquement sur les observations visuelles et doivent être accompagnées par des analyses microstructurales complémentaires pour confirmer les phases observées. Des analyses complémentaires EDS, DRX et ATG été ainsi réalisées et interprétées dans ce qui suit.

III.2.2 Analyses EDS

Les Figures (Figure III-14 et Figure III-15) présentent les analyses EDS, de la surface des sections polies des échantillons de pâte de ciment dégradés (S=35g/L et S=70g/L) et de référence fabriqués avec du ciment ordinaire CEMI à l'âge de 28 jours et d'un an, respectivement.

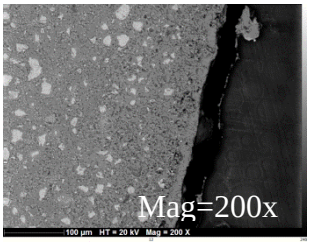
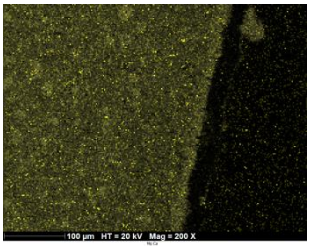
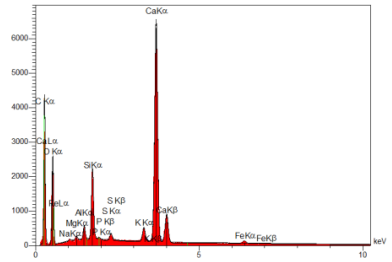
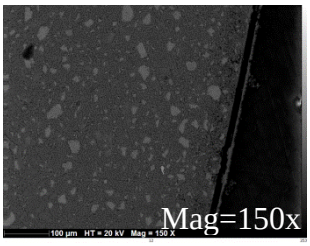
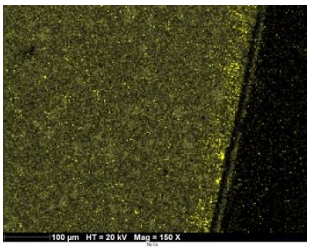
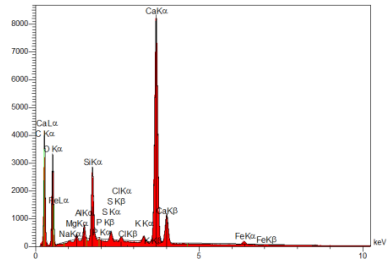
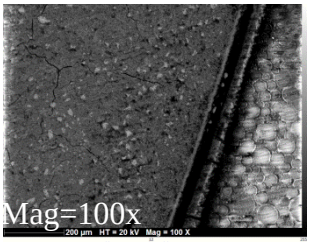
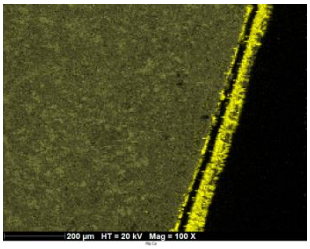
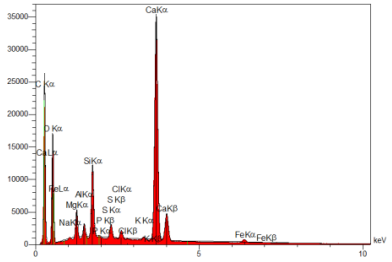
	Image de la surface	Ions Mg et Ca	Spectre de l'image
A-Ref.CEMI-28jours			
B-Deg.CEMI-28jours – S=35 g/L			
C-Deg.CEMI-28jours – S=70 g/L			

Figure III-14: Images et spectre EDS observés à la surface de l'échantillon poli réalisé avec le CEMI 52.5 N à l'âge de 28 jours (A. échantillon de référence, échantillon CEMI immergé dans B. une solution à 35 g/L et C. une solution à 70 g/L).

Les ions magnésium sont identifiés par une couleur jaune, et le calcium est présenté par une couleur olive.

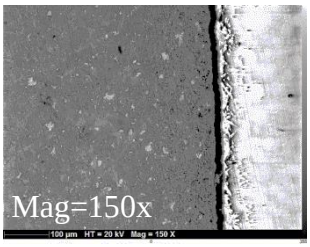
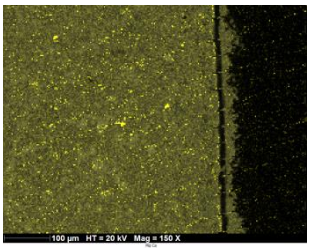
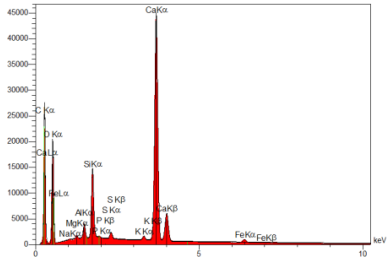
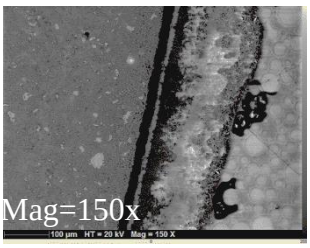
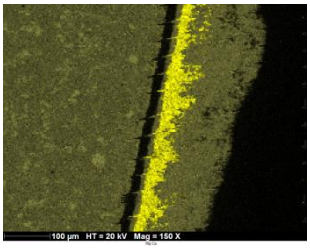
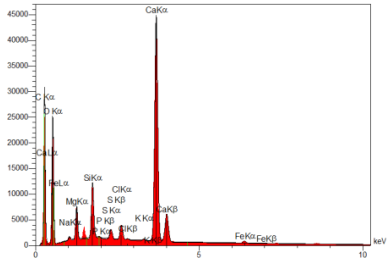
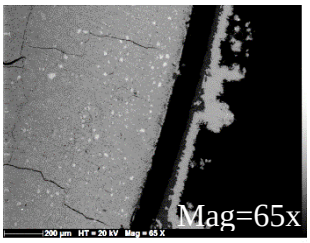
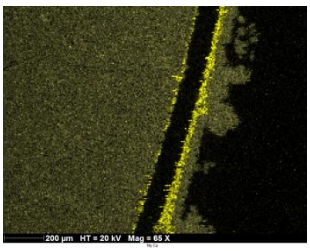
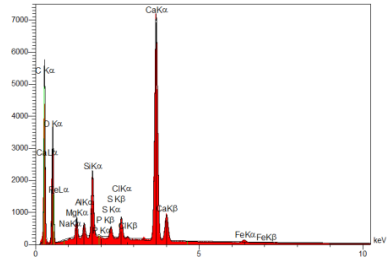
	Image de la surface	Ions Mg et Ca	Spectre de l'image
A-Ref.CEMI-1an			
B-Deg.CEMI-1 an – S=35 g/L			
C-Deg.CEMI-1 an – S=70 g/L			

Figure III-15: Analyses EDS de la surface de l'échantillon CEMI 52,5 N à l'âge d'un an (A. Echantillon témoins, Echantillons immergés dans l'eau de mer de salinité B. S=35 g/L et C. S=70 g/L)

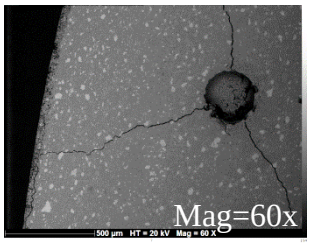
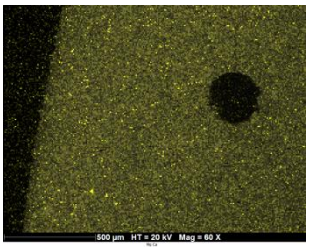
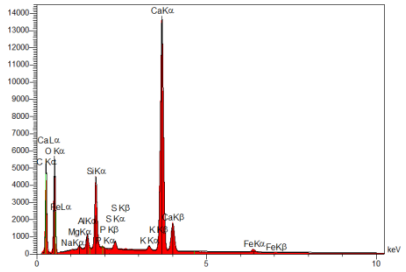
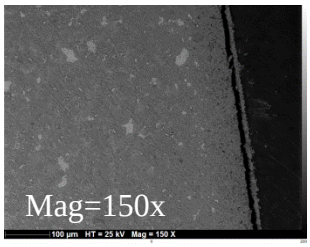
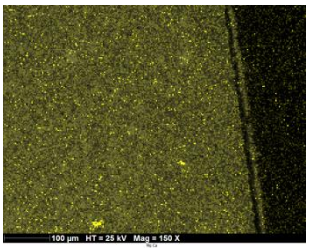
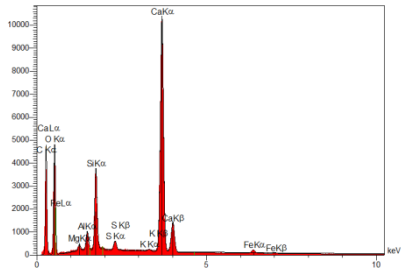
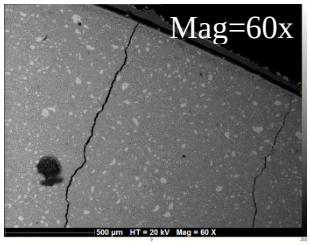
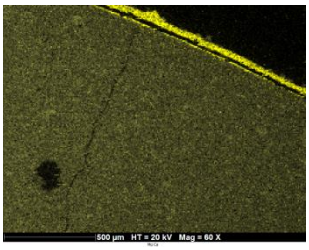
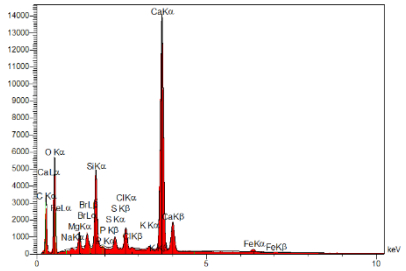
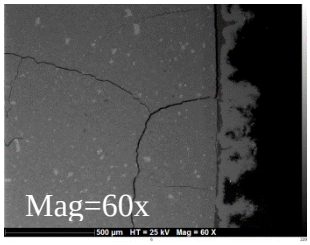
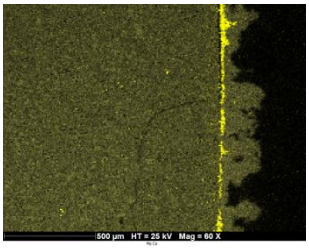
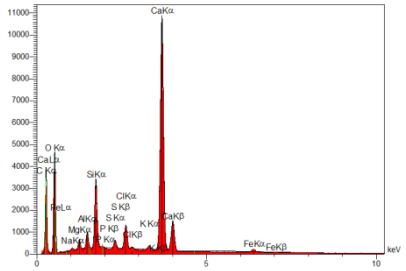
	Image de la surface	Ions Mg et Ca	Spectre de l'image
A-Ref.PM-28jours			
B-Ref.PM-1an			
C-Deg.PM-28jours S=70g/L			
D-Deg.PM-1an - S=70g/L			

Figure III-16: Analyses EDS de la surface de l'échantillon à base de ciment résistant PM à l'âge de 28 jours et un an (A. Echantillon témoins à l'âge de 28 jours et B. 1 an et les échantillons immergés dans une eau de mer ayant une salinité de 70 g/L à l'âge de C. 28 jours et D. un an.

En premier lieu, la brucite $Mg(OH)_2$ été observée à la surface des échantillons exposés (Figure III-11). Cette formation est confirmée par l'analyse EDS qui montre une couche riche en Mg (couleur jaune) qui se dépose à la surface des échantillons immergés dans la solution marine (Deg.).

Pour le ciment ordinaire CEMI 52,5N, en augmentant la salinité de la solution, la brucite est bien visible sous sa forme de rosette (Figure III-11.C). En effet, les ions magnésium sont susceptibles de former de la brucite à partir de la décomposition de l'hydroxyde de calcium (Portlandite) selon l'équation III-3.

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg\ (OH)_2 + \ Ca^{2+} \qquad \textbf{III-3}$$

Une concentration élevée de Mg peut être observée comme une couche déposée sur la surface de l'échantillon attaqué (Figure III-11). La couche de brucite déposée à la surface de l'échantillon peut agir comme une couche insoluble et éventuellement protectrice pour le béton (De Weerdt et al., 2014), offrant un effet positif de fermeture de la porosité en surface. La précipitation de $Mg(OH)_2$ près de la surface est fréquemment observée dans les environnements riches en magnésium (Brown and Doerr, 2000), comme le résultat de la réaction d'échange de base (équation III-3). La concentration la plus élevée de Mg a été identifiée à la surface de l'échantillon préparé avec un ciment ordinaire CEMI et immergé dans de l'eau de mer avec une salinité de 70 g/L. Ceci pourrait être attribué à la salinité la plus élevée de la solution et à la composition du ciment. On peut alors en déduire une concentration plus élevée d'ions Mg^{2+} permettant à l'hydroxyde de calcium (Portlandite) de réagir davantage avec les ions Mg^{2+} présents dans la solution et qui a accéléré la formation de la brucite et surtout dans le cas du ciment CEMI ordinaire. En plus, la formation de la couche de brucite confirme l'analyse macroscopique et l'interprétation des variations d'épaisseur équivalente tracées dans les Figures (Figure III-9 et Figure III-10) qui ont montré un gain de matière. Une concentration plus élevée de magnésium a également été trouvée dans la pâte de ciment près de la surface. On peut ainsi conclure qu'un M-S-H formé à partir du C-S-H par échange d'ions de Ca par Mg (De Weerdt and Justnes, 2015). La brucite peut également être trouvée mélangée avec le M-S-H.

Il est important de noter que la brucite forme une couche sur la surface de l'échantillon et qu'en plongeant l'échantillon dans la résine avant observations, on constate une perte de cohésion entre cette couche formée et l'échantillon de pâte de ciment, ce qui explique la couche noire observée au MEB entre la couche de brucite et celle de la pâte de ciment. Cette formation de brucite en surface pourrait être corrélée avec les résultats de l'épaisseur de produits déposés à la surface des échantillons (Figure III-9 et Figure III-10). La variation linéaire observée suit la loi de Fick et pourrait être attribuée à la diffusion des ions Mg^{2+} pour former la brucite.

III.2.3 Analyses thermogravimétriques

En se basant sur les analyses thermogravimétriques (ATG-DTG), la brucite ($Mg(OH)_2$) et l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) ont été caractérisés et quantifiés par les pics à 390 - 400 °C et 460 - 510 °C, respectivement (Divet et al., 2005). Les résultats de l'analyse ATG /DTG effectuée à l'âge de 28 jours à la surface et au centre de l'échantillon de pâte fabriquée à l'aide du ciment résistant (PM) et exposée à une solution ayant une salinité de 70g/L (PM-S70) sont présentés dans la Figure III-17 et la Figure III-18, respectivement. En effet, pour assurer la répétabilité de l'essai, deux essais sont réalisés pour chaque cas et la moyenne des deux est utilisée dans l'exploitation des résultats.

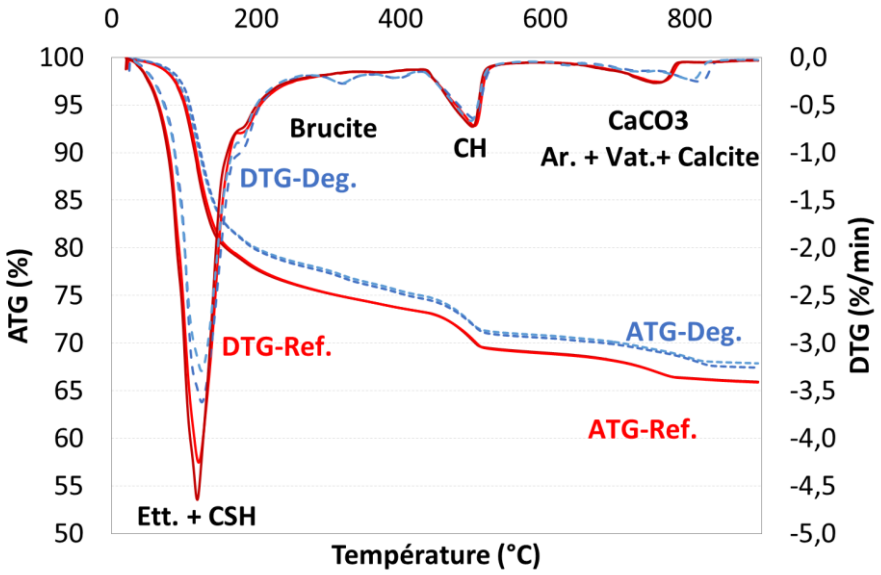


Figure III-17: Résultats de l'analyse thermogravimétrique du PM-S70 à l'âge de 28 jours réalisée à la surface des échantillons de références et dégradés

Ces résultats permettent d'identifier les phases qui se forment à la surface et au centre de l'échantillon. On remarque que seuls les échantillons exposés à l'eau de mer forment de la brucite. De même, la brucite est uniquement identifiée à la surface de l'échantillon (Figure III-17).

Un tel essai permettra de suivre la qualification (identification des phases) et la quantification des phases formées et transformées tout au long de la durée d'exposition à l'environnement marin.

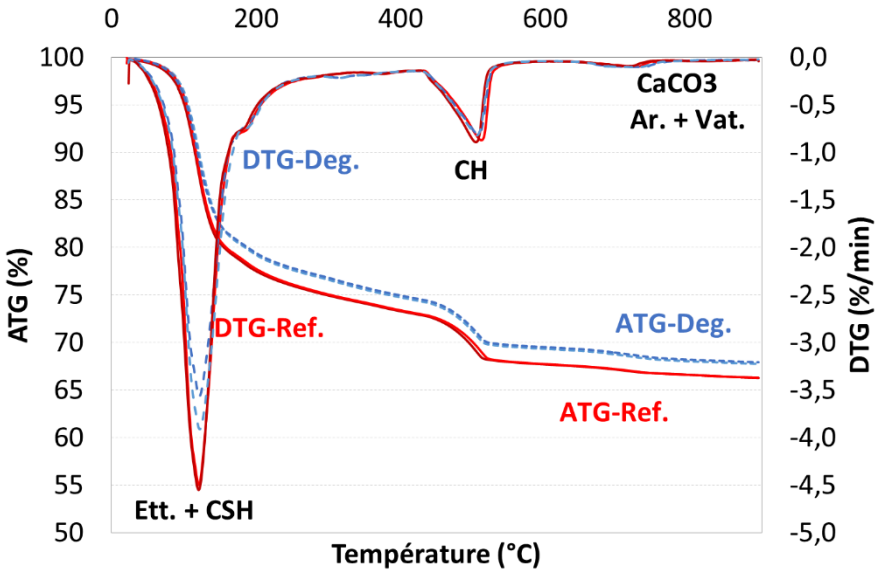


Figure III-18: Résultats de l'analyse thermogravimétrique du PM-S70 à l'âge de 28 jours réalisée au centre des échantillons de références et dégradés

La quantité de brucite et d'hydroxyde de calcium est calculée en multipliant la perte de masse à chaque pic par 58,32/18,02 (masse molaire de $Mg(OH)_2$ / masse molaire de H_2O) et 74,09/18,02 (masse molaire de $Ca(OH)_2$ / masse molaire de H_2O), respectivement. La variation de la quantité de brucite ($Mg(OH)_2$) et de la portlandite (CH), détectée à la surface de l'échantillon, en fonction du temps, est présentée sur la Figure III-19.

Le carbonate de calcium ($CaCO_3$) peut être détecté par trois pics (Aragonite, Vaterite et Calcite) (Drouet, 2010). La quantité de $CaCO_3$ est trouvée en multipliant la perte de masse entre 600°C et 800°C par 100,087/44,009 (masse molaire de $CaCO_3$/ masse molaire de CO_2). La quantité totale de $CaCO_3$ formée à la surface de l'échantillon est présentée dans la Figure III-20.

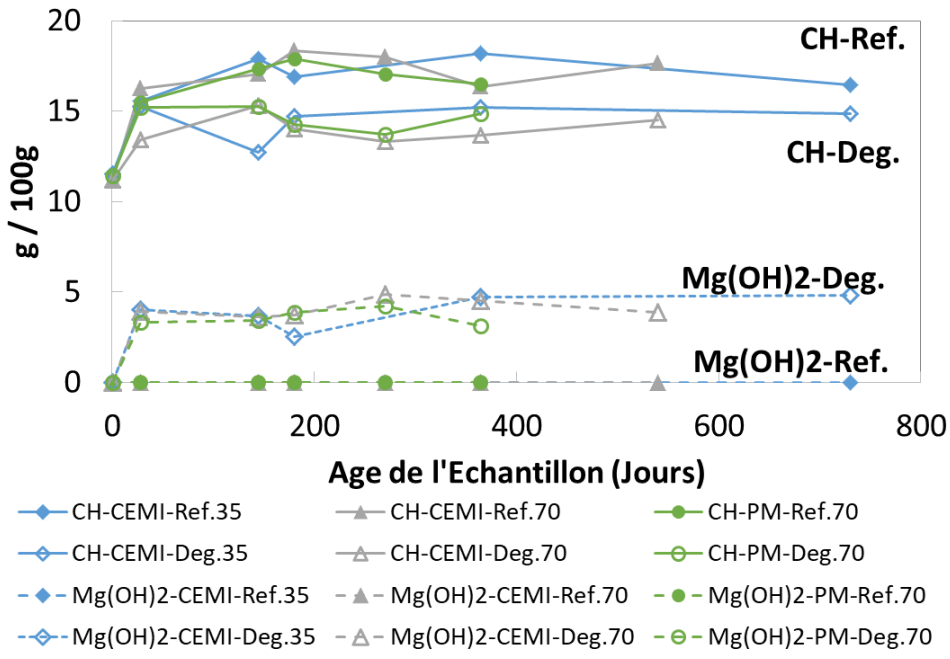


Figure III-19 : Evolution de la quantité de la Portlandite et de la brucite détectée à la surface des échantillons en fonction du temps

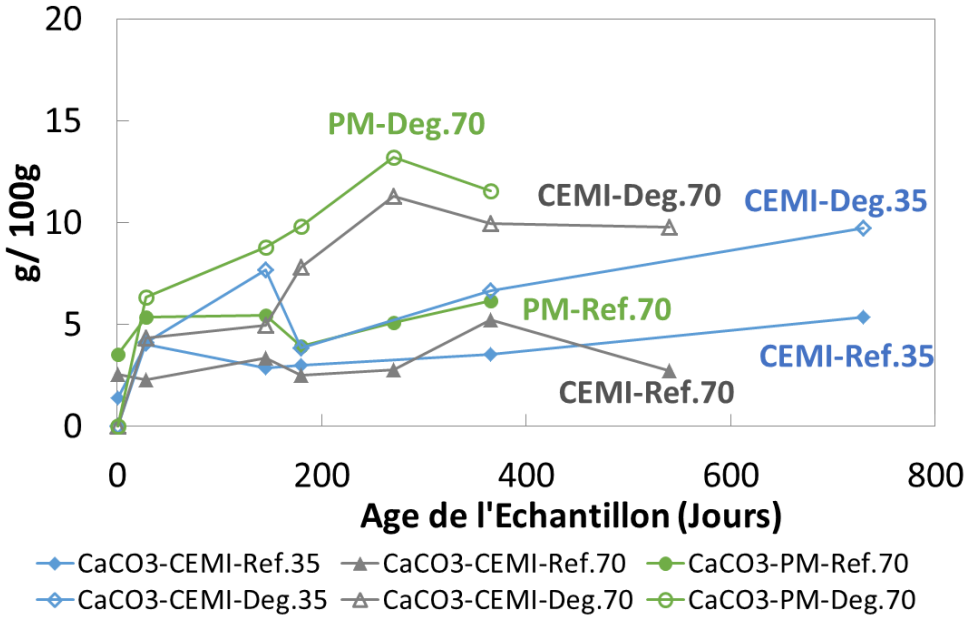


Figure III-20 : Evolution de la quantité de $CaCO_3$ détectée à la surface des échantillons en fonction du temps

On remarque que les résultats du MEB-EDS sont en bon accord avec l'identification des phases trouvées lors de l'analyse thermogravimétrique effectuée sur la surface de l'échantillon.

La teneur en hydroxyde de calcium (CH) dans les échantillons attaqués (Deg.) était inférieure à celle des échantillons de référence (Ref.) dans les deux solutions d'eau de mer (S=35 g/L et S=70 g/L), confirmant l'hypothèse que l'hydroxyde de calcium a été consommé à la surface de l'échantillon pendant l'attaque de l'eau de mer (Figure III-19), qui reste vrai dans le cas des deux types de ciment testés CEMI et PM.

La Figure III-19 indique clairement qu'il n'y a pas eu de formation de la brucite dans les échantillons de référence immergés dans l'eau de robinet (Ref.), mais que la brucite était présente uniquement dans la microstructure des spécimens immergés dans les solutions marines (Deg.). On a ainsi une preuve qu'une couche insoluble de brucite s'est formée à la surface du spécimen attaqué. La formation rapide de brucite pendant les 30 premiers jours peut être corrélée avec l'augmentation initiale de l'épaisseur équivalente et l'augmentation initiale de la masse et des volumes observés pendant la même période. Ensuite, la teneur en brucite près de la surface s'est stabilisée.

Si on compare la quantité de brucite formée à celle de la portlandite consommée, on remarque que l'évolution de la quantité de brucite formée ne se corrèle pas directement à celle de CH consommée. L'hypothèse que la brucite peut également être trouvée mélangée avec le M-S-H pourrait ainsi être confirmée.

La consommation continue de la portlandite pourrait indiquer que la portlandite est lixiviée et impliquée dans la formation de nouvelles phases. Par exemple, la formation d'ettringite et de sel de Friedel à partir d'AFm (Equation III-4), et la précipitation de phases de carbonate de calcium ($Ca\ CO_3$) impliquent aussi la consommation de portlandite (Equation III-5).

$$C_3A + Ca(OH)_2 + 2Cl^- + 10H_2O \rightarrow C_3A.CaCl_2.10H_2O + 2\ OH^- \quad \textbf{III-4}$$

Friedel

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca\ CO_3 + 2H_2O \quad \textbf{III-5}$$

D'après les résultats montrés sur la Figure III-20, plus de $CaCO_3$ a été formé à la surface des spécimens attaqués. Ceci peut être expliqué par la réaction de l'hydroxyde de calcium avec l'eau de mer (Equation III-5).

Du carbonate de calcium a également été trouvé à la surface des échantillons témoins (Ref.). Ceci est expliqué par la concentration en carbonates qui est plus importante dans l'eau de mer 145 mg/L (Guillon and Moranville, 2004) contre moins de 3 mg/L dans l'eau du robinet.

Dans ces échantillons, le carbonate de calcium s'est formé rapidement pendant les 30 premiers jours puis sa teneur a progressivement diminué ou elle s'est stabilisée. Des études antérieures

sur les eaux souterraines ont montré que du carbonate de calcium peut se former. En effet, la formation de carbonate de calcium en surface est une différence majeure entre la physico-chimie de la lixiviation par une eau déminéralisée et d'une eau minéralisée (Gauthier, 2020). Or, en fonction de la composition des solutions (concentration de CO_2 dissous, pH, concentration d'ions Ca), la précipitation de calcite qui se produit lors de la lixiviation peut avoir un impact significatif sur la réactivité du ciment (Matteo et al., 2018). Et ceci pourra expliquer le fait qu'une eau pure est considérée agressive (Kamali et al., 2008). Les ions carbonate réagissent avec les ions calcium libres et précipitent sous forme de carbonate de calcium à la surface de l'échantillon ou dans les pores proches de la surface. La stabilité du carbonate de calcium dépend, entre autres paramètres, de la dureté de l'eau et de sa teneur en hydrocarbonate. Si elle est stable, cette couche riche en carbonate de calcium induit un effet de colmatage des pores atténuant par la suite la lixiviation (Hartwich and Vollpracht, 2017).
Dans les spécimens exposés à l'eau de mer, la teneur en carbonate de calcium près de la surface a continuellement augmenté. Sa teneur était plus élevée à une salinité de 70 g/L, probablement en raison de teneurs plus élevées en carbonate et en calcium dans la solution d'exposition.
Les échantillons témoins et attaqués fabriqués avec du **ciment PM** ont une teneur en carbonate de calcium plus élevée (Figure III-20) mais une augmentation de l'épaisseur équivalente plus faible que celle du ciment Portland ordinaire (Figure III-10). Ces observations peuvent suggérer que les échantillons à base de **ciment résistant PM** auraient pu profiter davantage de l'effet protecteur du $CaCO_3$ à travers le colmatage des pores et la réduction de la diffusion des ions agressifs.

III.2.4 Diffraction aux rayons X

Les résultats des analyses DRX effectuées respectivement à la surface des échantillons de pâte après 6 mois d'exposition sont présentés sur la Figure III-21 et au centre sur la Figure III-22.
Les résultats des analyses DRX effectuées après un an d'exposition sont illustrés sur la Figure III-23 pour la surface et la Figure III-24 pour le centre.
On peut constater que la **brucite**, localisée à $\boldsymbol{2\theta = 37,966°}$, est seulement observée à la surface des échantillons immergés dans l'eau de mer (**Deg.**) (Figure III-21 et Figure III-23). Ceci est en accord avec les résultats obtenus par les analyses ATG-DTG et MEB-EDS. De plus, le pic de la **brucite** n'a pas été observé dans les échantillons témoins (**Ref.**).

De même, Le **sel de Friedel** a été identifié dans les échantillons attaqués au pic **2θ=11.193°** confirmant la réaction des ions chlorures avec C_3A et $Ca(OH)_2$ (Equation III-4). Le **sel de Friedel** peut également être formé à partir de $SO_4 - AFm$ ($3CaO\ Al_2O_3\ CaSO_4\ 14H_2O$).

Dans cette étude, les échantillons de mortier et de pâtes ont été exposés à l'eau de mer à un âge précoce (3 jours), pour reproduire au mieux les conditions réelles de construction, ainsi le ciment n'était pas complètement hydraté au moment de l'exposition à l'environnement marin et par la suite les deux réactions ont pu se produire.

Contrairement à la **brucite**, le **sel de Friedel** a pu être détecté au centre et à la surface des échantillons immergés dans les solutions marines, ce qui pourrait confirmer la diffusion des ions chlorures de la surface au centre des échantillons.

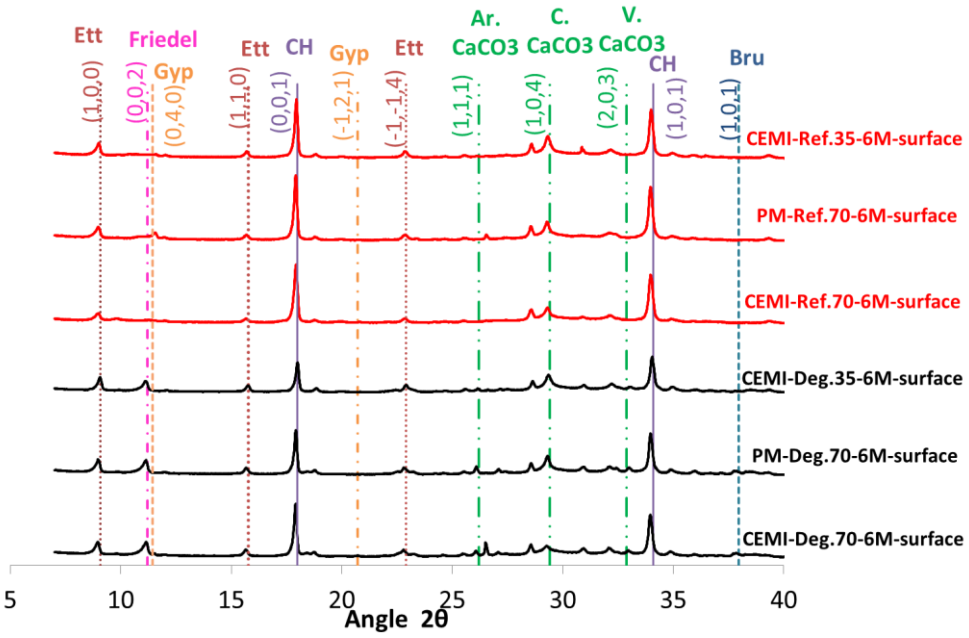


Figure III-21 : Spectres de DRX à l'âge de 6 mois à la surface des échantillons et indices de Miller (h,k,l)

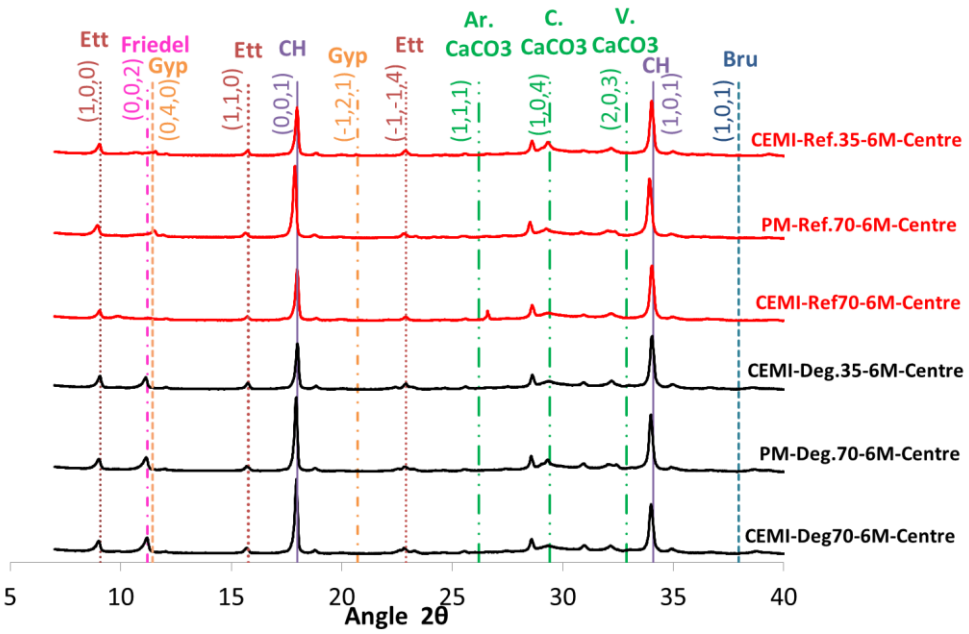


Figure III-22: Spectres de DRX à l'âge de 6 mois au centre des échantillons et indices de Miller (h,k,l)

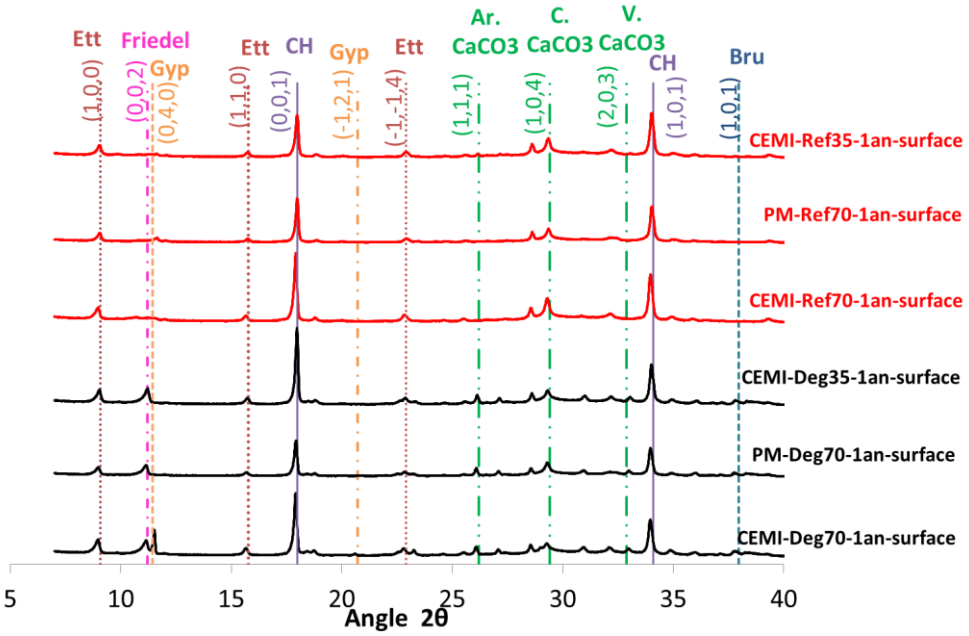


Figure III-23 : Spectres de DRX à l'âge d'un an à la surface des échantillons et indices de Miller (h,k,l)

Le pic du **gypse** attendu à (**2θ=11,438° et 2θ=20.731°**) n'a pas pu être observé. Seuls les échantillons à base de ciment ordinaire CEMI immergés dans une solution marine de salinité

de 70 g/L ont formé du **gypse** à la surface de l'échantillon et à un âge avancé d'immersion (un an) (Figure III-23).

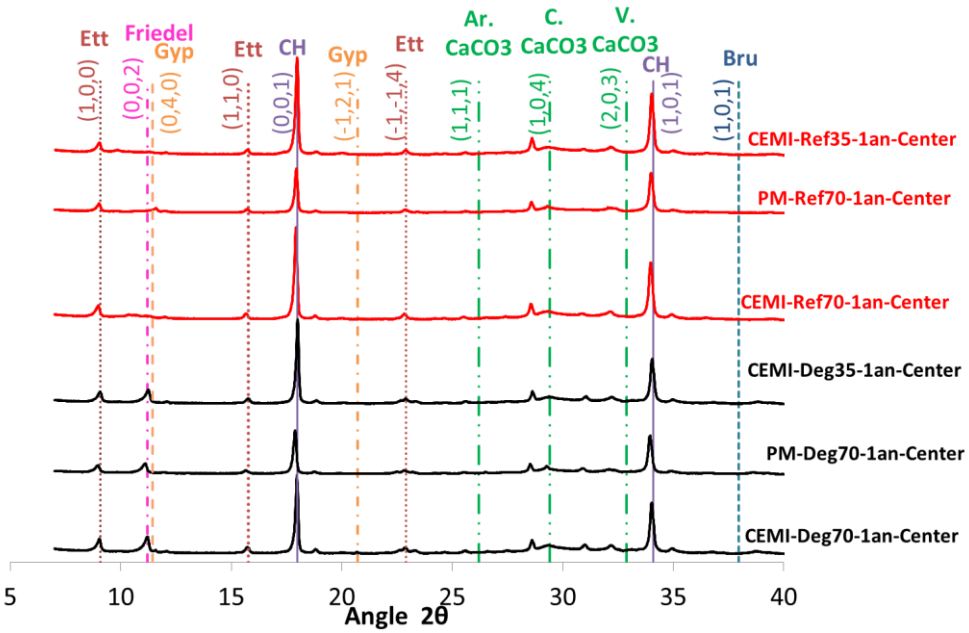


Figure III-24: Spectres de DRX à l'âge d'un an au centre des échantillons et indices de Miller (h,k,l)

Le pic d'**ettringite** est apparu dans les deux séries d'échantillons, sans que ceci n'indique que sa formation soit favorisée dans l'eau de mer. L'attaque par les sulfates induit généralement une expansion par les pressions de cristallisation dues à la formation d'**ettringite**. L'expansion longitudinale est restée très faible pendant les expériences (Figure III-7 et Figure III-8). L'attaque par les sulfates a donc eu moins d'influence que la pénétration des chlorures de l'eau de mer.

On pourra estimer que cette réaction a été retardée par la présence des ions chlorures; ce qui indique que le **gypse** s'est formé seulement à une salinité élevée et à un âge avancé. L'épaisseur de la zone enrichie en sulfate a été rapportée comme étant beaucoup plus faible que la profondeur affectée par la diffusion des chlorures (De Weerdt et al., 2014). La forte concentration en chlorures de l'eau de mer induit la formation de **sel de Friedel** à partir des AFm, qui sont donc moins disponibles pour former de l'**ettringite**. Florea et Brouwers (2012) ont montré qu'à la concentration en chlorures de l'eau de mer, la capacité totale de liaison des chlorures d'une pâte à base de ciment Portland ordinaire (OPC) peut être principalement attribuée au monosulfate ($SO_4 - AFm$) et à l'hydroxy-AFm ($C_3A.Ca(OH)_2.12H_2O$) (Florea

and Brouwers, 2012). La formation d'**ettringite** dans un système riche en chlorures aurait une tendance réduite à générer une expansion. Cependant une formation et une expansion significatives d'**ettringite** ont été rapportées dans une exposition à l'eau de mer (Santhanam et al., 2006); ce qui n'était pas le cas dans la présente étude. Dans l'étude citée, les mesures d'expansion ont été effectuées sur des spécimens prismatiques minces, avec une épaisseur de 4 mm pour la détermination de la teneur en **ettringite** et de 6 mm pour les mesures de longueur (Santhanam et al., 2006). Ainsi, les spécimens pourraient être plus affectés par la profondeur de pénétration du sulfate que dans la présente étude (où les échantillons cylindriques pleins ont un diamètre de 70mm et les creux ont une épaisseur de 20mm). De plus, les teneurs en C_3A et C_3S du ciment étaient plus élevées; ce qui a favorisé la formation d'**ettringite**.

L'**aragonite** et la **vatérite** se sont formées à la surface des échantillons exposés, confirmant la plus grande quantité de $CaCO_3$ observée dans l'analyse ATG à la surface des échantillons exposés à l'eau de mer (Figure III-20). L'**aragonite** et la **vatérite** ont été associées à la carbonatation de C-S-H (Slegers and Rouxhet, 1976). Le pic d'**aragonite** se distingue plus facilement à 70 g/L de salinité dès six mois d'exposition. A 35 g/L, ce pic se distingue à la surface des échantillons après un an d'exposition (Figure III-23). L'eau de mer favoriserait la formation d'**aragonite** parmi les polymorphes possibles du carbonate de calcium (De Weerdt and Justnes, 2015).

La **calcite** a été observée dans les échantillons témoins et exposés. Le pic de la **calcite** était plus net dans le ciment PM que dans le ciment ordinaire. Cela semble cohérent avec les résultats de l'ATG (Figure III-20). De même, la calcite était identifiée visuellement dans les observations au MEB (Figure III-12). La carbonatation a effectivement eu lieu dans la partie la plus externe des matériaux à base de ciment exposés à l'eau de mer : De Weerdt et al. (2016) ont observé la présence de carbonate de calcium dans la section 0-1mm d'échantillons de béton exposés à l'eau de mer pendant seize ans (De Weerdt et al., 2016).

Les résultats des analyses DRX effectuées au centre des échantillons après six mois (Figure III-22) et un an (Figure III-24) d'exposition montrent la présence du **sel de Friedel** au centre. Le **sel de Friedel** a été observé au centre des échantillons exposés confirmant la diffusion des ions chlorure à l'intérieur de l'échantillon.

La **vatérite** et l'**aragonite** n'ont pas été observées au centre des échantillons exposés confirmant que le carbonate de calcium précipite à la surface de l'échantillon. De même, la **brucite** n'a pas été détectée au centre des échantillons confirmant que la couche de **brucite**

s'est formée à la surface. Ces conclusions sont en accord avec les résultats de travaux de recherche antérieurs (De Weerdt et al., 2014).

III.2.5 Identification des phases en fonction de la profondeur de l'échantillon

Les observations au MEB couplées à une analyse EDS de l'image permettent d'estimer la répartition des phases le long du rayon du spécimen observé (Figure II-9).

Les graphiques des figures (Figure III-25,Figure III-26 et Figure III-27) montrent les variations, en fonction du temps, des concentrations en chlorures de la surface (Profondeur =0) vers le centre des échantillons de pâte à base de ciment CEMI (ordinaire) et PM (résistant) immergés dans l'eau de robinet, eau de mer avec S=35g/L et eau de mer avec S=70 g/L. Ces résultats sont des rapport atomiques issues d'une analyse EDS réalisé en chaque point x du rayon. Le point d'analyse est en effet un petit volume qui permet de tenir en compte de l'hétérogénéité du volume.

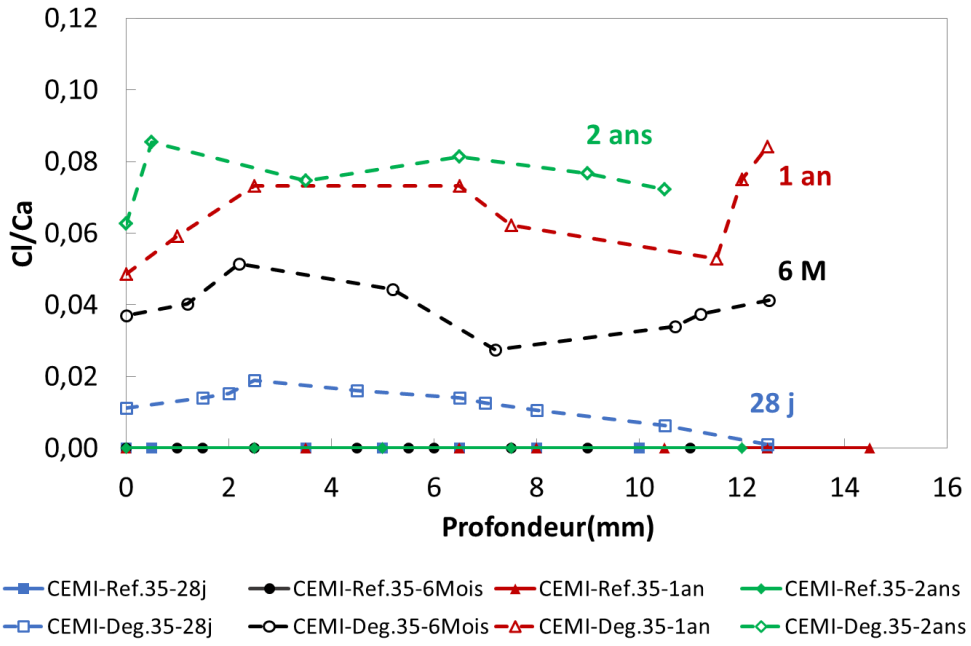


Figure III-25 : Profils de concentration de chlorure (Cl) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M), un an et 2ans pour CEMI et S=35g/L.

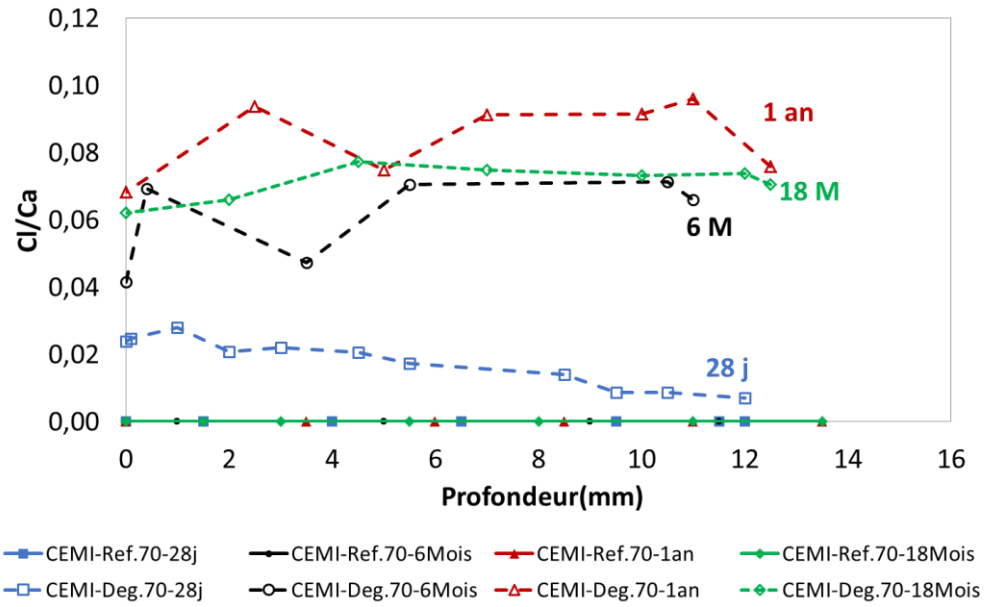


Figure III-26: Profils de concentration de chlorure (Cl) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M), un an et 18 mois (18M) pour CEMI et S=70g/L.

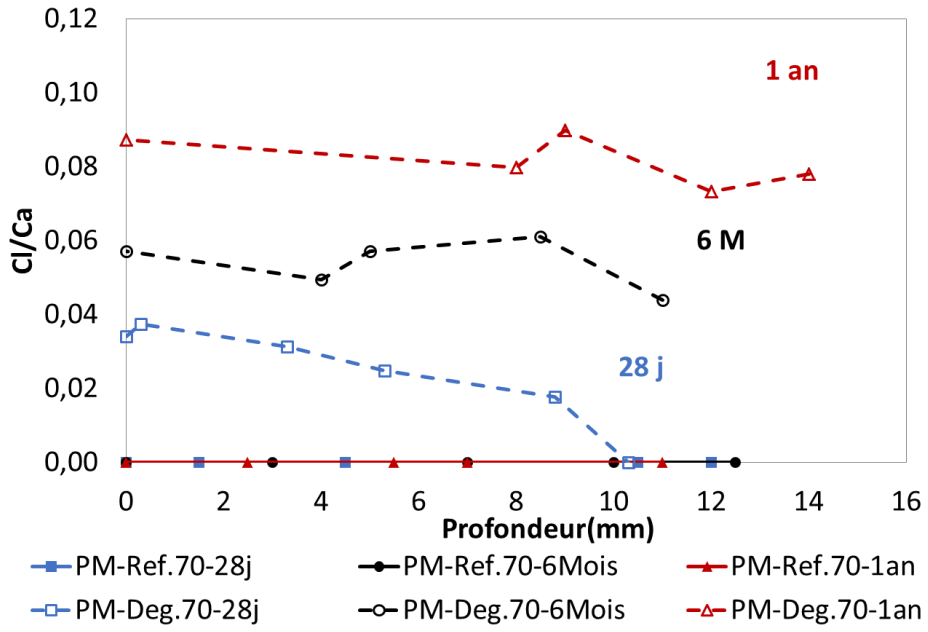


Figure III-27: Profils de concentration de chlorure (Cl) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M), un an pour PM et S=70g/L.

La pénétration des ions chlorures dans les échantillons de pâte a été relativement rapide. Après **28 jours**, les courbes de la teneur en chlorures en fonction de la profondeur ressemblaient à un profil de diffusion. La teneur en chlorure a augmenté de manière significative et après **6**

mois, le profil était presque homogène avec une légère diminution près de la surface, probablement due à la lixiviation et à un pH plus faible dans cette zone. Ces résultats pourraient expliquer pourquoi le sel de Friedel a pu être clairement distingué dans les analyses DRX au centre des spécimens (Figure III-22 et Figure III-24). Le profil des chlorures identifié pour CEMI-S=70 g/L à **18 mois** est légèrement inférieur à celui mesuré à l'âge d'**un an** (Figure III-26).

Les graphiques des Figures (Figure III-28, Figure III-29 et Figure III-30) montrent les variations, en fonction du temps, des concentrations en soufre de la surface vers le centre des échantillons de pâte à base de CEMI (ordinaire) et PM (résistant) immergés dans l'eau de robinet, eau de mer avec S=35g/L et eau de mer avec S=70 g/L.

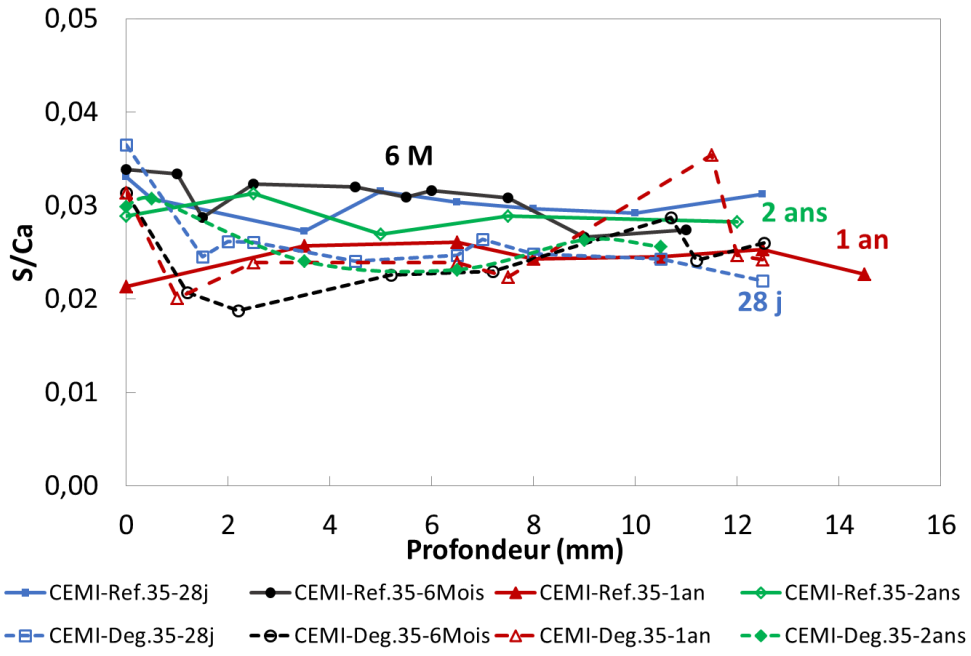


Figure III-28: Profils de concentration en soufre (S) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M), un an et 2ans pour CEMI et S=35g/L.

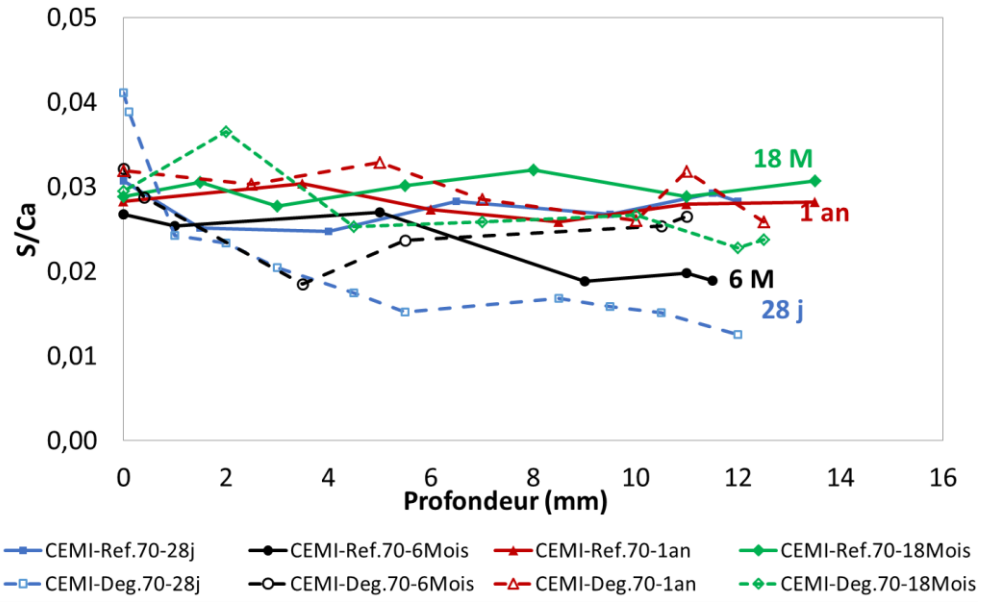


Figure III-29 Profils de concentration en soufre (S) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M), un an et 18 mois (18M) pour CEMI et S=70g/L.

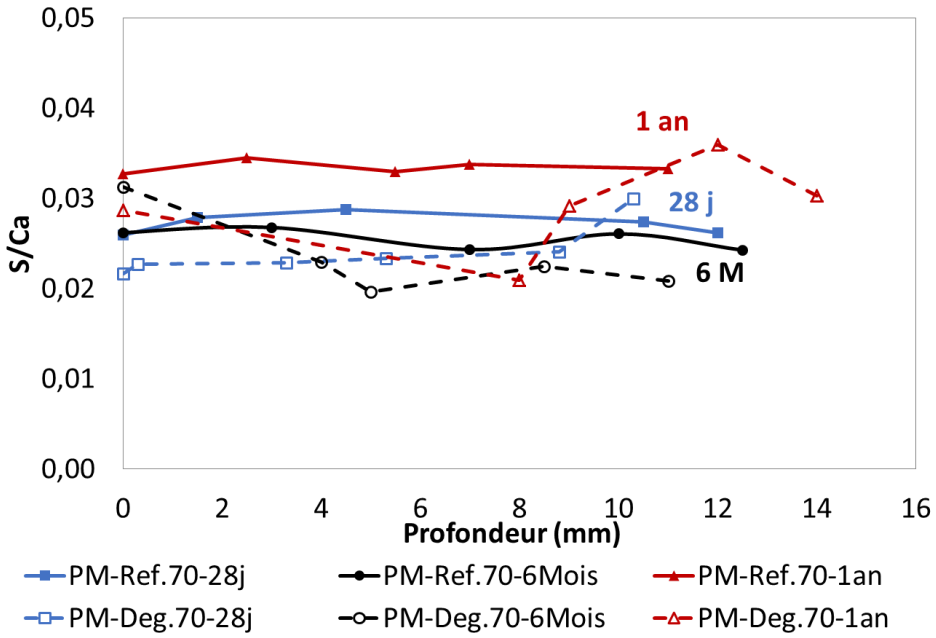


Figure III-30 Profils de concentration en soufre (S) déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours (28j), 6 mois (6M) et un an pour PM et S=70g/L.

La teneur en sulfate était plus faible et son évolution très différente de celle des chlorures. Elle a légèrement augmenté dans les premiers millimètres, mais cette teneur est restée proche de la teneur initiale en sulfate de la pâte de ciment, et aucune augmentation significative n'a pu être observée après **un an** et même **deux ans** dans le cas de CEMI ordinaire et S=35g/L. Ces

résultats confirment ceux obtenus avec l'analyse DRX indiquant l'absence de formation importante d'ettringite ou de gypse, même près de la surface (Figure III-21 et Figure III-23). Ces profils pourraient également expliquer pourquoi aucune expansion significative ne s'est produite au cours de l'expérience (Figure III-7 et Figure III-8), étant donné que les phases riches en sulfate et surtout l'ettringite sont associées à une expansion macroscopique dans les matériaux à base de ciment exposés à l'attaque des sulfates et de l'eau de mer.

Le choix de présenter les résultats en fonction de Ca a été réalisé car la lixiviation était trop faible, et ceci est confirmé par le rapport Ca/Si qui reste stable tout le long du rayon de l'échantillon (Figure III-31).

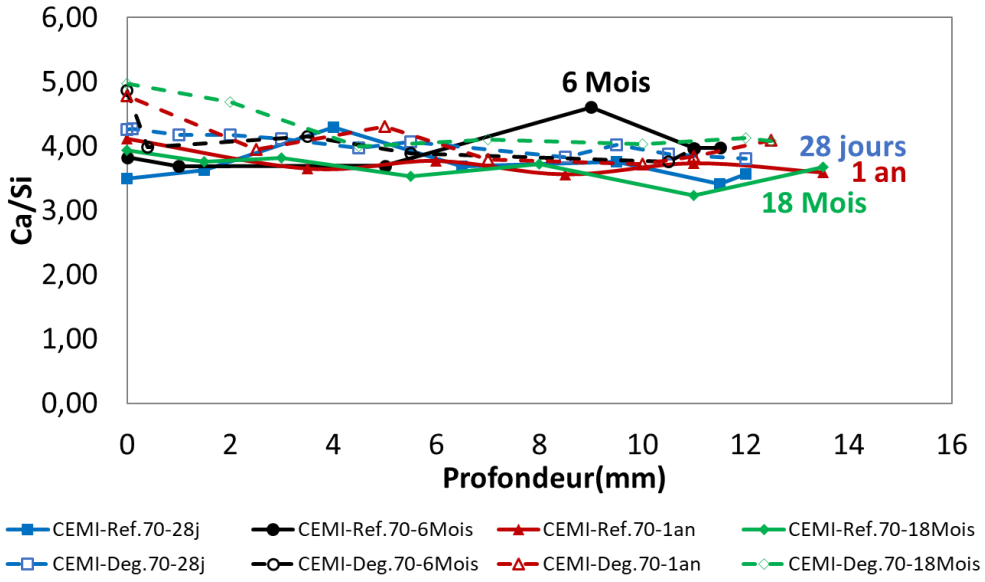


Figure III-31 : Rapport atomique Ca/Si déduits des analyses MEB-EDS (à l'âge de 28 jours, 6 mois, 18 mois et un an pour CEMI et S=70g/L.

III.2.6 Reconstitution 3D de la microstructure à l'aide du micro-tomographe

Les images par micro-tomographie reconstruites à l'âge d'un an sont présentés dans cette partie pour les échantillons de référence (Ref.) et ceux immergés dans les solutions marines (Deg.) à S=35 g/L et S=70 g/L.

La Figure III-32 présente les images (vues 2D et 3D) pour les pâtes de ciment à base de CEMI immergées dans l'eau du robinet (Ref.) et ceux immergés dans la solution marine avec une salinité de 35 g/L (Deg.) à l'âge d'un an.

La Figure III-33 montre les images (vues 2D et 3D) pour les pâtes de ciment à base de CEMI immergées dans l'eau de robinet (Ref.) et ceux immergés dans la solution marine avec une salinité de 70 g/L (Deg.) à l'âge d'un an

La Figure III-34 illustre les images (vues 2D et 3D) pour les pâtes de ciment à base de ciment résistant PM immergées dans l'eau de robinet (Ref.) et ceux immerges dans la solution marine avec une salinité de 70 g/L (Deg.) à l'âge d'un an.

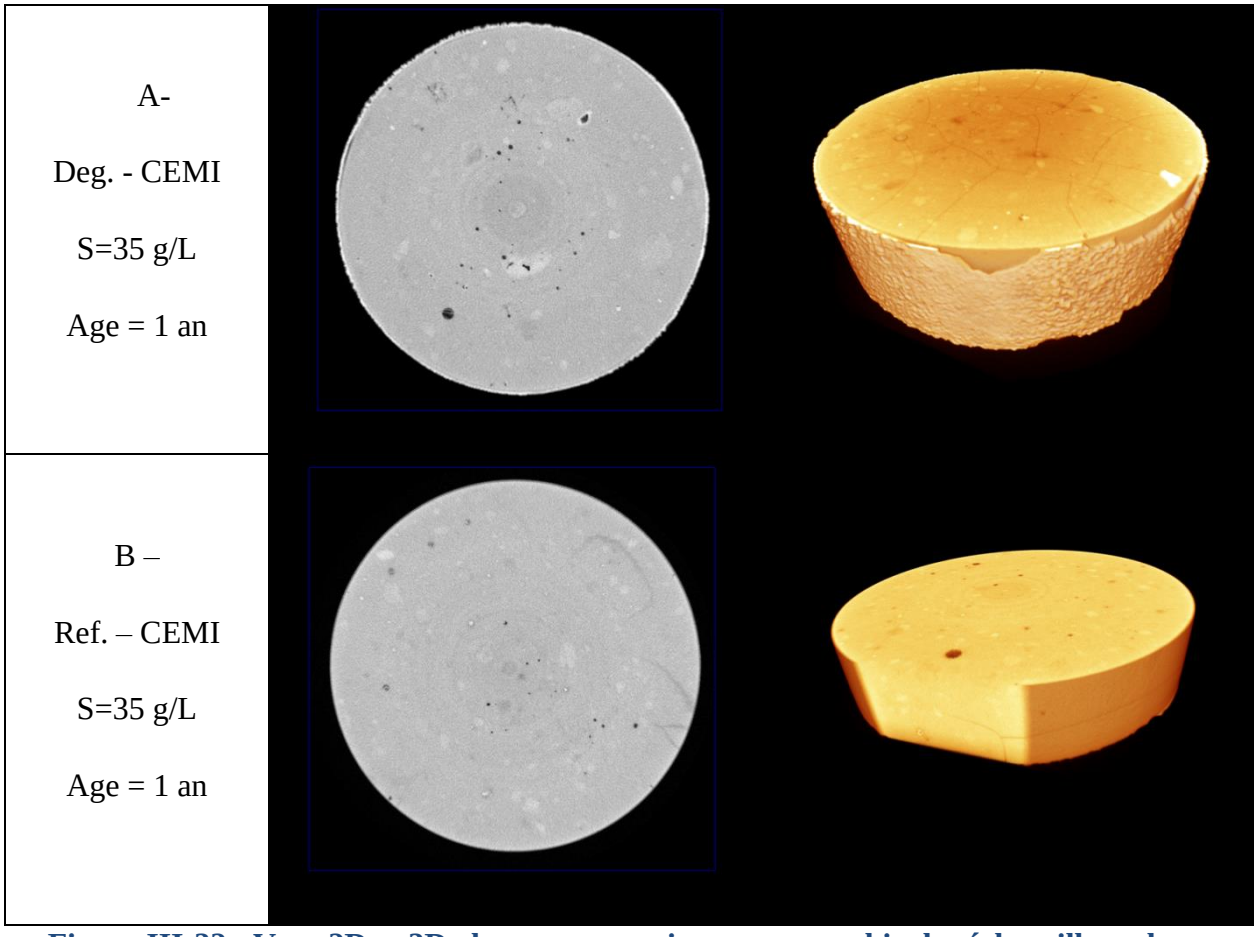


Figure III-32 : Vues 2D et 3D obtenues par micro-tomographie des échantillons de référence et dégradés CEMI-35 à l'âge d'un an

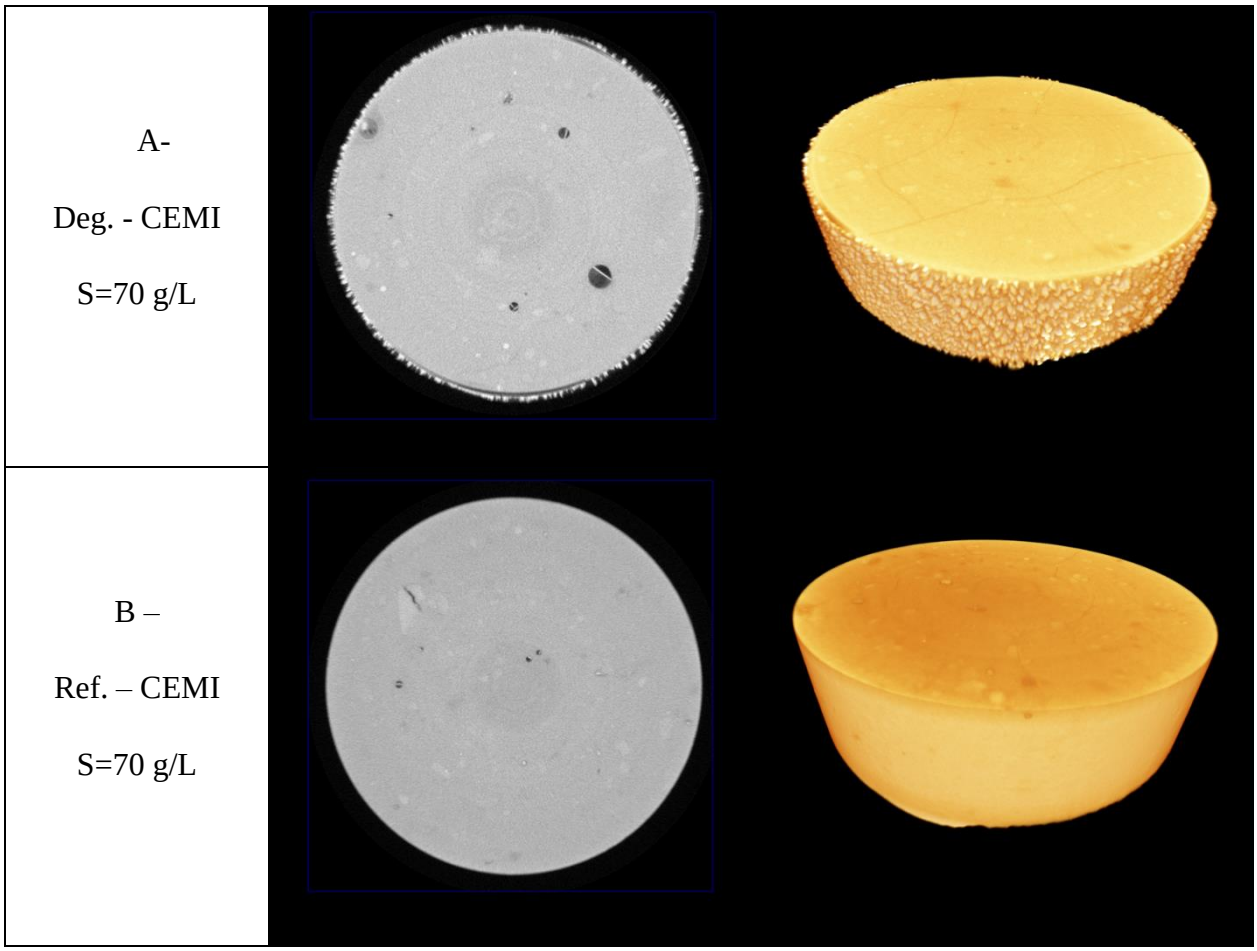
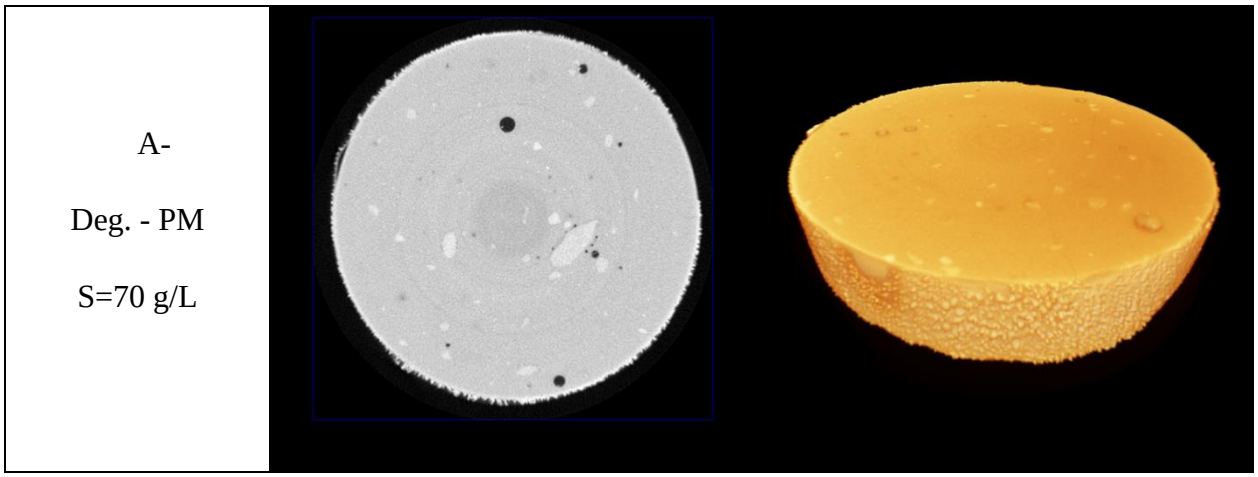


Figure III-33 : Vues 2D et 3D obtenues par micro-tomographie des échantillons de référence et dégradés CEMI-70 à l'âge d'un an



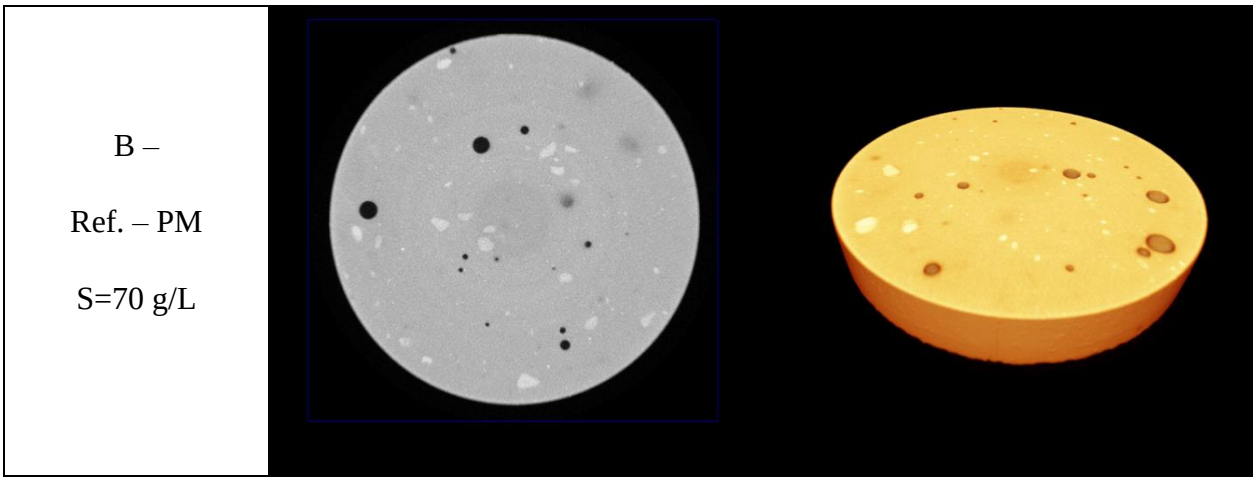


Figure III-34: Vues 2D et 3D obtenues par micro-tomographie des échantillons de référence et dégradés PM-70 à l'âge d'un an

Les images par micro tomographie confirment les différents comportements face à l'attaque de l'eau de mer externe révélés par les autres mesures.

On remarque d'après ces images, qu'une couche est déposée sur les échantillons immergés dans les solutions marines. Cette couche est la plus remarquable avec du ciment ordinaire CEMI immergé dans une solution marine de 70 g/L de salinité (Figure III-33). Ceci est en accord avec les résultats montrant l'évolution de l'épaisseur de matériau gagné lors de l'attaque (Figure III-9 et Figure III-10). Cette couche n'a pas été observée dans le cas des échantillons (Ref.) immergés dans l'eau du robinet.

Lors de l'attaque sulfatique externe, les échantillons dégradés présentent des pertes de matière en surface (Boudache et al., 2021). Si on compare ces résultats à ceux observés lors d'une attaque sulfatique externe (Boudache, 2019; Boudache et al., 2021), on peut conclure que lors de l'attaque par l'eau de mer une couche protectrice se dépose à la surface de l'échantillon et limite l'endommagement dans cette zone. De plus la présence des ions chlorures dans la solution et leur combinaison préférentielle avec les produits d'hydratation atténue l'attaque sulfatique. Ainsi, au niveau macroscopique, une perte de matière est observée dans le cas de l'attaque sulfatique (Boudache et al., 2021) alors que dans la présente étude c'est un gain de matière qui a été relevé.

Dans ces images 3D on observe la présence de quelques fissures seulement dans le cas des échantillons immergés à base de ciment CEMI conçu pour les travaux ordinaires dans l'eau de mer (Deg.). Le ciment résistant PM ne montre pas de fissuration même après un an d'exposition à une solution marine de salinité 70 g/L. La résolution de ce type d'observation correspond à un millième de celle de l'échantillon, ceci ne permet pas de détecter

l'endommagement microscopique mais confirme qu'il n'y a pas un endommagement macroscopique.

III.3 EVALUATION MECANIQUE

A différentes échéances (1, 2, 7, 28, et 145 jours), (Figure II-4), les modules d'Young (obtenues par méthodes dynamique et statique) et la résistance en compression ont été évalués. Trois échantillons de chaque solution ont été testés et la moyenne est présentée dans cette partie.

Tout d'abord, le module d'Young ''dynamique'' est déterminé sur les trois échantillons en utilisant la méthode dynamique non destructive basée sur les fréquences propres (*Grindosonic*). Puis, la résistance en compression est évaluée sur un des trois échantillons exposés à la même solution pendant la même durée. En utilisant cette résistance le module d'Young ''statique'' est évalué sur les deux échantillons restants avant de les tester en compression (essai destructive). Enfin, la résistance en compression est déterminée.

Ainsi, une relation peut être déterminée entre le module d'Young dynamique et statique comme montré dans la Figure III-35 pour les différents types de ciments et salinités étudiés. Alors trois cas se présentent pour l'évolution du module dynamique en fonction de celui statique

- Pour les mortiers coulés avec un ciment ordinaire (CEMI) et immergés dans une solution de 35 g/L et de robinet est présenté dans la Figure III-35-a,
- Pour des mortiers coulés avec un ciment ordinaire (CEMI) et immergés dans une solution de 70 g/L et de robinet est présenté dans la Figure III-35-b,
- Pour des mortiers coulés avec un ciment résistant (PM) et immergés dans une solution de 70g/L et de robinet est présenté dans la Figure III-35-c.

Le but de cette relation est de suivre l'évolution du module d'Young statique tout au long de la durée d'exposition en se basant sur un essai non-destructif (*Grindosonic*).

Cette évolution est suivie sur les échantillons pleins utilisé dans le suivi de l'élongation (se référer à la section II.2.2.2), et est représentée dans la Figure III-36 avec la variation de la résistance en compression des différents mortiers.

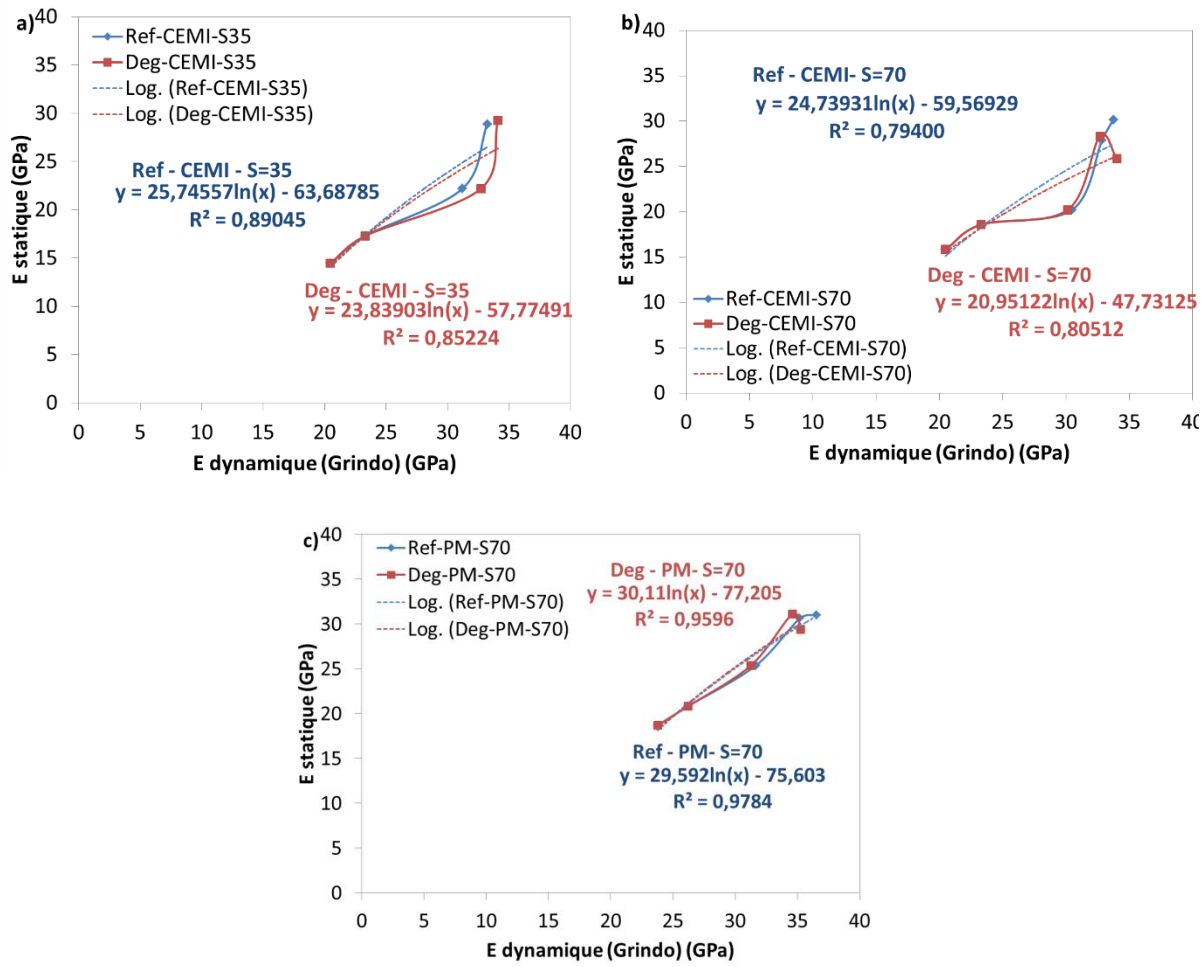


Figure III-35: Evolution du module d'Young : méthodes dynamique et statique pour les échantillons témoins et attaqués (a) CEMI, S=35g/L, (b)CEMI, S=70g/L et (c) PM, S=70g/L

On remarque que dans tous les cas le module dynamique est supérieur au module statique et qu'une relation logarithmique entre ces deux modules est évidente ($R^2 \geq 0{,}80$).

Pour une salinité de 70g/L, une chute dans le module d'Young a été observé à 145 jours (Figure III-35-b et Figure III-35-c) mais ceci n'est pas détecté pour une solution d'exposition de salinité 35g/L (Figure III-35-a).

La résistance à la compression présentée dans la Figure III-36 montre que la résistance des spécimens attaqués (**Deg.**) est restée égale ou légèrement inférieure à celle des spécimens témoins (**Ref.**), même si des évolutions significatives ont pu être observées aux niveaux microscopique et macroscopique comme présenté dans les sections précédentes. Les évolutions chimiques ont été principalement observées au cours des premières semaines, puis les paramètres surveillés sont restés stables (sauf la pénétration des ions chlorure), indiquant l'effet de dépôt de la brucite et de la couche riche en carbonate de calcium qui semble avoir

atténué la dégradation macroscopique ultérieure des spécimens. La lixiviation semble se développer de manière continue, comme l'indiquent la Figure III-19 et la Figure III-20, ce qui pourrait affecter la résistance à long terme. Les éprouvettes de référence fabriquées avec du ciment résistant PM ou ordinaire (CEMI) ont enregistré un module d'Young inférieur à ceux exposés à l'environnement marin. Les éprouvettes témoins à base de ciment résistant PM ont enregistré le module d'Young le plus élevé.

Pour le module d'Young un ordre pourrait être établi qui ferait apparaître l'effet du ciment et l'exposition : PM-Ref.70> PM-Deg.70 > CEMI-Ref.35 ≈ CEMI-Ref.70 > CEMI-Deg.35> CEMI-Deg.70.

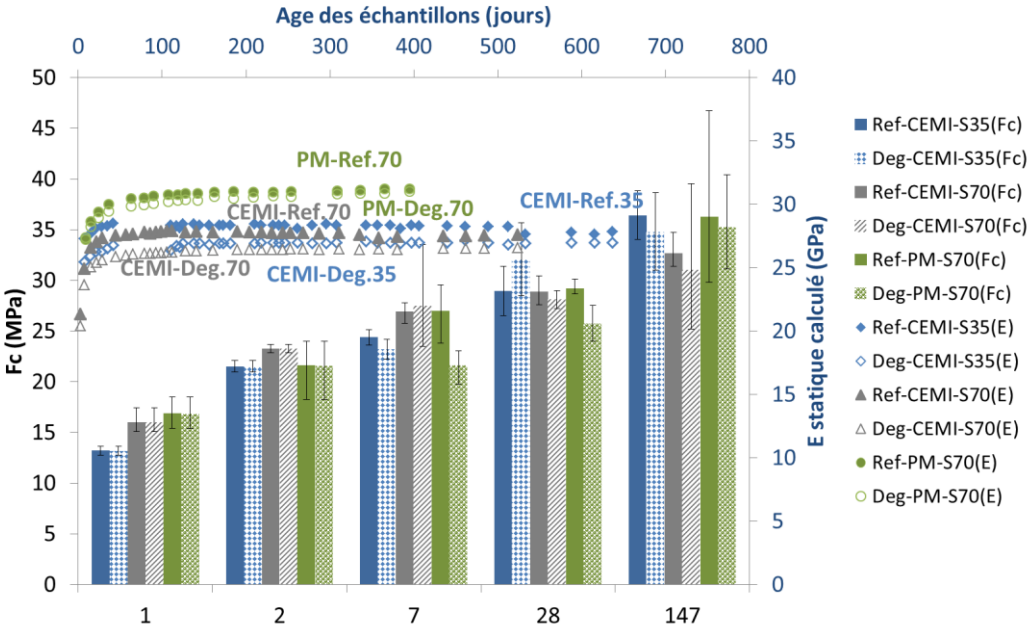


Figure III-36 : Variation du module d'Young statique (E) et de la résistance en compression (Fc) des différents mortiers, à base de CEMI et PM, immergés dans l'eau du robinet (Ref.), l'eau de mer avec une salinité 35 g/L (Deg.35) , et eau de mer avec une salinité 70 g/L (Deg.70)

La résistance à la compression des mortiers exposés à l'eau de mer a montré une augmentation continue; ce qui n'a pas été observé dans plusieurs études précédentes sur les matériaux à base de ciment Portland. Santhanam et al. (2006) ont en fait observé une diminution relative significative de la résistance des échantillons de mortier en 32 semaines. Comme mentionné précédemment, leur teneur en C_3A et leur indice de Sadran étaient plus élevés et la taille des échantillons était plus faible, ce qui aurait pu accélérer leur détérioration. Li et al. (2017) ont exposé des échantillons à de l'eau de mer artificielle de 28 jours à 180 jours (Li et al., 2017).

La résistance des échantillons à base de ciment Portland ordinaire CEMI (Ordinary Portland Cement – *OPC*) a augmenté jusqu'à 90 jours puis a diminué. Les *OPC* utilisés avaient une teneur en C_3A relativement élevée de 10% (contre 7,7% dans notre cas pour CEMI). Ghassemi et Toufigh (2020) ont également rapporté une augmentation de la résistance à la compression jusqu'à 6 mois puis une diminution mais la composition chimique de l'OPC utilisé n'était pas indiquée (Ghassemi and Toufigh, 2020). Yigiter et al. (2007) ont également observé une diminution de la résistance, leur *OPC* avait une teneur en C_3A (8,9%) et un indice de Sadran élevés (25,5) (Yiğiter et al., 2007) (contre 7,7% de C_3A et un indice de Sadran de 23,9 dans notre cas pour CEMI). Cela confirmerait l'influence de la teneur en C_3A et de l'indice de Sadran sur les propriétés mécaniques des matériaux à base de ciment Portland exposés à l'eau de mer.

Une autre différence entre la présente étude et les précédentes est le temps d'exposition. Les mortiers étudiés ont été exposés à l'eau de mer à un âge précoce de 3 jours, donc un couplage entre l'hydratation du ciment et l'attaque de l'eau de mer pourrait exister. Alors il est intéressant d'analyser quelques études où l'eau de mer a été utilisée comme eau de gâchage.

Wang et al. (2018) ont signalé l'amélioration de l'hydratation du ciment Portland ordinaire avec un mélange d'eau de mer (Wang et al., 2018). Les pâtes de ciment préparées avec de l'eau de mer ont atteint une résistance nettement plus élevée. Elles ont montré une formation significative de sel de Friedel, et de carbonate de calcium. La teneur en C_3A et l'indice de Sadran du ciment utilisé étaient respectivement de 7,2% et 25,2 (ces valeurs sont inférieures au CEMI utilisé dans notre étude). Guo et al. (2020) ont observé que la résistance des bétons d'eau de mer et de sable marin diminuait avec l'augmentation de la concentration totale en ions dans l'eau de gâchage (Guo et al., 2020). L'hydratation a été accélérée au jeune âge mais une microstructure plus poreuse s'est formée. Cependant, la résistance à la compression et le module d'élasticité ont continué à augmenter avec le temps et les matériaux étudiés avaient le même comportement mécanique global. He et Zhou (2021) ont combiné l'attaque interne du sel marin par le mélange des matériaux et l'immersion dans une solution dont la salinité est huit fois supérieure à celle de l'eau de mer (He and Zhou, 2021). Dans la zone immergée, le module élastique a augmenté puis diminué, et la dégradation a été attribuée à l'expansion associée par la formation d'ettringite et de gypse pour l'attaque externe de l'eau de mer. Le sel de Friedel et l'ettringite se sont avérés être des phases stables à des concentrations élevées de chlorure (Balonis et al., 2010; Li et al., 2020). Cette étude a également montré une hydratation accélérée avec le mélange d'eau de mer, la stabilité de la portlandite, et une teneur en C-S-H plus faible.

III.4 BILAN

L'approche expérimentale présentée dans cette partie du chapitre est fondée sur une caractérisation complète de matériaux cimentaires exposés à une solution d'eau de mer en combinant tous les ions constituant l'eau de mer naturelle. L'effet de la salinité de l'eau de mer, du type de ciment et de la géométrie des échantillons sur la dégradation du mortier a été identifié.

Les évolutions macroscopiques les plus faibles ont été enregistrées dans le cas des cylindres pleins avec du ciment résistant à l'eau de mer (PM) selon l'indice de Sadran. Les cylindres creux se sont caractérisés par le gain de masse et de volume le plus élevé et donc la plus grande quantité de produits formés suite à l'exposition à l'eau de mer. Les variations de masse, volume et l'épaisseur de matière déposée étant positives, ceci implique un gain de matériau dû à l'attaque de l'eau de mer, dans tous les cas. Cette matière déposée a été identifiée par les méthodes de caractérisation microscopiques (microtomographie, MEB/EDS, DRX, et ATG/DTG). L'effet protecteur des couches de brucite et de carbonate de calcium surfacique a pu être détecté. Leur évolution linéaire en fonction de la racine carrée du temps suit la loi de Fick. L'attaque sulfatique dans l'eau de mer n'a pas été prédominante, avec une expansion et une formation d'ettringite mineures, et l'effet de blocage des pores de la brucite et du carbonate de calcium près de la surface pourrait avoir ralenti la diffusion ionique dans la matrice cimentaire. De même, ceci pourra être attribué à la présence des ions chlorures qui atténuent les attaques sulfatiques (Santhanam et al., 2006).

Finalement, les propriétés mécaniques des échantillons attaqués sont restées égales ou légèrement inférieures aux propriétés des échantillons de référence, même si des changements microstructuraux significatifs et une pénétration rapide des ions chlorure ont été observés au niveau microscopique. Ceci nous pousse alors à s'interroger sur l'effet de chaque ion sur le comportement mécanique global de la structure.

CHAPITRE III. PARTIE B – ANALYSE MICROMECANIQUE DE LA DEGRADATION DE LA PATE DE CIMENT

Le comportement mécanique global de la structure est influencé par les phases chimiquement modifiées lors de l'attaque de l'eau de mer. La compétition entre les effets positifs (protecteurs) et négatifs (dissolution, expansion) de l'eau de mer rend le suivi microscopique difficile et l'analyse de l'effet découplé de chaque ion sur l'évolution des propriétés mécaniques délicat expérimentalement.

Afin de remédier à ce défi, un modèle chemo-mécanique a été proposé afin de pouvoir comprendre l'effet de chaque ion, présent dans l'eau de mer, sur les propriétés mécaniques des structures offshores. Par conséquent, dans la deuxième partie du chapitre, les lois de comportement microscopique à l'échelle des hydrates seront présentées et étudiées pour les structures offshores.

La simulation mécanique effectuée au niveau de la matrice cimentaire permet de suivre les micromécanismes en temps réel et apporte des informations complémentaires à l'expérience. Ainsi, la résistance en compression et en traction, le module d'Young et le coefficient de Poisson sont évalués en fonction de l'âge de la matrice cimentaire hétérogène pour les microstructures modifiées chimiquement par l'attaque du milieu marin et pour la microstructure intacte.

III.5 CHOIX DU VOLUME ELEMENTAIRE REPRESENTATIF (VER)

Dans les études micromécaniques, il est recommandé d'utiliser un volume élémentaire représentatif (VER) égal à trois à cinq fois le plus grand diamètre de l'inclusion (Grondin et al., 2007). Dans le cas d'une représentation explicite d'une microstructure de pâte de ciment, cette condition est difficile à respecter car il n'y a pas d'inclusions au sens de la définition de la micromécanique. En effet, pour être représentatif, le VER doit respecter la fraction volumique de chaque composant. Ceci peut être obtenu lorsque ces fractions volumiques sont connues. Dans la présente étude, l'hydratation du ciment ne peut être vérifiée qu'en comparant le degré d'hydratation avec les expériences mais les fractions volumiques locales ne peuvent être comparées. C'est pourquoi cette méthode du choix du VER ne peut pas être utilisée. Ainsi, pour vérifier la représentativité du volume considéré, plusieurs tailles de VER ont été testées (40µm, 80 µm, 100µm and 200µm) et les phases formées en volume 3D volume ont été comparées à la moyenne des phases formées dans de multiples sections 2D (une section a été analysée chaque 10 µm en profondeur). La Figure III-37 montre une comparaison entre les calculs des fractions volumique 3D et 2D pour les principaux éléments de l'hydratation : CSH, le CH, C_3A et la porosité pour un VER =100 μm^3. Les résultats prouvent que 100 μm^3 est un bon compromis entre la représentativité des résultats et le temps de calcul.

Il faut noter que le VER 100 μm^3 a été utilisé dans de nombreuses études comme valeur par défaut pour les modèles d'hydratation et comme taille caractéristique des pâtes de ciment dans les simulations mécaniques (Bernard and Kamali-Bernard, 2010; Ouyang et al., 2017; Zhang et al., 2016).

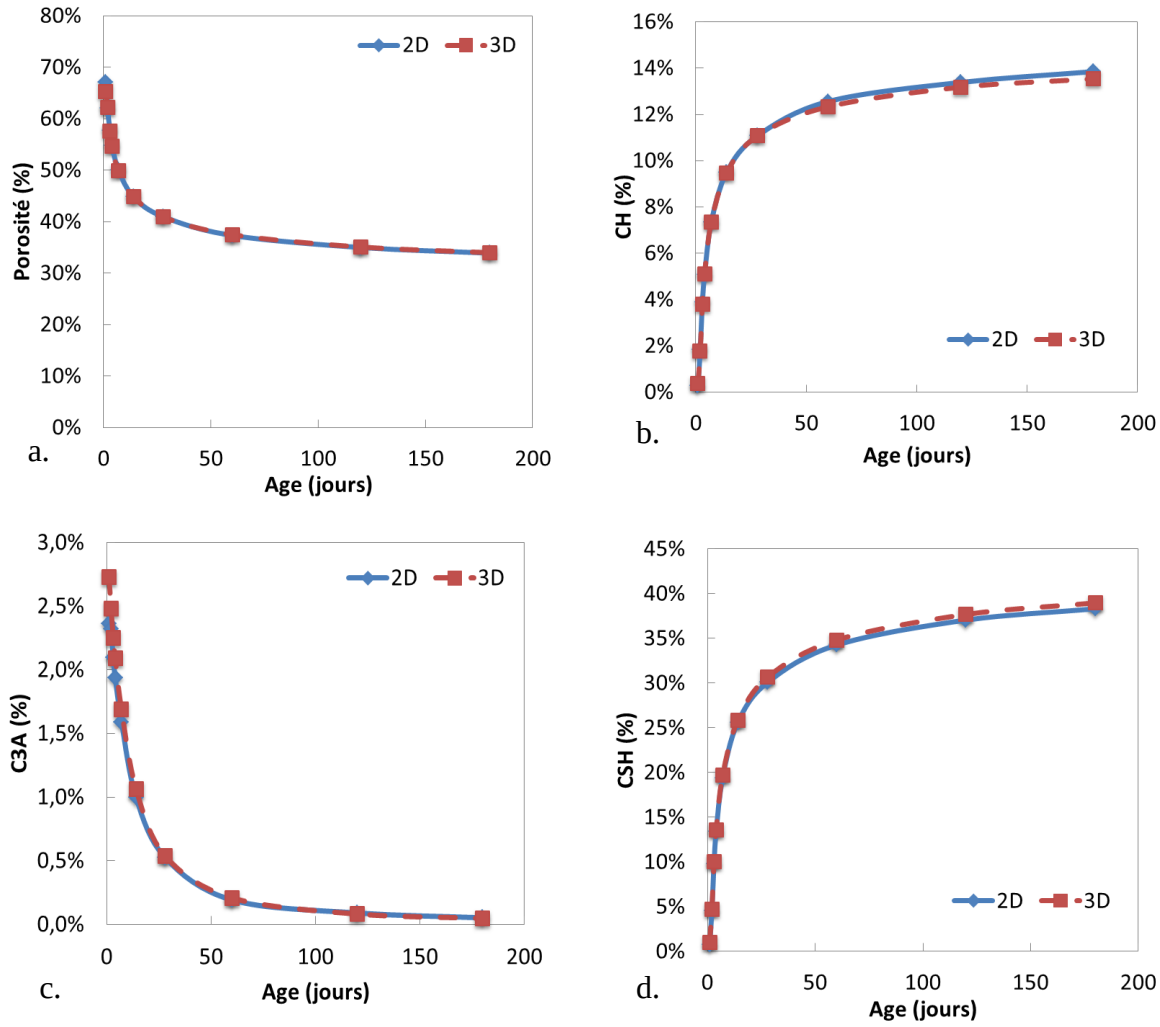


Figure III-37: Comparaison des fractions volumiques en 2D et 3D pour les phases a. Porosité, b. CH , c. C_3A et d. CSH

III.6 GENERATION DES MICROSTRUCTURES MODIFIEES CHIMIQUEMENT

En considérant les réactions chimiques avec les ions présents dans l'eau de mer (se référer à la section II.3.2), et en considérant des remplacements complets des phases (se référer au Tableau II-3), la pâte de ciment Portland ordinaire CEMI 52,5N est modélisée dans CemPP. Les données d'entrée du modèle hydratation-attaque eau de mer sont résumées dans le Tableau II-4 et la fiche technique du ciment est présentée dans l'annexe B.

La Figure III-38 montre les sections 2D générées à l'âge de 28 jours c.à.d. après 25 jours d'immersion dans l'eau de mer des différentes couches modélisées.

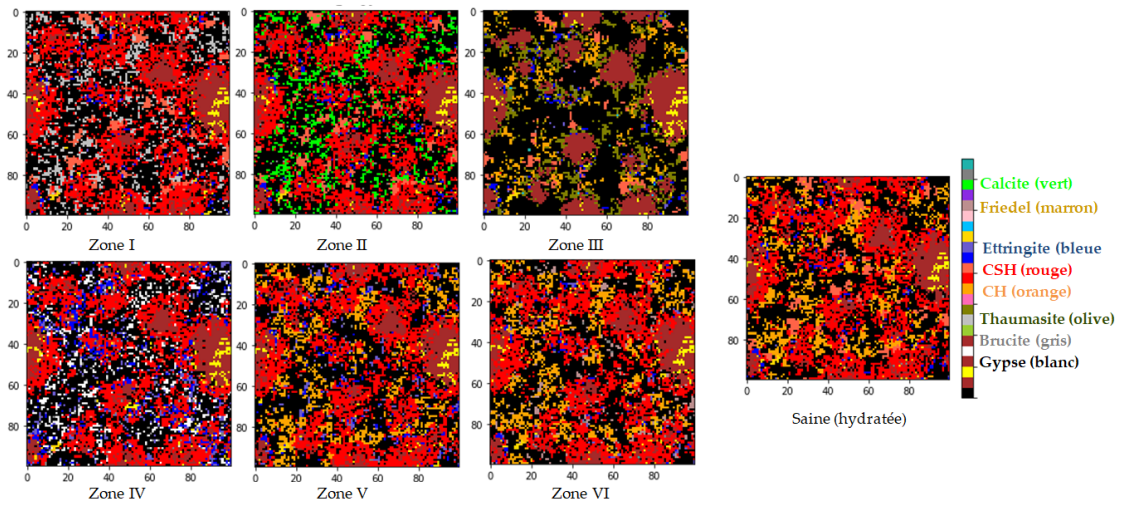


Figure III-38 : Résultats de sortie du modèle chimique : Sections 2D de chaque couche extraites des microstructures 3D générées à partir du CemPP à l'âge de 28 jours.

La variation de couleur entre les couches modifiées chimiquement (zones I à VI) et la couche saine met en évidence les changements de phase au sein de la microstructure et ainsi représente les attaques de l'eau de mer :

- Couche I : Couche riche en brucite (couleur **grise**)
- Couche II : Couche riche en calcite (couleur **verte**)
- Couche III : Couche riche en thaumasite (couleur **olive**)
- Couche IV : Couche riche en gypse (couleur blanche)
- Couche V : Couche riche en ettringite (couleur **bleue**)
- Couche VI : Couche riche en sel de Friedel (couleur **marron**)

III.7 DETERMINATION DES PROPRIETES MECANIQUES

La détermination des propriétés mécaniques correspond aux échéances suivantes : 1, 2, 3, 4, 7, 14, 28, 60, 120 et 180 jours. A un instant de calcul t_i, une microstructure est générée du code ‘’Hydratation – Attaque eau de mer‘’. Puis cette microstructure est prise comme une donnée d'entrée au modèle d'endommagement présenté dans la section II.3.4. Comme données de sortie de ce modèle la résistance (en traction et en compression) et les déplacements (Ux et Uy) sont déterminés. On présente dans la Figure III-39 un exemple de résultat de chargement en compression effectué sur la couche saine à un âge de 28 jours.

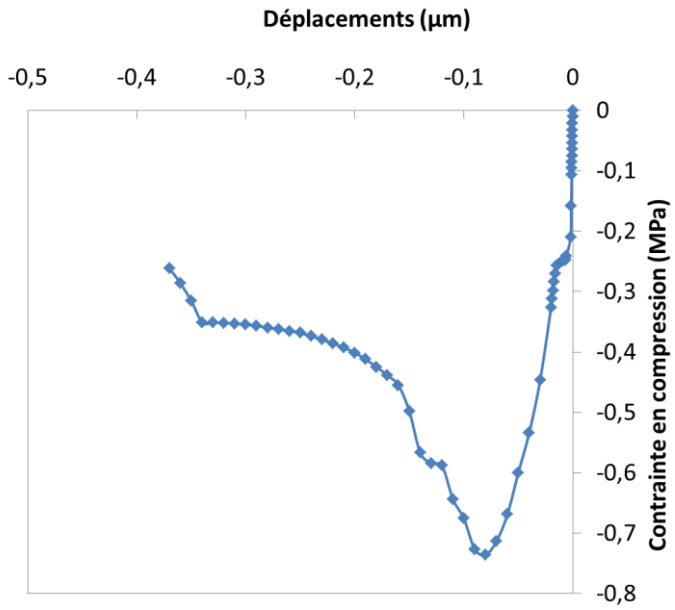


Figure III-39: Exemple de simulation en compression pour la couche saine à l'âge de 28 jours

Suite à cette simulation, une résistance en compression pourra être déterminée ainsi que le module d'Young. Il représente la pente de la partie linéaire de la courbe présentant la contrainte en fonction de la déformation. Par ailleurs, le coefficient de Poisson sera déduit de la simulation par la relation **III-6** suivante :

$$v = \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} \qquad \textbf{III-6}$$

Par conséquent pour la couche saine les couples de valeurs suivants seront déduits :

- (t_i, F_c) = (28 jours, 0,74 MPa)
- (t_i, E) = (28 jours, 10,8 GPa)
- (t_i, v) = (28 jours, 0,30)

Similairement, en appliquant un incrément de déplacement positif, la résistance en traction à un âge t_i est déterminée. La résistance en traction pour la couche saine à l'âge de 28 jours est présentée dans la Figure III-40. On conclut alors (t_i, F_t) = (28 jours, 0,36 MPa)

Ces simulations de la couche saine à l'âge de 28 jours sont également réalisées pour chacune des sept couches aux âges suivants : 1, 2, 3, 4, 7, 14, 28, 60, 120 et 180 jours.

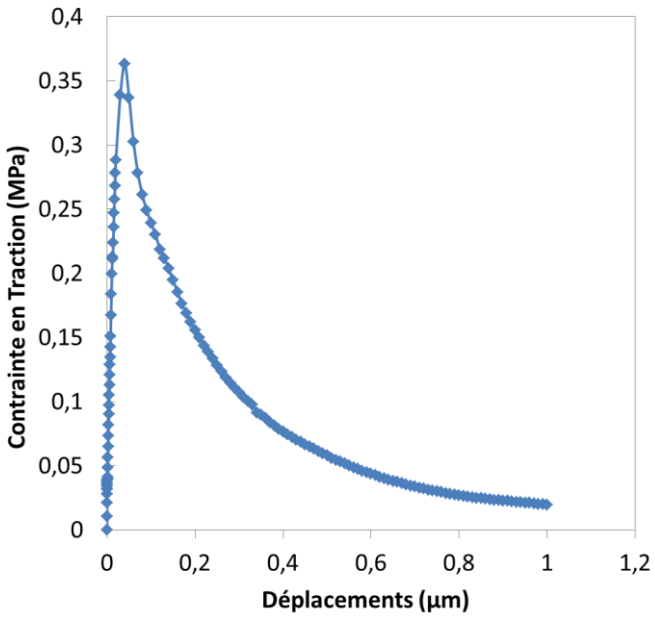


Figure III-40: Exemple de simulation en traction pour la couche saine à l'âge de 28 jours

III.8 INFLUENCE DE LA DEGRADATION CHIMIQUE SUR LA POROSITE DU MATERIAU

La Figure III-41 présente l'évolution de la porosité des différentes couches en fonction de l'âge de la structure. La porosité diminue globalement du fait de l'hydratation associée à l'attaque chimique.

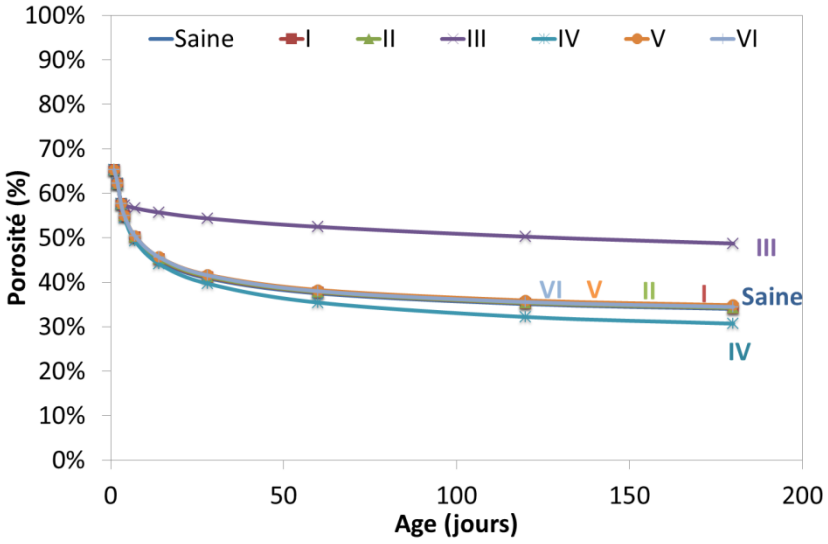


Figure III-41: Variation de la porosité des différentes couches en fonction du temps

La porosité des couches **I**, **II**, **V** et **VI** reste similaire à celle de la couche saine. Par contre, la **couche III** modélisant la consommation des C-S-H présente une porosité plus grande. Ceci est dû à la consommation du produit d'hydratation.

La **couche IV** représente la réaction de formation du gypse. Cette couche a enregistré la plus petite porosité.

La Figure III-42 présente le module d'Young en fonction de la porosité de chaque couche à chaque temps indiqué dans la Figure III-41. Le graphique montre l'influence de l'assemblage des phases de la pâte de ciment sur la relation entre la porosité et le module d'élasticité. Le module d'Young augmente suite à l'hydratation du ciment associée à l'attaque chimique et la diminution de la porosité, mais chaque couche a un comportement différent en fonction des phases formées lors des attaques de l'eau de mer. Ceci confirme la pertinence d'une stratégie de modélisation prenant en compte les différents fronts et effets chimiques induits par une attaque externe d'eau de mer.

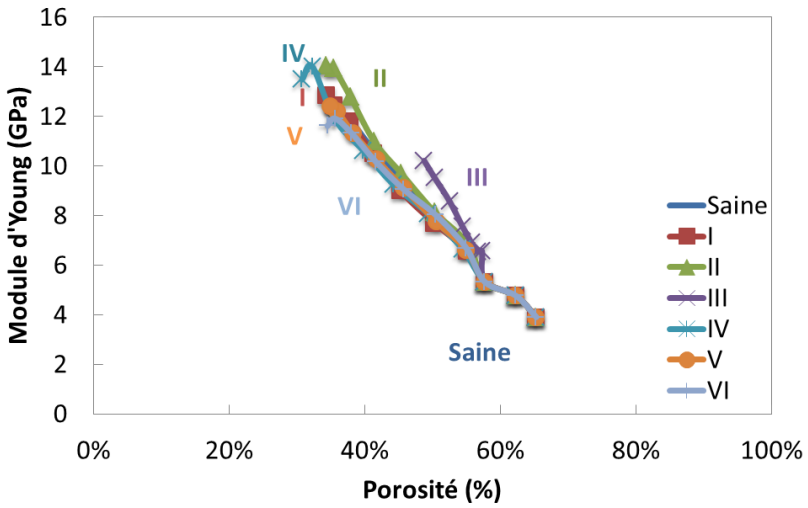


Figure III-42 : Relation entre la porosité et le module d'Young des couches

III.9 INFLUENCE DE LA DEGRADATION CHIMIQUE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DU MATERIAU

Les figures (Figure III-43 et Figure III-44) présentent, respectivement, la variation du module d'Young et du coefficient de Poisson pour les six couches modifiées chimiquement et pour la couche saine.

Le module d'Young continue à augmenter avec l'âge, malgré l'évolution de l'attaque chimique. A ce stade on peut imaginer que l'hydratation est plus influente que l'attaque chimique, ou que l'attaque consolide le matériau avec la création de nouveaux produits avec ou sans endommagement.

La Figure III-44 montre une réduction du coefficient de Poisson dans toutes les couches sauf pour la **couche III**, ce qui indique que l'attaque chimique diminue le coefficient de Poisson.

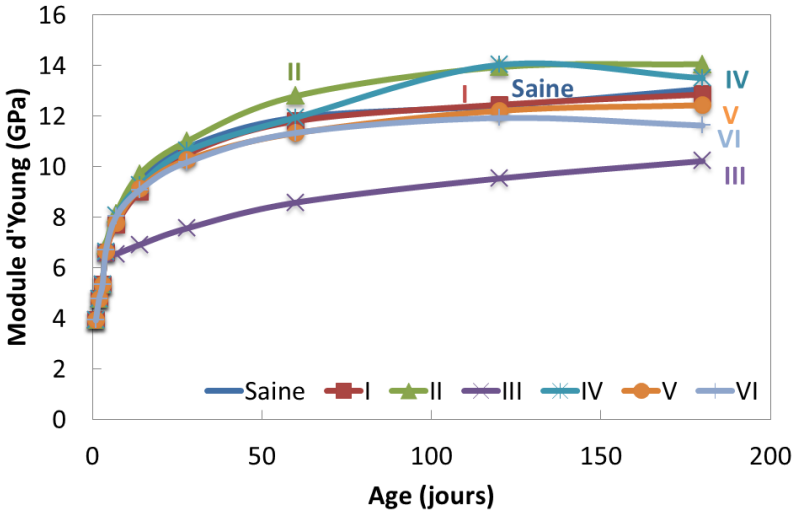


Figure III-43 : Variation du module d'Young des différentes couches en fonction du temps

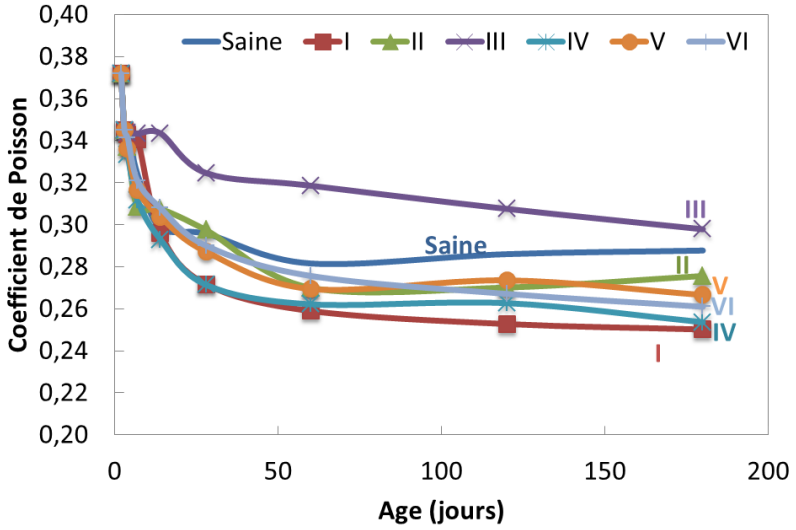


Figure III-44: Variation du coefficient de Poisson des différentes couches en fonction du temps

Les figures (Figure III-45 et Figure III-46) présentent les variations de la résistance en compression et en traction en fonction de l'âge de la microstructure, respectivement.

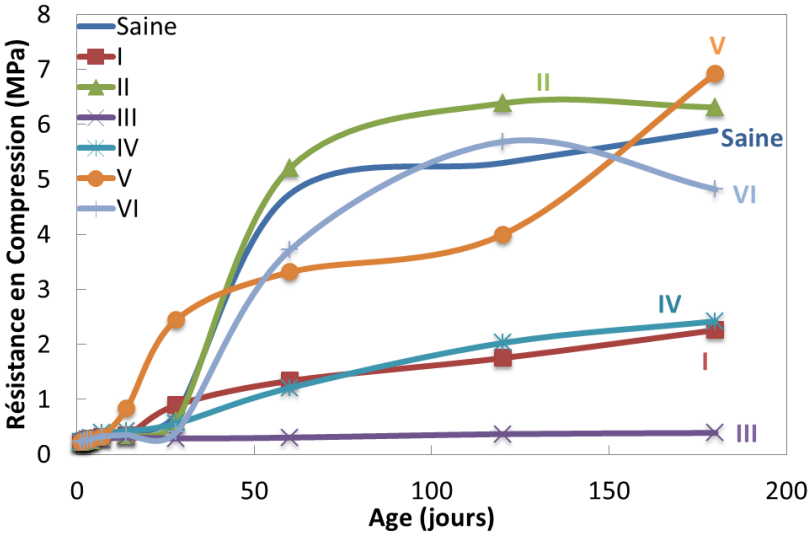


Figure III-45: Variation de la résistance en compression des différentes couches en fonction du temps

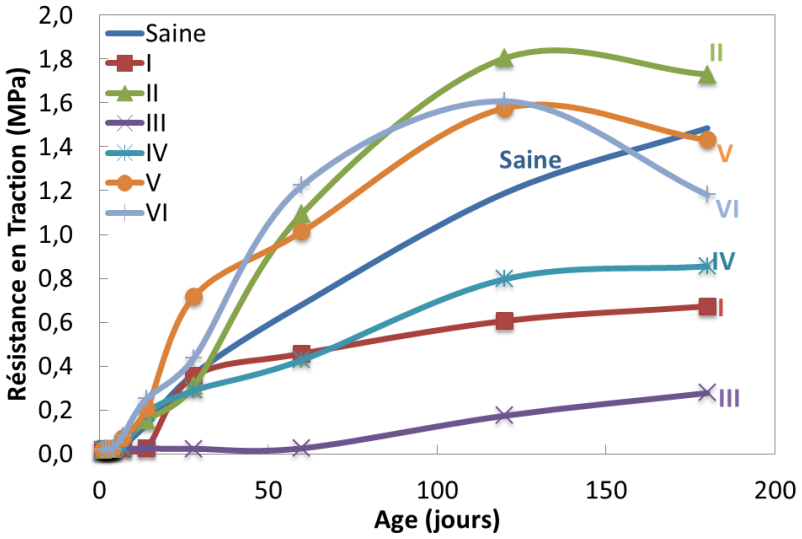


Figure III-46 : Variation de la résistance en traction des différentes couches en fonction du temps

Il ressort de la Figure III-43, Figure III-45 et Figure III-46 que la **couche I** riche en brucite, agissant comme une couche protectrice, conserve une rigidité similaire à celle de la couche saine intacte mais sa résistance en compression et en traction diminue. La **couche II**, riche en $CaCO_3$, ferme la porosité en surface et réduit les échanges ioniques avec le milieu extérieur.

En fait, cette couche enregistre une amélioration de la rigidité et de la résistance par rapport à la couche saine intacte. Ces résultats mettent en évidence les effets mécaniques positifs de cette couche protectrice formée.

La **couche III** est la couche modélisant la consommation des C-S-H et la formation de la thaumasite. Cette couche qui a enregistrée la plus grande porosité (Figure III-41) se distingue par le plus petit module d'Young et le plus grand coefficient de Poisson et une résistance en compression et en traction presque nulle. En effet, ceci est dû à la consommation du principal produit d'hydratation (les C-S-H) bloquant ainsi les améliorations de la résistance et de la rigidité de la microstructure avec le temps.
L'action des ions sulfates conduisant à la formation du gypse (**couche IV**) augmente la rigidité de la couche mais réduit sa résistance et sa porosité (Figure III-41).
La réaction du C_3A hydraté avec les ions présents dans l'eau de mer perturbe la loi de comportement des deux **couches V** (riche en ettringite) et **VI** (riche en sel de Friedel), mais ces couches conservent un module d'Young similaire à celui de la couche saine non attaquée.

III.10 ASSEMBLAGE DES COUCHES D'ATTAQUE

Après avoir étudié l'effet de chaque ion de l'environnement marin sur le comportement mécanique de la matrice cimentaire, on s'intéresse maintenant à combiner ses effets dans une microstructure attaquée simulée constituée de plusieurs couches. La comparaison de la structure de la pâte de ciment attaquée par l'eau de mer à une structure saine intacte est alors réalisée en utilisant un volume de ciment multicouches de $100\mu m^3$, où chaque zone modifiée chimiquement est modélisée avec une épaisseur de 15 µm. Les variations d'épaisseur des couches en fonction du temps n'ont pas été prises en compte dans cette modélisation.
Par conséquent, deux microstructures de pâte de ciment présentées dans la Figure III-47 ont été modélisées :

- Une microstructure saine.
- Une microstructure multicouches assemblant les sept couches étudiées dans la section III.9.

La Figure III-48 présente une comparaison de l'évolution de la porosité en fonction du temps entre la couche saine et la couche modifiée chimiquement par l'eau de mer.

La compétition créée entre les différentes couches en terme de porosité se compense et on remarque que la structure dégradée a une porosité légèrement inférieure à la couche saine.

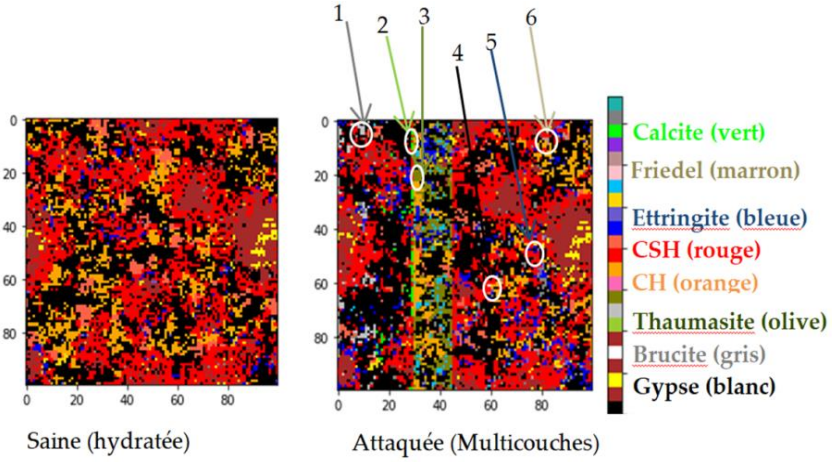


Figure III-47 : Section 2D des microstructures saine et attaquée multicouches à l'âge de 28 jours (1. Brucite (Voxel couleur gris) 2. Calcite (Voxel couleur vert) 3. Thaumasite (Voxel couleur olive) 4. Gypse (Voxel couleur blanc) 5. Ettringite (Voxel couleur bleue) 6. Friedel (Voxel couleur marron)

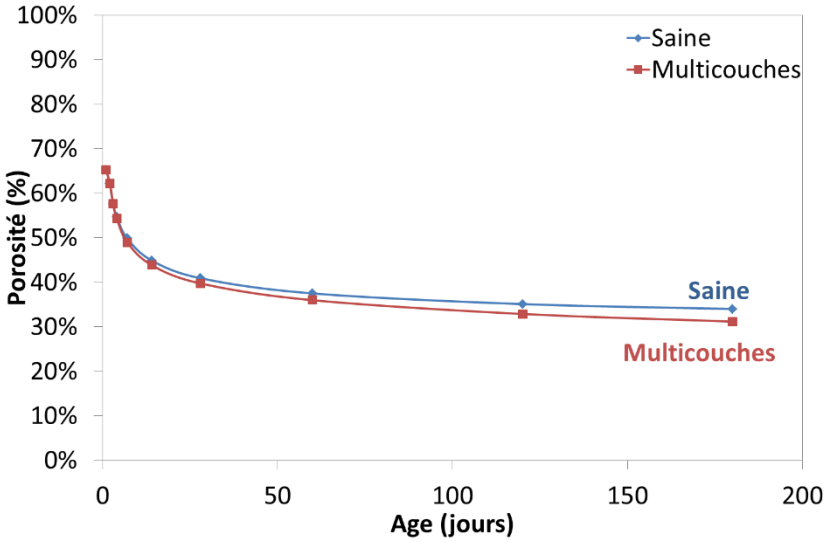


Figure III-48 : Comparaison de la variation du coefficient de Poisson en fonction du temps entre une microstructure saine et une microstructure attaquée

La relation entre le module d'Young et la porosité a été établie pour la couche saine et celle immergée dans l'eau de mer dans la Figure III-49. On remarque, dans les deux cas, que le

module d'Young augmente suite à l'hydratation associée à l'attaque chimique du ciment et suite à la diminution de la porosité. Même si chaque couche a un comportement différent en fonction des phases formées lors des attaques de l'eau de mer, on remarque que cette relation est presque la même entre la microstructure saine et multicouches. Ceci rejoint les résultats de la résistance mécanique de ces microstructures (Figure III-45 et Figure III-46)

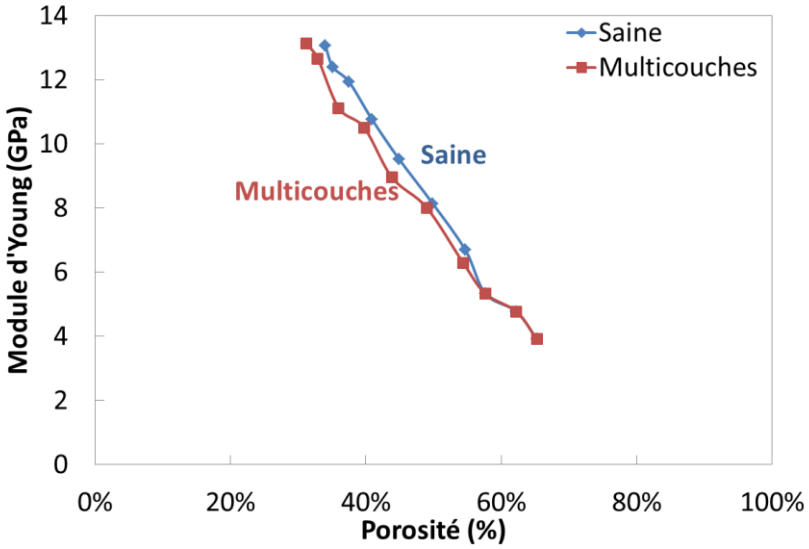


Figure III-49 : Relation entre le module d'Young et la porosité

Les Figures (Figure III-50 et Figure III-51) montrent la variation des propriétés élastiques (coefficient de Poisson dans la Figure III-50 et module de Young dans la Figure III-51) et de la résistance (en compression dans la Figure III-52 et en traction dans la Figure III-53) des microstructures modélisées intactes (saine) et chimiquement modifiées (multicouches).

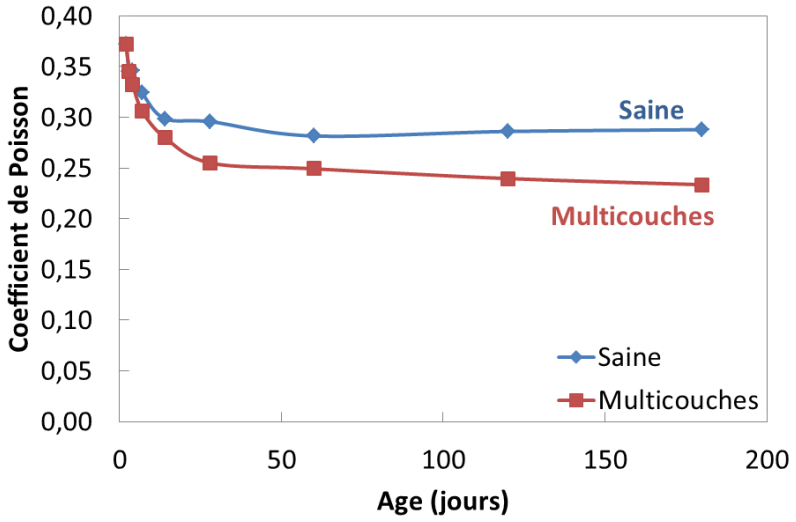


Figure III-50 : Comparaison de la variation du coefficient de Poisson en fonction du temps entre une microstructure saine et une microstructure attaquée

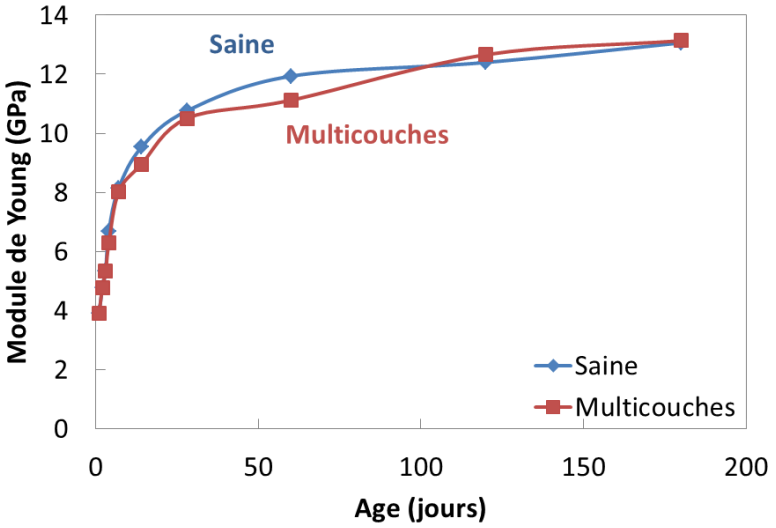


Figure III-51 : Comparaison de la variation du module d'Young en fonction du temps entre une microstructure saine et une microstructure attaquée

De manière similaire aux résultats obtenus dans la Figure III-44, l'attaque de l'eau de mer réduit le coefficient de Poisson global de la microstructure exposée (Figure III-50). Quant au module d'Young, il est resté le même dans les deux microstructures (Figure III-51).

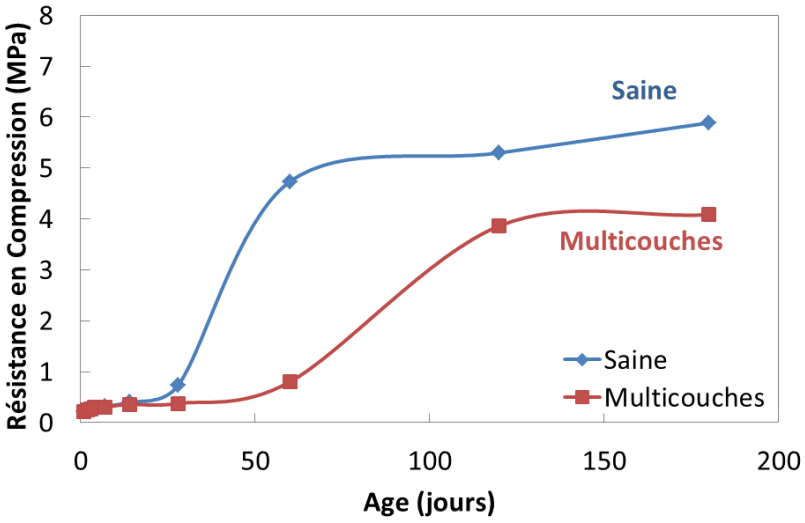


Figure III-52 : Comparaison de la variation de la résistance en compression en fonction du temps entre une microstructure saine et une microstructure attaquée

Malgré les effets contrastés de l'hydratation et des différentes phases formées pendant l'attaque de l'eau de mer et malgré la différence entre les résistances des différentes couches au sein de la microstructure multicouche modifiée (Figure III-45 et Figure III-46), on constate que l'attaque de l'eau de mer réduit la résistance globale de la pâte de ciment (Figure III-52 et Figure III-53).

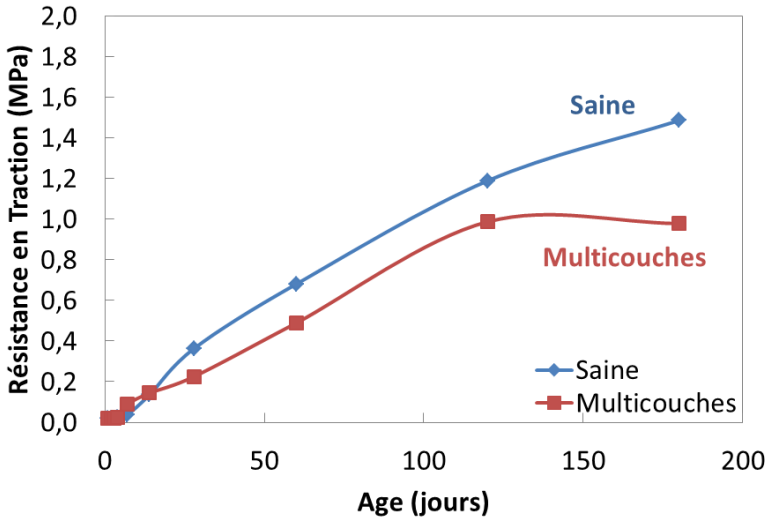


Figure III-53 : Comparaison de la variation de la résistance en traction en fonction du temps entre une microstructure saine et une microstructure attaquée

III.11 BILAN

Le but de ce chapitre est de fournir une méthodologie d'étude des matériaux cimentaires exposés à une solution d'eau de mer incluant tous les ions constituant les eaux de mer naturelles. Ceci a été réalisé à l'aide d'une approche expérimentale (Partie A) et d'un outil numérique (Partie B).

L'outil numérique présenté dans la partie B du chapitre permet de fournir un premier pas d'analyse complémentaire aux expériences menées au laboratoire. Ce modèle se base sur les propriétés mécaniques des phases supposées intrinsèques à chacune des phases ce qui permet son utilisation sans calibration. La simulation à l'échelle microscopique permet de comprendre l'effet de chaque ion sur l'évaluation mécanique de la structure. Elle met également en évidence la compétition entre les couches colmatées et endommagées observée en milieu marin (De Weerdt et al., 2014; Guillon, 2004). De même, cette méthodologie souligne l'importance d'examiner tous les ions présents dans l'eau de mer puisque chaque ion participe soit à un gain, soit à une perte de propriétés mécaniques, affectant ainsi le comportement global de la structure.

CHAPITRE IV. COUPLAGE FLUAGE – HYDRATATION – ATTAQUE DE L'EAU DE MER

Nous avons vu précédemment que l'attaque de l'eau de mer sur les matériaux cimentaires peut créer une compétition au niveau des conséquences des évolutions chimiques de la microstructure, notamment : variations de porosité, propriétés mécaniques des phases dissoutes et formées, réduction des échanges ioniques avec l'environnement marin et via la création de couches surfaciques protectrices, éventuellement la formation de phases expansives.

A ces phénomènes dus aux actions environnementales s'ajoutent l'effet des charges mécaniques de longue durée auxquelles sont soumises les structures offshores, ce qui impose de prendre en considération l'effet du fluage sur le vieillissement de ces matériaux et structures.

Le travail abordé ici tend à caractériser le comportement d'un matériau cimentaire dégradé par l'environnement marin et soumis au fluage.

Dans l'objectif d'étudier l'effet du fluage sur les structures offshores dégradées, un dispositif expérimental original a été développé permettant d'appliquer une charge mécanique sur des éprouvettes pleines ou creuses immergées dans de l'eau de mer reconstituée. Le suivi de l'évolution de la microstructure en temps réel a nécessité le développement d'un modèle numérique multi-échelles représentatif du matériau tenant compte de l'hydratation du ciment couplée aux attaques chimiques et au fluage en utilisant des lois de comportement locales intrinsèques.

IV.1 CONCEPTION D'UN NOUVEAU DISPOSITIF DE MESURE DU FLUAGE DES MATERIAUX IMMERGES DANS L'EAU DE MER

IV.1.1 Contexte

Dans le but de répondre à la problématique générale du sujet qui revient à suivre l'évolution des déformations en fonction du temps tout en immergeant les structures, sollicitées mécaniquement (soumises à une charge mécanique constante), dans des solutions agressives, un bâti original a été conçu et fabriqué.

La présente invention est un dispositif permettant de tester des échantillons cylindriques creux ou pleins immergés dans des solutions liquides et soumises aux phénomènes induits par un chargement de longue durée, autrement dit au fluage, avec une circulation possible du fluide autour et à l'intérieur de l'échantillon.

Ainsi, ce dispositif assure l'implémentation et le suivi expérimental du couplage chemo-mécanique.

Dans notre cas, les échantillons de mortiers, évalués dans le chapitre III, sont testés. Mais l'utilisation du dispositif n'est pas limitée aux matériaux cimentaires : elle peut être étendue pour l'étude d'autres matériaux comme les composites, les aciers, etc.

IV.1.2 Techniques antérieures participant à la conception du dispositif

Des capteurs LVDT (''Linear Variable Differential Transformer'') sont utilisés pour la mesure et le suivi du déplacement en temps réel. Une presse hydraulique est utilisée pour appliquer la charge. Mais seule, la presse ne permet pas de suivre l'évolution instantanée des structures immergées dans des solutions agressives.

Le laboratoire GeM dispose de nombreux dispositifs expérimentaux développés spécifiquement pour l'étude de la durabilité des matériaux cimentaires. La Figure IV-1 montre un dispositif développé dans les travaux de (Rozière et al., 2009) servant à étudier les bétons exposés à des solutions agressives.

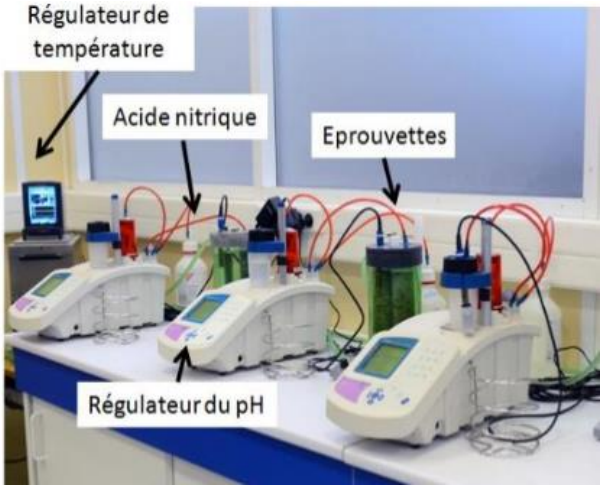


Figure IV-1: Dispositif expérimental pour l'attaque du béton par des solutions agressives

Ces dispositifs ont été développés et améliorés dans plusieurs travaux de recherche pour réaliser des tests représentatifs des actions environnementales agressives. Ils sont installés dans des salles à environnement contrôlé (température et humidité) afin de garantir une analyse des mesures non perturbées par les variations climatiques ambiantes.

Par-ailleurs, des dispositifs de fluage en flexion (Figure IV-2) ont été développés dans les travaux de (Farah, 2013; Omar, 2004; Omar et al., 2009; Saliba, 2012; Saliba et al., 2012a), suivi des mini-bâti (Figure IV-3) implémentés dans les travaux de (Namnoum, 2021).

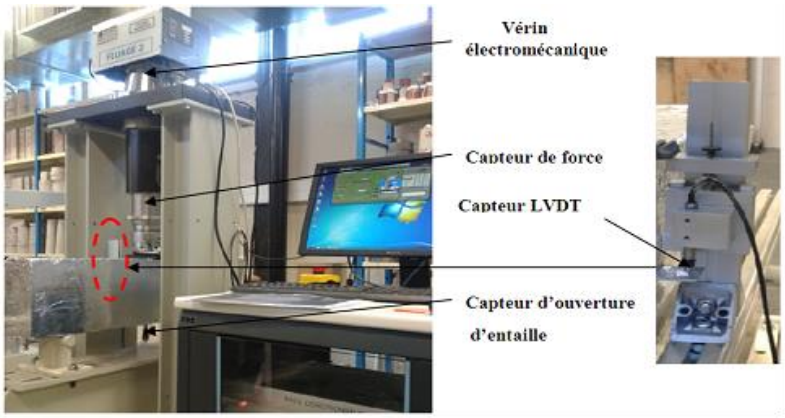


Figure IV-2 : Dispositif de fluage en flexion 3 points implémenté dans (Omar et al., 2009; Saliba, 2012; Saliba et al., 2012a)

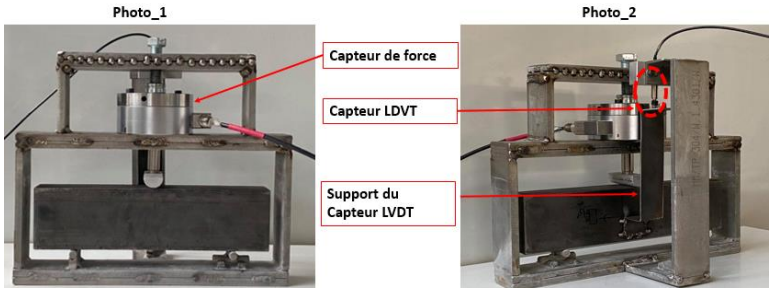


Figure IV-3: Mini-bâti de fluage en flexion 3 points implémenté dans (Namnoum, 2021)

IV.1.3 Résumé de l'invention

Le but de notre étude est d'évaluer simultanément et en temps réel les déformations et les dégradations dues au fluage en compression et à l'attaque de l'eau de mer. La création d'un environnement représentant les attaques des structures exposées à des solutions agressives (eau de mer, solution riche en ions sulfates, chlorures, etc.) est donc nécessaire.

Associé à une presse et à un ensemble de capteurs LVDT, ce dispositif permet :

- L'immersion des échantillons dans des solutions agressives,
- L'application de la charge mécanique et le suivi de son évolution,
- La mesure des déplacements.

En effet, ces déformations sont engendrées par le phénomène chimique de l'attaque des solutions agressives et par l'effet mécanique du chargement.

L'originalité de ce dispositif réside aussi dans la possibilité d'utiliser des capteurs non étanches.

Concernant les dimensions du bâti, celles-ci ont été calculées et choisies de façon à ce que le bâti se déforme peu sous l'effet de la charge mécanique. De même, le matériel formant ce dispositif doit être résistant à l'attaque des environnements agressifs choisis. Pour s'assurer que le bâti se déforme peu au cours du temps et lors du chargement des structures, ce dernier a été testé en utilisant des échantillons en acier avant de démarrer le protocole expérimental concernant les matériaux cimentaires. Cette phase test permet de s'assurer de la stabilité du bâti fabriqué sous les chargements appliqués, ce qui nous permettra de confirmer que les déplacements mesurés proviennent uniquement du spécimen à tester.

Le dispositif développé est détaillé dans la Figure IV-4 en agrandissant chaque partie dans le but de montrer sa section, vue de dessus et vue 3D. Ce dispositif comprend un bac (1) où la solution liquide et l'échantillon sont placés. Il offre la possibilité et l'originalité de tester les cylindres creux avec :

- Du liquide seulement à l'intérieur de l'échantillon creux,
- Du liquide seulement à l'extérieur de l'échantillon creux,
- Du liquide présent en même temps à l'intérieur et à l'extérieur du cylindre creux.

Les parois du bac (1.A) ont une épaisseur de 10 mm et sont fabriqués en polycarbonate.

Le fond du bac (1.B) a une épaisseur de 20 mm et il est fabriqué en acier inoxydable.

Les dimensions du bac (hauteur et largeur) sont déterminées en fonction de la taille de l'échantillon de façon à pouvoir l'immerger entièrement dans la solution.

L'échantillon étudié ayant un diamètre extérieur de 70 mm et une hauteur de 140 mm, les dimensions du bac sont les suivantes : longueur 210 mm, largeur 190 mm et hauteur 250mm.

Une ouverture de diamètre 10 mm est percée au bas du bac (sur la paroi F3) permettant la vidange du bac et la création d'un circuit d'eau fermé tout en reliant le bac à une pompe placée dans un bidon contenant la solution par l'intermédiaire d'un tuyau.

Une ouverture supérieure est percée sur la paroi F1 du bac pour éviter le débordement de la solution sur les capteurs ; ce qui assure la protection des capteurs LVDT supposés non étanches.

Pour la circulation de la solution – identique ou différente de la solution à l'extérieur de l'échantillon – à l'intérieur du cylindre creux, le couvercle (2) et le fond (3) des plaques intermédiaires doivent être percés. Des bouchons sont prévus dans le cas où l'on fait circuler deux solutions différentes à l'intérieur et à l'extérieur du cylindre creux.

La plaque supérieure (2) est circulaire pour garantir la répartition uniforme de la charge sur l'échantillon cylindrique. Elle a une épaisseur de 20 mm et elle est percée de manière à garantir la circulation d'eau à l'intérieur de l'échantillon. Cette plaque est fabriquée en acier inoxydable.

Comme pour la plaque supérieure (2), la plaque inférieure (3) d'épaisseur 20 mm est fabriquée en acier inoxydable. Elle est percée en son centre et son extrémité pour assurer la circulation de la solution à l'intérieur de l'échantillon creux.

Sur la plaque inférieure rectangulaire (3), trois tiges placées à 120° sont soudées servant à placer les supports des capteurs LVDT de déplacements (4).

La manière dont les platines supérieure et inférieure sont percées permet d'isoler le liquide à l'intérieur des échantillons creux bien rectifiés des deux côtés tout en fermant les robinets des deux côtés.

Il est nécessaire de préciser à ce stade que pour le bon fonctionnement du prototype, l'échantillon à tester doit être bien rectifié des deux côtés. L'ajout d'un joint torique est possible entre l'échantillon et les plaques.

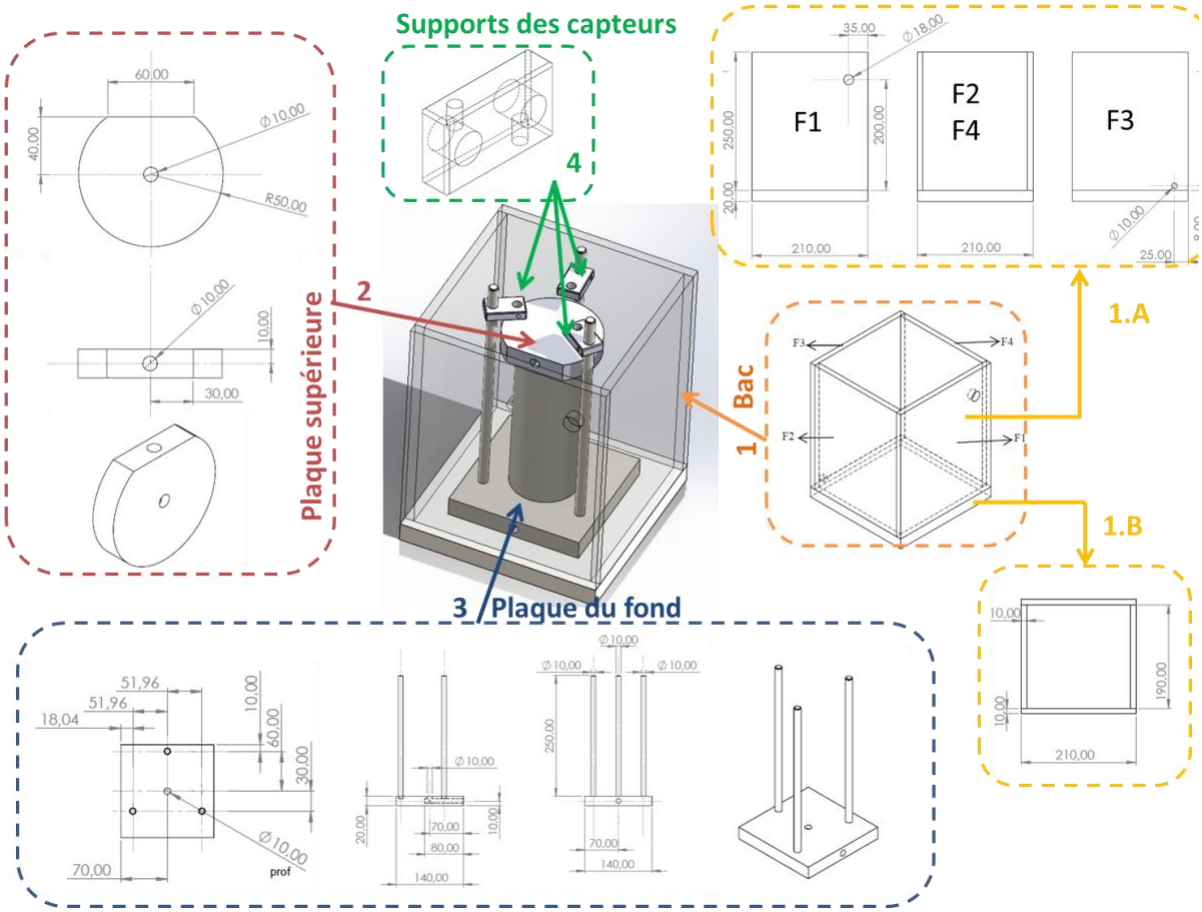


Figure IV-4 : Bâti de fluage en compression fabriqué pour les environnements aqueux agressifs

IV.1.4 Description de l'essai couplé chemo-mécanique

Le couplage chemo-mécanique induit par la combinaison fluage – attaque eau de mer est étudié à l'aide de ce dispositif. La Figure IV-5 montre un essai de ''fluage-attaque eau de mer'' en cours.

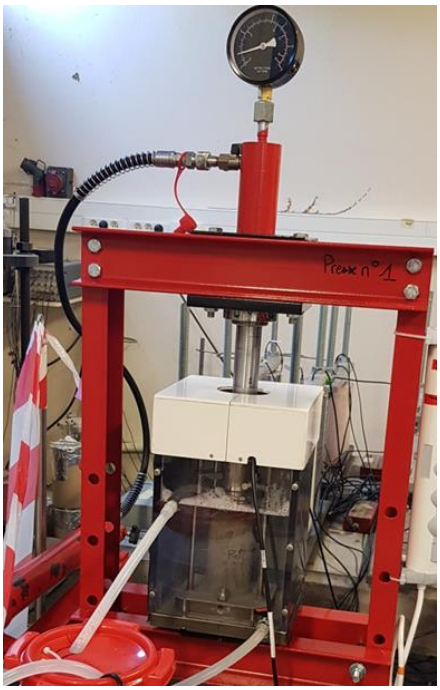


Figure IV-5 : Appareillage de l'essai couplant le fluage à l'attaque de l'eau de mer

Tout d'abord, le dispositif est bien centré sous la presse hydraulique. L'échantillon de mortier bien rectifié (Figure IV-6) est placé dans le bac sur les indices de centrage bien repérés sur la plaque inférieure.



Figure IV-6 : Echantillon de mortier creux

Ensuite la plaque supérieure est posée, bien centrée sur le cylindre de mortier creux. Sur la plaque supérieure, les trois capteurs LVDT sont disposés à 120° à l'aide des tiges et des

supports. Un capteur de force est utilisé pour suivre l'évolution de la charge tout au long de l'essai. Le bac est rempli de la solution d'eau de mer et il est relié via un tuyau et une pompe à un bac d'eau de mer créant alors un circuit fermé et une solution bien homogène régulée. Enfin, la charge est appliquée à l'aide de la presse sur une longue durée et le déplacement est mesuré.

IV.1.5 Protocole expérimental

La procédure expérimentale utilisée pour combiner le fluage et l'attaque de l'eau de mer est détaillée dans cette partie.

Plusieurs essais ont été réalisés sur des échantillons de mortier creux à base de CEMI (conçu pour les travaux ordinaires) et PM (conçu pour les travaux maritimes), à différents âges de chargement et différentes solutions d'exposition comme résumé dans le Tableau IV-1 et la Figure IV-7.

Pour chaque essai envisagé un échantillon témoin immergé dans l'eau de robinet est prévu.

La composition du ciment et des solutions a été présentée dans le chapitre II.

Tableau IV-1: Protocole expérimental détaillant le type de ciment, l'âge de chargement et la salinité de la solution

Test ID	Type de ciment	Age d'application du chargement	Salinité (g/L)
CEMI- S70- F 3j	CEMI	3 jours	70
CEMI- S70- F 28j	CEMI	28 jours	70
CEMI- S70- F 1an	CEMI	1 an	70
PM- S70- F 1an	PM	1 an	70

Deux approches sont analysées : un chargement mécanique au jeune âge (3 jours) et une immersion dans l'eau de mer au même âge ; un chargement mécanique à moyen (28 jours) et long terme (1 an) des éprouvettes immergées dans les solutions depuis l'âge de 3 jours.

Le choix de charger les échantillons à 3 jours (noté F 3j) vise à accentuer l'éventuel couplage des effets du fluage et l'attaque de l'eau de mer. Ceci est réalisé en immergeant les échantillons dans les solutions (marine et eau du robinet) au même instant que la mise en charge. Cet essai permet de représenter les structures offshores qui subissent un chargement précoce.

Pour le fluage à un âge avancé, immerger les échantillons à l'âge de 3 jours dans la solution et les charger à l'âge avancé de 28 jours (noté F 28j) et un an (noté F 1an), permettent

d'interpréter l'effet de l'attaque de l'eau de mer sur le fluage. Cette méthodologie permet de traiter le cas des piles de pont et des quais coulés dans un environnement marin. Ces piles de pont sont coulées et exposées à l'environnement marin à un jeune âge, puis le tablier est placé sur ces piles de pont impliquant un chargement constant à un âge plus avancé.

A la fin de l'essai de fluage, le module d'Young statique (la méthode est détaillée dans la partie II.2.2.2) et la porosité à l'eau sont évalués.

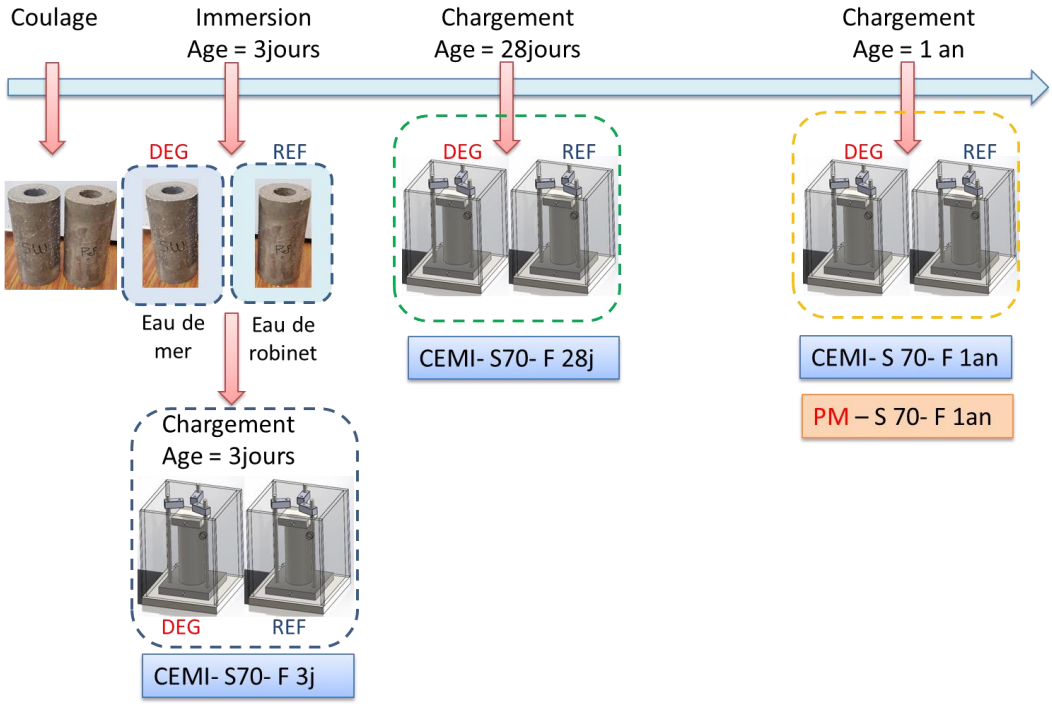


Figure IV-7 : Bilan du programme expérimental adopté pour combiner le fluage et l'attaque de l'eau de mer

Cette dernière est définie par le rapport entre le volume des vides et le volume total de l'échantillon testé.

La mesure de la porosité accessible à l'eau s'effectue par pesée hydrostatique après avoir chassé l'air des pores et saturé les échantillons.

A la fin du fluage, ces mesures sont effectuées sur les échantillons immergés dans l'eau de mer (noté ''**Deg.**'') et sur les échantillons témoins immergés dans l'eau de robinet (noté ''**Ref.**'') correspondants comme présenté dans la Figure IV-8.

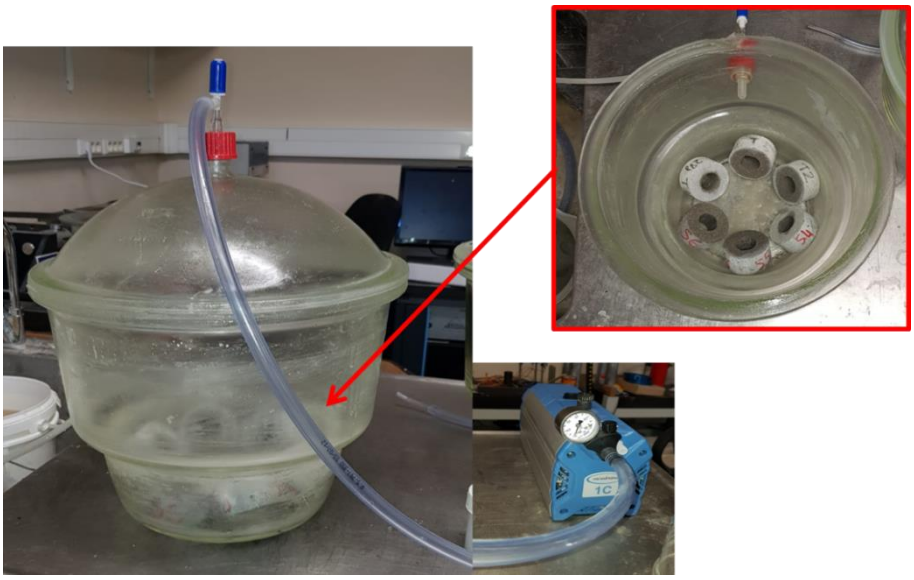


Figure IV-8: Porosité accessible à l'eau

La procédure se résume comme suit :

- Trois morceaux de même longueur (35 mm dans notre cas) sont découpés du même échantillon.
- Un total de 6 morceaux (3 Ref. et 3 Deg.) sont placés dans un dessiccateur sous vide.
- Après 4 heures de vide seul, l'eau est ajoutée jusqu'à atteindre 20 mm au-dessus des échantillons.
- Les échantillons sont maintenus dans l'eau et sous vide pendant une durée de 44 heures .
- A la fin des 44 heures, ces échantillons saturés sont pesés dans l'eau, puis ils sont séchés superficiellement avec un papier (condition ''saturé – surface sèche'', SSS) et pesés à nouveau dans l'air.
- Après la pesée, les échantillons sont placés en étuve à 105 °C pour être séchés.
- Leur masse est suivie tous les jours et la masse sèche est atteinte lorsque la variation de masse sur une période de 24 heures est inférieure à 0,05 %.
- Enfin la porosité s'obtient par la formule suivante :

$$n = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100\ (\%) \qquad \text{IV-1}$$

IV.2 ANALYSE DES RESULTATS EPERIMENTAUX DU FLUAGE DANS L'EAU DE MER

Tout d'abord, rappelons les résistances des échantillons de mortiers à l'âge de 28 jours (Section III.3) :

- 28,9 MPa pour le mortier témoin,
- 28,1 MPa pour le mortier dégradé immergé dans une solution saline de 70 g/L.

La Figure IV-9 présente les résultats des essais de fluage réalisés sur des échantillons de mortiers creux à base de CEMI chargés à 3 jours, 28 jours et 1 an et creux à base de ciment PM chargés à un an. L'instant de chargement est initialisé à 0 pour toutes les courbes et la complaisance de fluage représente la déformation de fluage par unité de contrainte.

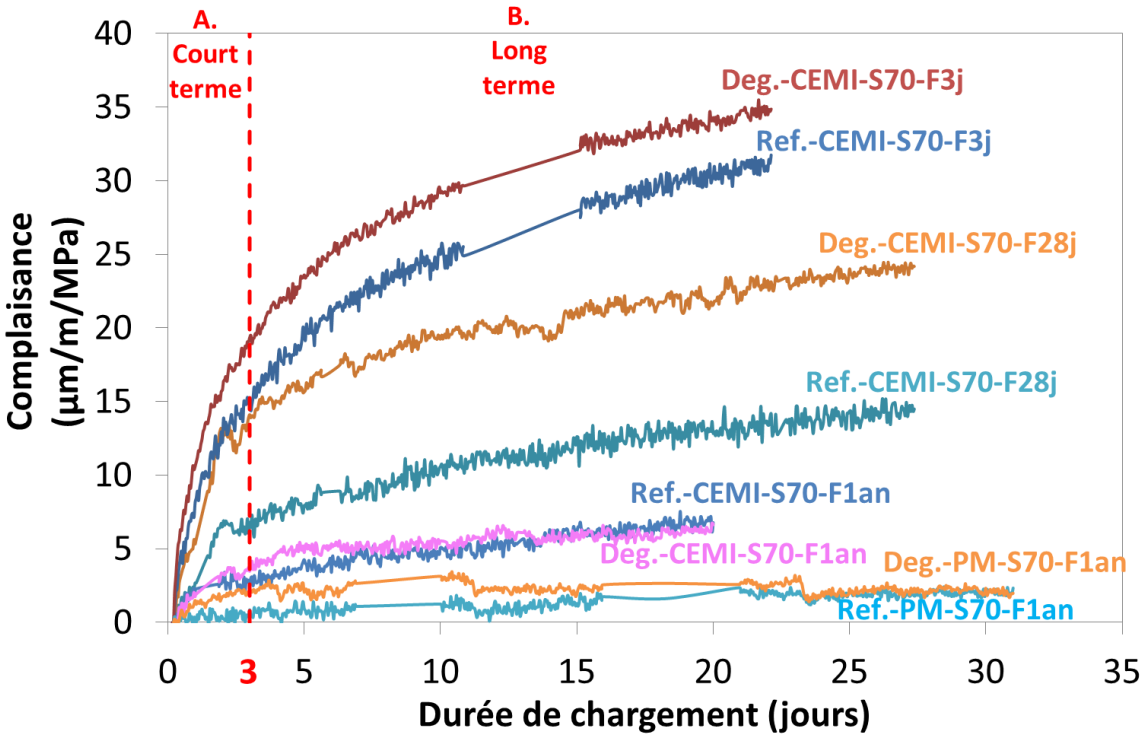


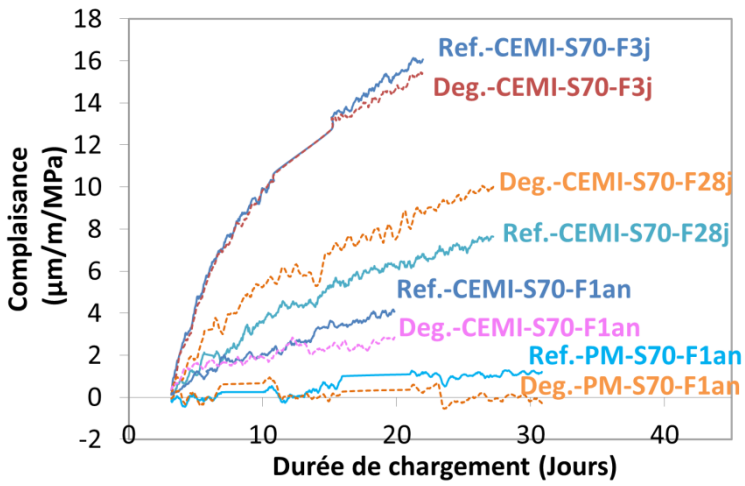
Figure IV-9 : Complaisance du fluage des mortiers immergés dans l'eau de mer

On observe que les échantillons immergés dans une solution saline de 70g/L fluent plus que ceux immergés dans l'eau de robinet. Ceci souligne l'effet négatif que la diffusion des ions agressifs peut jouer surtout aux premiers jours de la dégradation. En effet, la différence entre les courbes de fluage du mortier sain et dégradée est bien visible aux âges de chargement 3 et

28 jours. Par contre, l'écart de déformation entre les échantillons témoins et dégradés diminue beaucoup à l'âge d'un an, ce qui pourrait souligner l'effet positif des couches surfaciques.

Les courbes de fluage peuvent être divisées en deux parties, une déformation à court terme (Partie A de la Figure IV-9) qui augmente de façon logarithmique (entre 0 et 3 jours de chargement) et une partie presque linéaire asymptotique (Partie B de la Figure IV-9).

Le comportement à long terme est interprété dans la Figure IV-10 pour les échantillons de mortiers creux à base de CEMI chargés à l'âge de 3 jours, 28 jours et 1 an et du comportement à long terme des mortiers à base de PM chargés à 1 an. Ce comportement est souligné en réinitialisant les courbes de la Figure IV-9- Partie B à l'âge de 3 jours de chargement. Les équations des courbes de tendance sont tout de même présentées.



Courbe de tendance y= A. ln(X) + B			
	A	**B**	**R^2**
Ref.-CEMI-S70-F3j	7,99	-8,52	1,00
Deg.-CEMI-S70-F3j	7,73	-8,26	1,00
Deg.-CEMI-S70-F28j	4,50	-5,19	0,98
Ref.-CEMI-S70-F28j	3,69	-4,80	0,99
Ref.-CEMI-S70-F1an	2,18	-2,67	0,96
Deg.-CEMI-S70-F1an	1,00	-0,30	0,86
Ref.-PM-S70-F1an	0,72	-1,35	0,81
Deg.-PM-S70-F1an	-0,05	0,21	0,01

Figure IV-10: Comportement à long terme des échantillons de mortiers creux à base de CEMI et PM chargés à l'âge de 3 jours, 28 jours et 1 an

Ces graphiques montrent que l'influence de l'attaque de l'eau de mer pendant une durée limitée sur le fluage reste faible.

Ainsi, les effets positifs de l'attaque de l'eau de mer (progression de l'hydratation, formation des couches protectrices, diffusion des chlorures atténuant l'attaque sulfatique, colmatage des pores près de la surface avec des produits à base de calcium et magnésium) et du chargement (fermeture des pores) se compensent avec les effets négatifs de l'attaque de l'eau de mer (dissolution de phases) et du chargement (endommagement, microfissuration).

Cette compétition créée entre les effets positifs et négatifs ne se limite pas à l'eau de mer mais existe aussi dans les eaux de robinet où la lixiviation existe. En effet, l'eau pure est agressive et favorise la lixiviation (Kamali et al., 2008), par contre l'eau de mer est chargée en ions.

Cet effet se prononce dans les essais de fluage à 3 jours et 1 an où l'ordre s'inverse et les échantillons témoins fluent à long terme plus que les échantillons immergés dans l'eau de mer (Figure IV-10).

Le comportement à court terme (Partie A de la Figure IV-9) peut être interprété en corrélant la complaisance enregistrée avant la stabilisation (après 3 jours de chargement) au module d'Young de la structure mesuré au même âge sans fluage[3] (Figure IV-11).

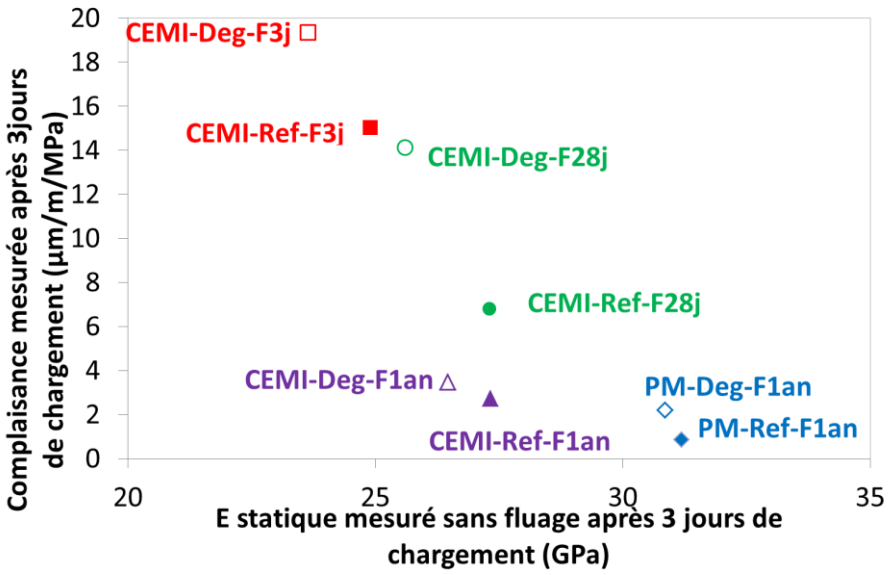


Figure IV-11 : Corrélation entre la complaisance enregistrée avant la stabilisation (après 3 jours de chargement) au module d'Young de la structure mesuré à cette même âge sans fluage

On remarque que la complaisance à court terme des échantillons immergés dans l'eau de mer est supérieure à celle des échantillons témoins pour tous les âges de chargement. En comparant les type de ciments, on remarque que les échantillons à base de ciment résistant PM fluent moins que ceux fabriqués à base de CEMI. Ces résultats suggèrent que la première phase de la déformation en fluage est influencée par la rigidité initiale et que le type de ciment utilisé joue un rôle dans les essais chemo-mécaniques.

[3] Il faut noter que la corrélation est réalisée avec le module d'Young mesuré sans fluage car quand on charge la structure on ne peut pas mesurer son module d'Young (endommagé ou modifié) sans arrêter l'essai de fluage.

La Figure IV-12 montre la corrélation entre la complaisance et le module d'Young déterminé sans fluage à plusieurs âges. Les résultats montrent qu'une bonne corrélation pourrait être établie entre le module d'Young et la déformation de fluage. En chargeant au jeune âge, l'évolution (par observation des pentes) des éprouvettes immergés dans l'eau de mer est supérieure à celles immergés dans l'eau du robinet. Cet ordre s'inverse en chargeant à un an où la pente de la droite montrant l'évolution dans l'eau du robinet devient supérieure à celle des échantillons immergés dans l'eau de mer. Ces résultats soulignent la corrélation apparente entre le module d'Young et le fluage qui est liée à l'évolution de l'hydratation et celle de l'attaque de l'eau de mer : l'hydratation se poursuit pendant la sollicitation chemo-mécanique.

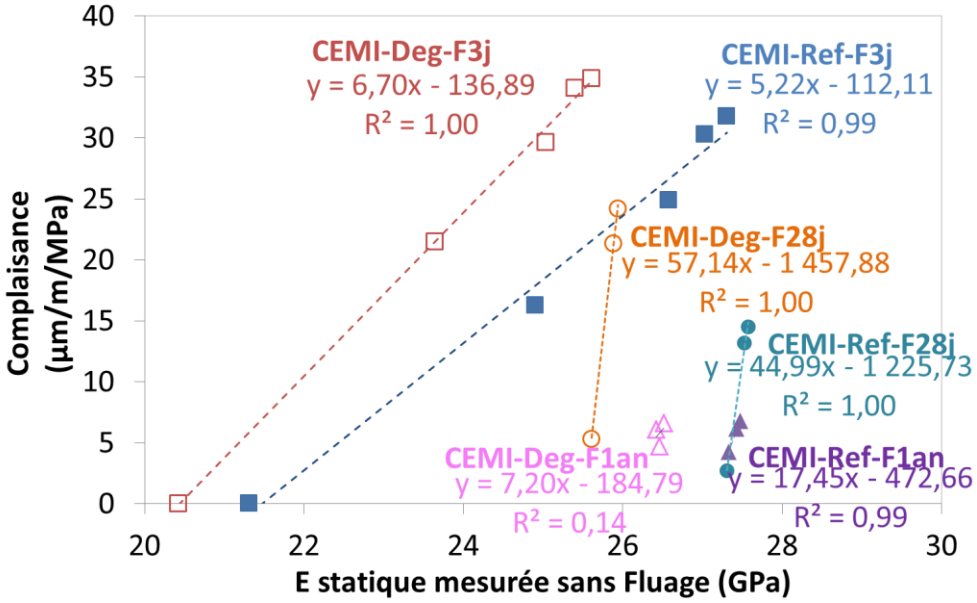


Figure IV-12 : Corrélation entre la complaisance et le module d'Young déterminé sans fluage

La Figure IV-13 résume le module d'Young mesuré sur les échantillons après fluage. Les résultats montrent que le couplage fluage-attaque eau de mer réduit la rigidité de la structure. En effet, les résultats mettent en évidence un module d'Young plus important pour les échantillons témoins après fluage, sauf pour le chargement à 3 jours. L'écart de rigidité entre les échantillons témoins et dégradés augmente avec l'âge de chargement.

Malgré sa diminution, la rigidité des échantillons de mortiers chargés à un an et fabriqués avec du ciment PM est supérieure à celle des échantillons dégradés à base de CEMI ordinaire. Ceci va dans le sens du caractère ‘’résistant à l'eau de mer’’ du ciment PM.

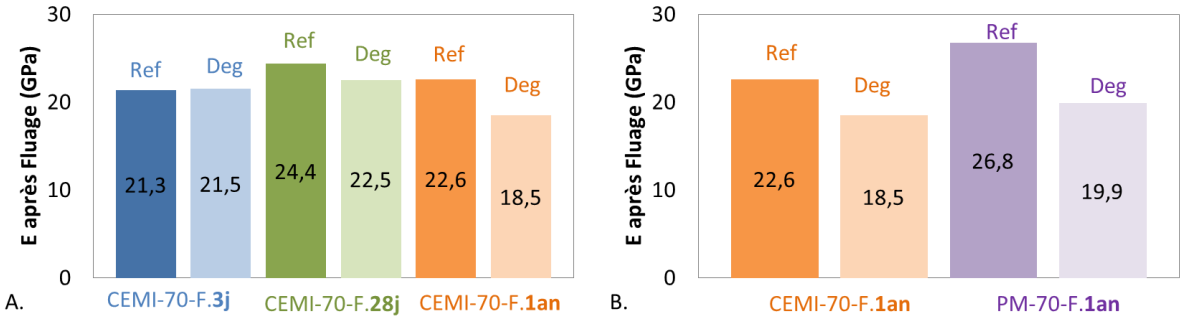


Figure IV-13 : Module d'Young des échantillons après fluage

Après l'essai de fluage et la détermination du module d'Young, la porosité des échantillons a été évaluée et comparée avec des échantillons immergés dans les mêmes solutions mais sans chargement. Cette évaluation a été réalisée aux âges de chargement 3 jours et 28 jours (mesure après la fin de l'essai de fluage). L'évolution de la porosité en fonction de l'âge du chargement est présentée dans la Figure IV-14.

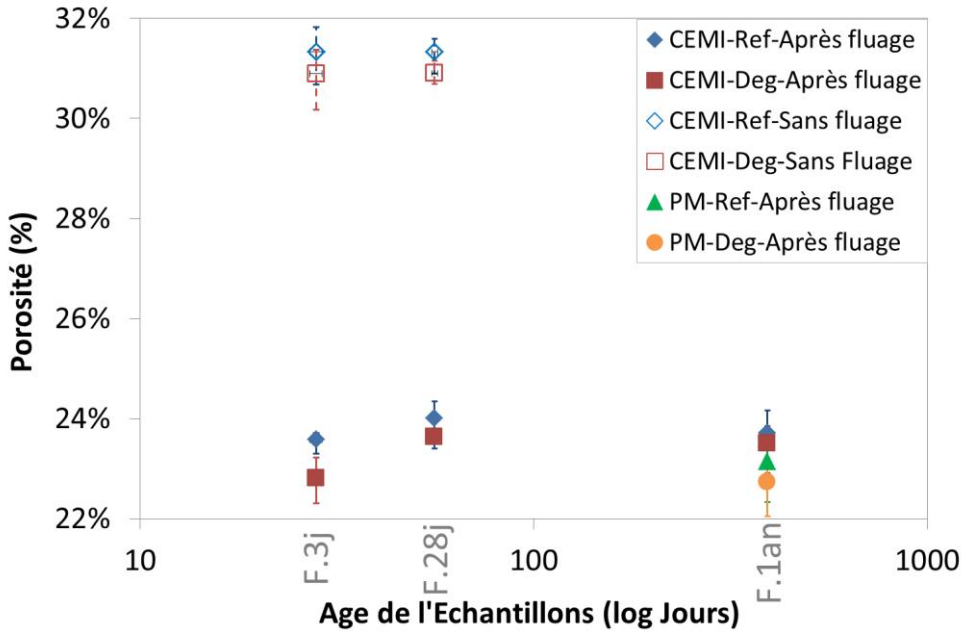


Figure IV-14: Evolution de la porosité en fonction de l'âge des échantillons creux avec et sans chargement

Ces résultats montrent que le chargement en compression réduit la porosité dans les deux solutions (eau de mer et eau du robinet). De même, cette réduction est accentuée quand le spécimen est chargé tôt. On peut en conclure également que l'attaque de l'eau de mer seule

n'a pas une grande influence sur la porosité des échantillons creux durant les premiers jours d'immersion et que les chargements mécaniques ont l'effet le plus prédominant sur la variation de la porosité. Ceci confirme que le fluage en compression réduit la porosité et qu'un endommagement a eu lieu suite à l'essai combiné. En comparant les types de ciment étudiés, on remarque que le mortier à base de ciment résistant PM a une porosité plus petite que les mortiers à base de CEMI ordinaire, ce qui est cohérent avec les résultats précédents sur le module d'Young.

L'influence du comportement de chaque couche dégradée sur le fluage global ne peut pas être évaluée expérimentalement, mais son analyse est importante pour définir le potentiel de déplacement associé à la composition chimique du ciment.

IV.3 EXPLOITATION DES RESULTATS NUMERIQUES DU FLUAGE DANS L'EAU DE MER

Dans cette partie, on présente les résultats de fluage des six zones de pâtes cimentaires modifiées chimiquement. Ceci doit permettre de comprendre l'effet de l'attaque de chaque ion sur le fluage de la microstructure. Par la suite, on présentera une comparaison entre une microstructure saine et une microstructure multicouche attaquée par l'environnement marin (représentée par un assemblage des couches). L'âge d'exposition à l'eau de mer est fixé à 3 jours mais l'âge d'application du chargement varie d'une simulation à une autre comme résumé dans la Figure IV-7 et le Tableau IV-1.

IV.3.1 Effet de chaque ion sur le fluage de la pâte de ciment

La microstructure de pâte hétérogène est une donnée d'entrée du modèle de fluage, et les phases CSH sont considérées comme les seules phases responsables du fluage. D'où l'intérêt d'identifier le pourcentage des C-S-H présents dans la microstructure à l'âge de l'application de la charge. La Figure IV-15 présente les pourcentages des C-S-H dans chaque couche à l'âge de chargement (28 jours) et la variation de la complaisance ''J'' de fluage pendant une durée de 3 ans de chargement. La valeur t=0 correspond à l'âge de l'application du chargement (28 jours ici).

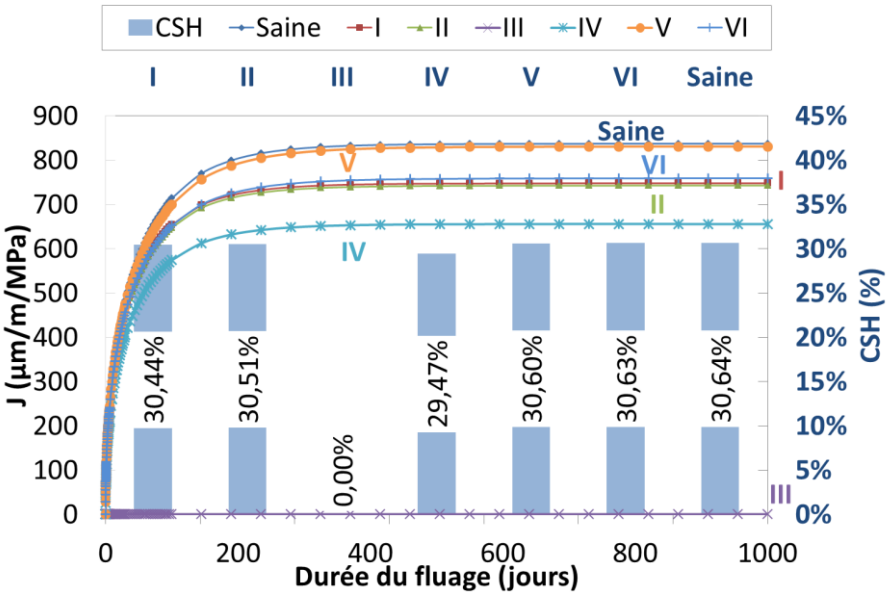


Figure IV-15: Variation de la complaisance de fluage en fonction de la durée du chargement et pourcentages de CSH dans les couches à l'âge du chargement (28 jours).

On remarque que la complaisance de fluage augmente rapidement pendant les premiers jours de l'application de la charge et ensuite elle se stabilise et suit une évolution asymptotique, décrivant un déplacement viscoélastique faible.

La couche riche en brucite, modélisée dans la **couche I**, et la couche riche en $CaCO_3$, modélisée dans la **couche II**, enregistrent une complaisance de fluage inférieure à celle de la microstructure saine intacte.

La **couche III** se caractérise par une complaisance de fluage nulle, cohérente avec l'absence de C-S-H dans cette couche. Ce résultat provient de l'hypothèse que seules les CSH fluent.

La **couche IV**, modélisant la formation du gypse, enregistre la plus petite quantité de C-S-H (29,47%), après la **couche III**, et donc la deuxième plus petite complaisance au fluage (avec une valeur maximale de 656 $\mu m/m/MPa$). De plus, cette couche se caractérisait par la plus faible porosité (Figure III-41).

La **couche V**, modélisant la couche riche en ettringite, a une complaisance de fluage similaire à la couche saine non attaquée.

La **couche VI**, modélisant l'action des chlorures et la formation de sel de Friedel, a une complaisance de fluage similaire aux **couches I** et **II** et inférieure à la **couche non attaquée**.

On note que la valeur maximale calculée, après 3 ans de chargement dès l'âge de 28 jours, atteint 650-850 $\mu m/m/MPa$.

Similairement, des simulations de fluage ont été réalisées pour des pâtes de ciment chargées à l'âge de 4 mois (Figure IV-16) et 6 mois (Figure IV-17). L'attaque de l'eau de mer avait débuté à l'âge de 3 jours. Le taux de CSH étant plus élevé qu'à 3 jours (sauf celui de la couche III), le fluage est ainsi plus grand.

On remarque qu'il n'y a pas de différence entre la complaisance au fluage déterminée aux âges de chargement de 4 et 6 mois. Cela pourrait être dû au fait que la microstructure évolue peu en terme d'hydratation et que le pourcentage de C-S-H n'augmente pas significativement entre ces deux âges de chargement.

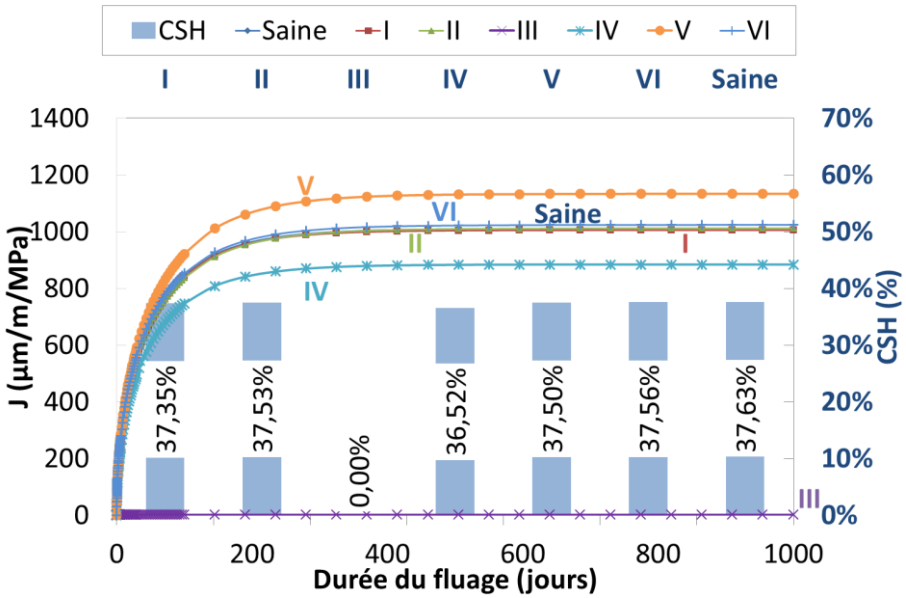


Figure IV-16 : Variation de la complaisance de fluage en fonction de la durée de chargement et pourcentages de CSH dans les couches à l'âge de chargement (4 mois).

On peut également conclure de ces figures que la couche riche en ettringite (**couche V**) a enregistré le fluage le plus élevé et que la couche riche en gypse (**couche IV**) a enregistré le fluage le plus faible, quel que soit l'âge d'application de la charge en raison de la plus faible quantité de C-S-H. Notons que le caractère expansif de l'ettringite (pressions de cristallisation) n'est pas pris en compte par le modèle. Les résultats expérimentaux obtenus avec les deux ciments utilisés n'ont effectivement pas mis en évidence une expansion et un endommagement macroscopiques après deux ans de suivi.

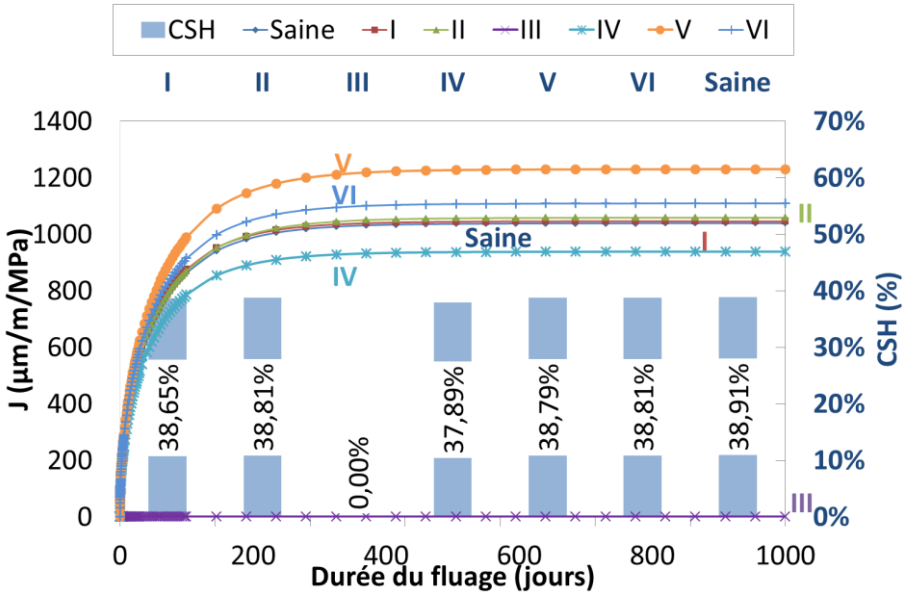


Figure IV-17 : Variation de la complaisance de fluage en fonction de la durée de chargement et pourcentages de CSH dans les couches à l'âge de chargement (6 mois).

Le graphique de la Figure IV-18 montre la complaisance maximale enregistrée après 3 ans de chargement en fonction de la proportion de CSH considérée dans le calcul. Ce graphique rejoint les simulations réalisées aux âges de chargement suivants : 7 jours, 14 jours, 28 jours, 2 mois, 4 mois, et 6 mois (un point par couche et par âge de chargement).

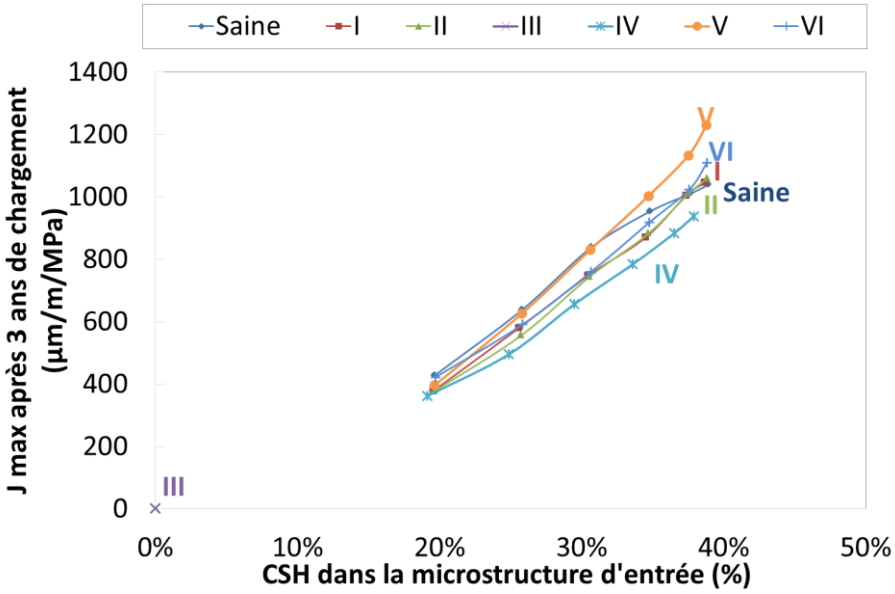


Figure IV-18 : Evolution de Jmax après 3 ans de chargement des différentes couches en fonction du taux de CSH considéré comme donnée d'entrée au modèle

On peut conclure de la Figure IV-18 que le modèle adopté restitue la différence entre les couches modifiées chimiquement même si on avait le même taux de CSH dans ces microstructures. De manière globale, ceci est cohérent avec l'hypothèse du modèle mécanique qui considère que les CSH sont les phases responsables du fluage.

IV.3.2 Effet de l'attaque de l'eau de mer sur le fluage de la pâte de ciment

Dans cette partie l'application du fluage à 28 jours a été évaluée. Sa complaisance est présentée dans la Figure IV-19 avec la quantité de CSH présente dans la microstructure.

On remarque que la quantité de CSH présente dans la microstructure saine est supérieure à celle de la microstructure dégradée en raison de la consommation des CSH par l'attaque de l'eau de mer. Cette différence dans la quantité des CSH est essentiellement due à la couche III qui représente la consommation des CSH et la formation de la thaumasite.

La complaisance de fluage montre une augmentation aux premiers jours de chargement puis une stabilisation.

Le graphique de la Figure IV-20 résume la complaisance maximale enregistrée après 3 ans de chargement en fonction de la proportion de CSH considérée dans le calcul. Ce graphique rejoint les simulations réalisées aux âges de chargement suivants : 7 jours, 14 jours, 28 jours, 2 mois, 4 mois, et 6 mois (un point par couche et par âge de chargement).

Contrairement à ce qui pourrait être attendu, on remarque que la complaisance de la microstructure saine est supérieure à celle de la microstructure immergée dans l'eau de mer. Ce résultat est attribué essentiellement à la quantité de CSH présente dans la microstructure à l'âge du chargement. Il faut noter que le modèle adopté restitue la différence de comportement entre les couches modifiées chimiquement même avec le même taux de CSH dans ces microstructures (Figure IV-20). Cependant, on ne peut pas déduire directement de ces résultats les tendances pour la déformation totale, car l'attaque de l'eau de mer fait aussi évoluer la porosité du matériau donc sa déformation élastique.

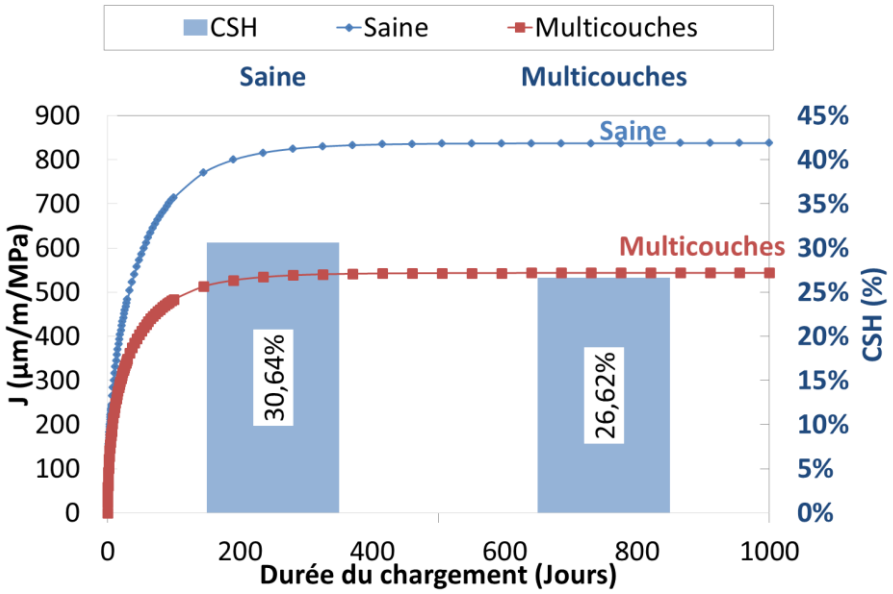


Figure IV-19 : Variation de la complaisance au fluage et de la quantité de CSH présent à l'âge de l'application de la charge (28 jours) en fonction de la durée de chargement

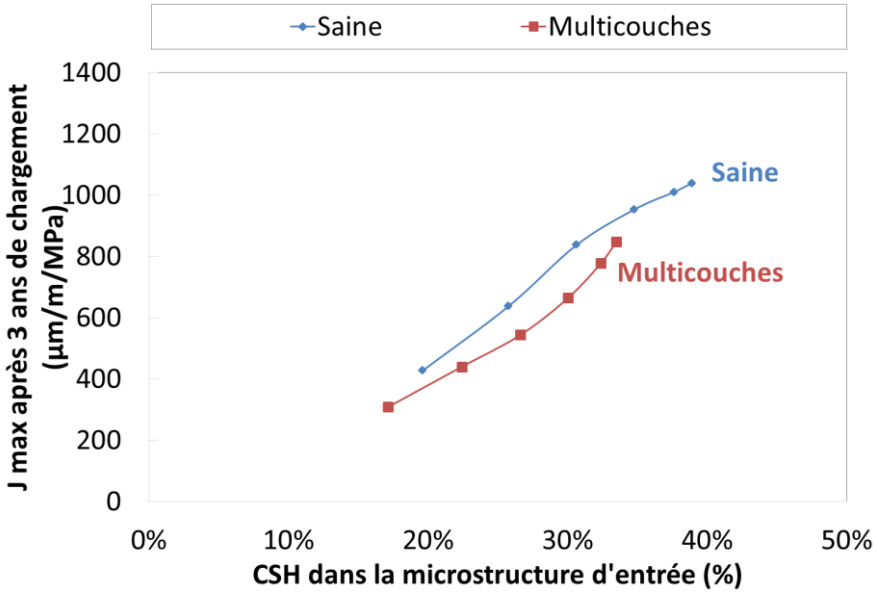


Figure IV-20: Evolution de Jmax après 3 ans de chargement des microstructures saine et multicouches en fonction du taux de CSH considéré comme donnée d'entrée au modèle

La Figure IV-21 montre le fluage des microstructures saine et multicouches quand elles sont chargées au même âge d'immersion dans l'eau de mer (Age 3 jours). Ce graphique montre aussi le pourcentage des CSH présent dans ces microstructures à l'âge du chargement.

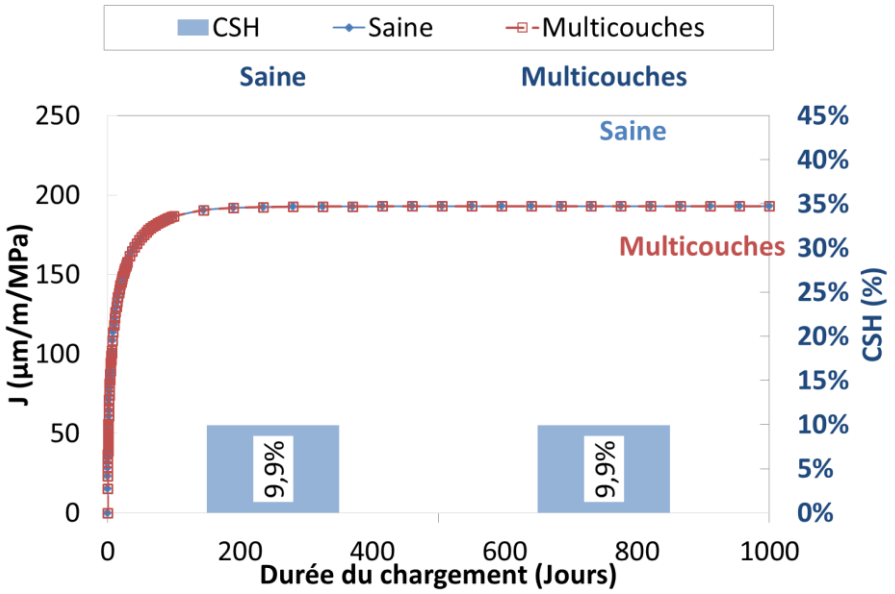


Figure IV-21: Variation de la complaisance au fluage et de la quantité de CSH présent à l'âge de l'application de la charge (3 jours) en fonction de la durée de chargement

On peut remarquer que le fluage dans la microstructure saine et multicouche reste le même, ainsi que la quantité de CSH. Ce résultat met en évidence le faible couplage modélisé.

En effet, ce code de fluage considère une seule microstructure qui est la microstructure générée à l'âge du chargement. A l'âge de 3 jours, la même microstructure est générée et cette microstructure représente la microstructure saine.

A l'âge de ''3 jours + ε'', l'attaque débute et ceci n'a pas été pris en compte dans cette partie. Une amélioration a été donc apportée, notamment dans la considération de l'évolution des phases tout au long de la durée du chargement. Ainsi, plusieurs microstructures seront prises en compte comme données d'entrées du modèle de fluage (Partie II.3.5.2). Pour simplifier les calculs, 40 microstructures ont été considérées pour une durée de chargement de 100 jours.

La Figure IV-22 montre les résultats du code de fluage considérant l'évolution des phases. Dans ce graphique on peut voir le fluage de la microstructure saine et celui de la microstructure multicouche, ainsi que la variation du pourcentage de CSH présent dans les 40 microstructures. Ce résultat est comparé avec le cas où il n'y a pas d'évolution des phases. Cette comparaison confirme l'effet de la variation des CSH tout au long de l'évolution de l'hydratation et de l'attaque de l'eau de mer.

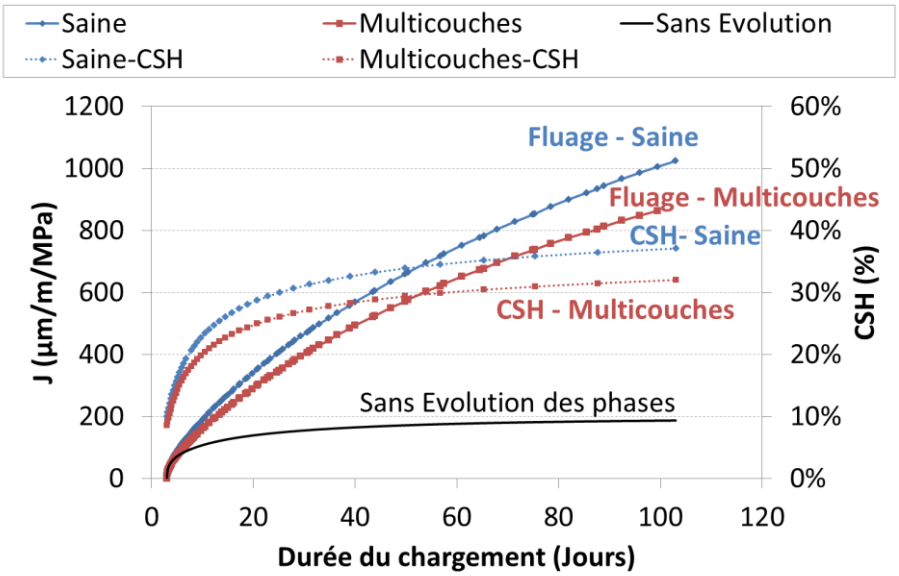


Figure IV-22 : Comparaison entre le fluage et la variation de la quantité de CSH de la couche saine et celui de la couche attaquée par l'environnement marin entre le code sans évolution de phases et celui avec évolution de phases

Tout d'abord, la quantité de CSH présent à l'âge de 3 jours est de 9,9% (Figure IV-21). Cette quantité considérée constante dans le premier code conduit à un fluage maximal de 200 µm/m/MPa au bout des 100 jours de chargement.

La complaisance déterminée à l'aide du second code (en considérant l'évolution des phases) est supérieure. Cette augmentation est due à la quantité de CSH qui augmente durant la durée du chargement et fait augmenter le fluage. Elle dépend principalement de l'évolution de l'hydratation de la matrice cimentaire et la modification des phases due à l'attaque de l'eau de mer.

Comme dans les cas observés à l'âge de chargement de 28 jours, on remarque que la couche saine enregistre une complaisance légèrement supérieure à celle de la couche dégradée. Ceci est dû à l'évolution des CSH dans ces couches. En effet, à cause de l'attaque de l'eau de mer et surtout la présence de la couche III, la quantité de CSH enregistrée dans la couche saine est à tout instant supérieure à la microstructure dégradée. Le fluage le plus important est alors enregistré dans la microstructure de pâte saine.

En corrélant l'évolution de la complaisance suite au chargement appliqué à l'âge de 3 jours à la variation de la quantité de CSH durant les 100 jours de chargement (Figure IV-23). On conclut que le modèle restitue la différence entre le comportement de la couche saine et la couche attaquée bien qu'il se base sur la quantité des CSH pour la viscoélasticité.

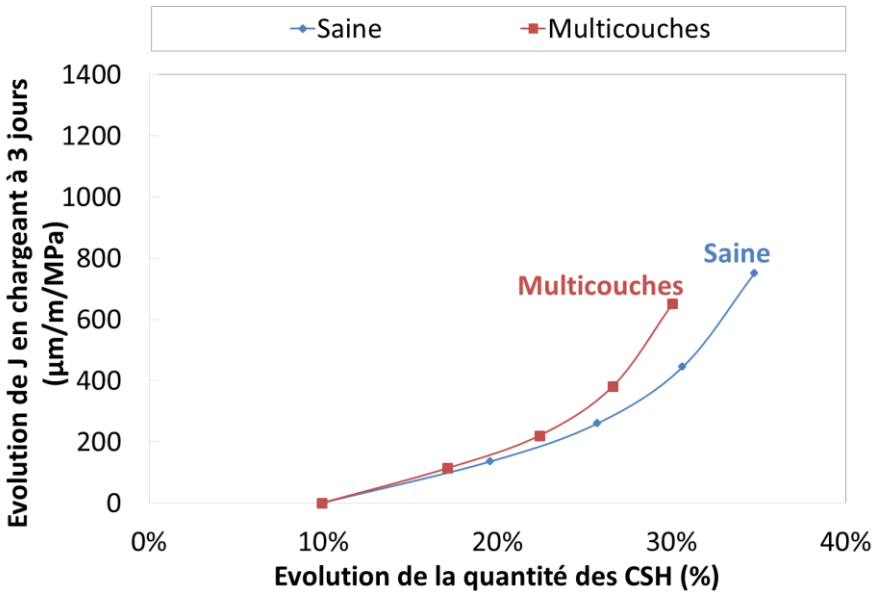


Figure IV-23 : Corrélation entre l'évolution de la complaisance et la quantité des CSH des couches saine et dégradé en chargeant à l'âge de 3 jours

IV.3.3 Passage à l'échelle mésoscopique du mortier

Le mortier est analysé après avoir déterminé les propriétés mécaniques dans les couches de pâtes modifiées chimiquement, de la microstructure saine et la microstructure multicouche (épaisseur de 90µm pour l'assemblage des six couches modifiées chimiquement (15µm/couche) et 10µm d'épaisseur pour la couche saine) (Figure II-21).

Le mortier est un assemblage de deux matériaux (une matrice de pâte homogène et les inclusions de sable). Les résultats obtenus au niveau de la pâte de ciment hétérogène, ont permis de déterminer les propriétés de la matrice homogène dans le mortier, et ainsi réaliser la modélisation à cette échelle.

Les coefficients viscoélastiques ne peuvent pas être homogénéisés. Pour cela des simulations du fluage sur une pâte de ciment homogène ayant les même dimensions que celle hétérogène ont été réalisées pour calibrer ses coefficients de fluage "K_i" donnant les mêmes complaisances que celles calculées sur la pâte hétérogène.

Ce calcul a été effectué en utilisant le code qui tient compte de l'évolution des phases. La Figure IV-24 montre un exemple de corrélation des complaisances de la microstructure saine chargée à 3 jours.

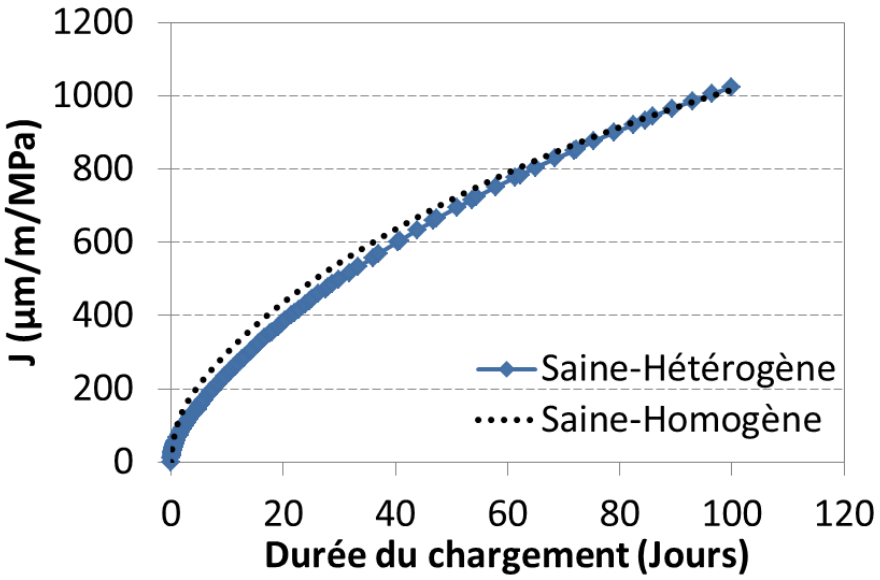


Figure IV-24 : Homogénéisation de la couche saine à l'âge de chargement de 3 jours

En ce qui concerne la résistance à la compression et à la traction, le module d'Young et le coefficient de Poisson, les valeurs obtenues avec le matériau hétérogène ont été adoptées (sections III.9 et III.10). Le Tableau IV-2 regroupe les paramètres adoptés pour la matrice cimentaire homogène.

Tableau IV-2: Récapitulatif des paramètres mécaniques de la matrice cimentaire

Microstructure	E (Pa)	V	K1 (GPa)	K2 (GPa)	K3 (GPa)	K4 (GPa)
Saine	5,33	0,345	40,00	13,00	8,00	0,80
I	5,33	0,345	45,00	13,50	8,00	0,80
II	5,33	0,345	43,00	13,00	7,00	0,85
III	7,56	0,325	10000,00	10000,00	5000,00	8000,00
IV	5,33	0,345	39,00	15,50	7,00	0,96
V	5,33	0,345	35,00	13,00	8,00	0,77
VI	5,33	0,345	35,00	13,00	6,00	0,86
multicouches	5,33	0,345	35,00	13,00	8,00	0,95

La Figure IV-25 et la Figure IV-26 montrent une comparaison entre la résistance et la rigidité du mortier et ceux de la pâte de ciment calculés à l'âge de 28 jours. La résistance en compression du VER sain de 10mm enregistre 26,7 MPa et la rupture est atteinte pour un

déplacement de $2x10^{-5}$m. Le VER multicouches de 10mm enregistre une résistance en compression de 6 MPa et la rupture est atteinte pour un déplacement de $7x10^{-6}$m.

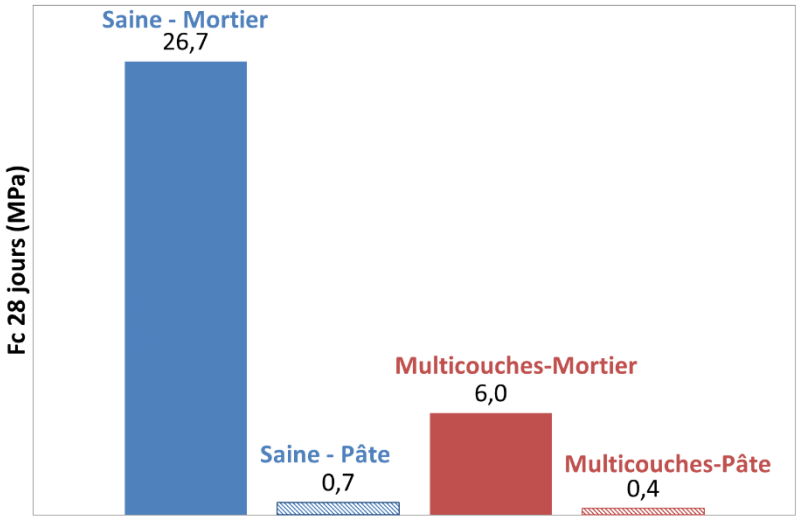


Figure IV-25 : Résistance du mortier sain et attaqué à l'âge de 28 jours

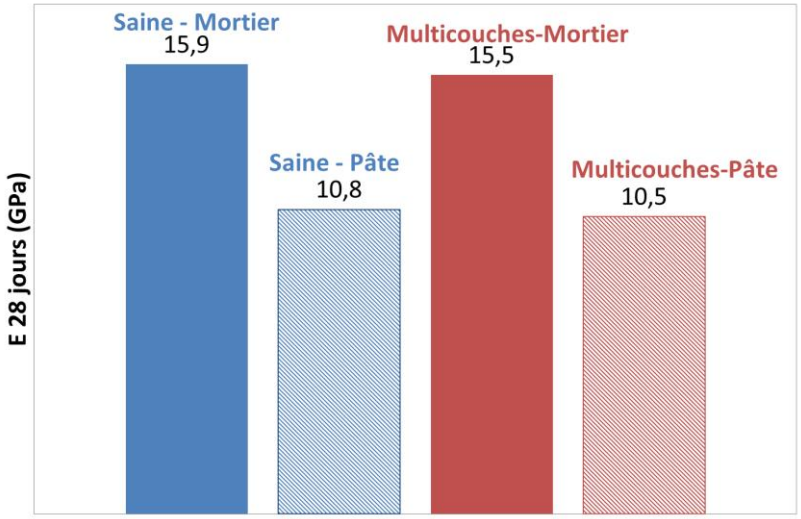


Figure IV-26: Module d'Young du mortier sain et attaqué à l'âge de 28 jours

Ces résultats mettent en évidence l'effet du sable dans l'amélioration des performances mécaniques des structures. En fait, nous pouvons constater que le mortier enregistre une résistance plus élevée que la pâte de ciment pour les deux spécimens sains et multicouches (Figure IV-25). De même, un module d'Young plus élevé a été obtenu dans le cas des volumes de mortier (Figure IV-26). Cette amélioration des propriétés est aussi observée au niveau du

coefficient de Poisson présenté dans la Figure IV-27 où on observe une diminution du coefficient de Poisson en passant à l'échelle du mortier.

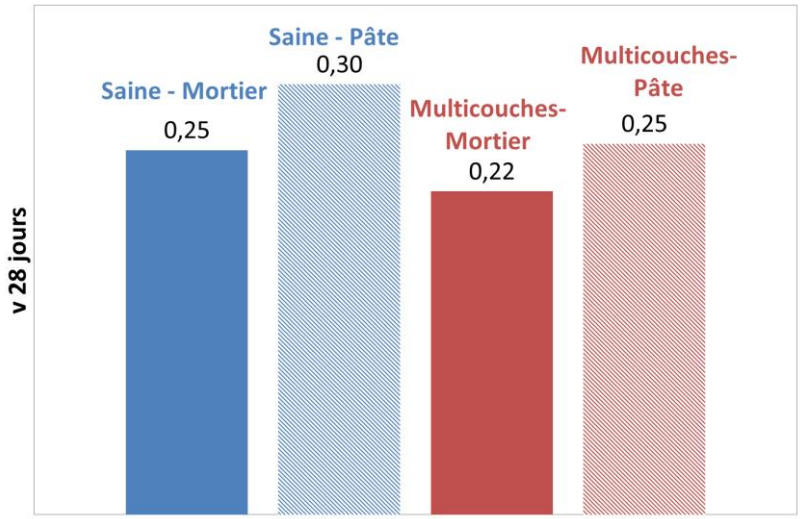


Figure IV-27 : Coefficient de Poisson du mortier sain et attaqué à l'âge de 28 jours

Nous pouvons également conclure de ces figures (Figure IV-25, Figure IV-26 et Figure IV-27) que la résistance du mortier chimiquement modifié est nettement inférieure à celle du mortier hydraté intact. Ceci est dû à la formation de phases ayant une résistance plus faible (en particulier les couches I, III et IV présentées dans la Figure III-45) et au fait que les simulations ont été réalisées avec une épaisseur dégradée de 90% et un pourcentage de modification des phases de 100%, représentant un niveau élevé de dégradation par l'eau de mer et représentant une longue durée d'immersion. Ce pourcentage élevé adopté dans les simulations conduit à une résistance en compression de 6 MPa pour un mortier dégradé, ce qui est nettement inférieur à la valeur mesurée en laboratoire (28,1 MPa) après 1 an d'immersion des mortiers dans une eau de mer de 70 g/L. De même, la taille de l'échantillon peut intervenir vu que la taille du VER est de 10 mm contre une hauteur de 140 mm et un diamètre de 70 mm expérimentalement.

En ce qui concerne la rigidité, des valeurs similaires ont été obtenues pour les volumes modifiés et intacts qui peuvent se justifier au niveau de la microstructure (Figure III-43) où les couches de pâtes chimiquement modifiées ont des modules d'élasticité presque similaires. Par ailleurs, l'attaque réduit le coefficient de Poisson. Les résultats obtenus mettent en évidence la compétition entre la résistance et la rigidité dans la structure de mortier.

La Figure IV-28 montre une comparaison entre les déplacements spécifiques dus au fluage appliqué à l'âge de 3 jours calculés numériquement et ceux déterminés expérimentalement pour les mortiers creux sains et attaqués.

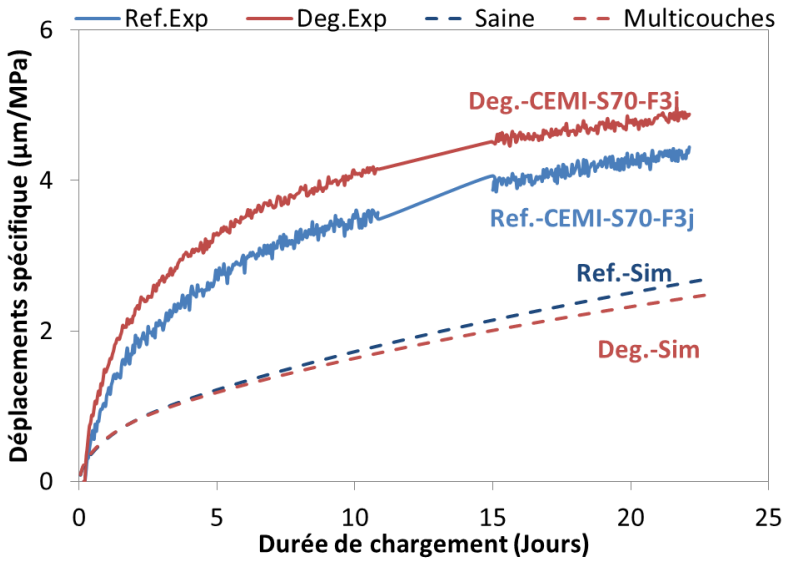


Figure IV-28 : Fluage du mortier à l'âge de 3 jours : approches expérimentale et numérique

La Figure IV-29 montre une comparaison entre les déplacements spécifiques dus au fluage appliqué à l'âge de 28 jours calculés numériquement et ceux suivis expérimentalement pour les mortiers creux sains et attaqués.

Au jeune âge, l'effet du couplage attaque eau de mer-fluage n'est pas prédominant. En effet les déplacements dus au fluage sont presque les mêmes pour un mortier sain et un mortier dégradé.

Suite au chargement à 28 jours, le couplage se prononce et une différence est enregistrée pour le fluage des échantillons témoins et celui des spécimens dégradés. D'où, l'environnement marin favorise le fluage des mortiers.

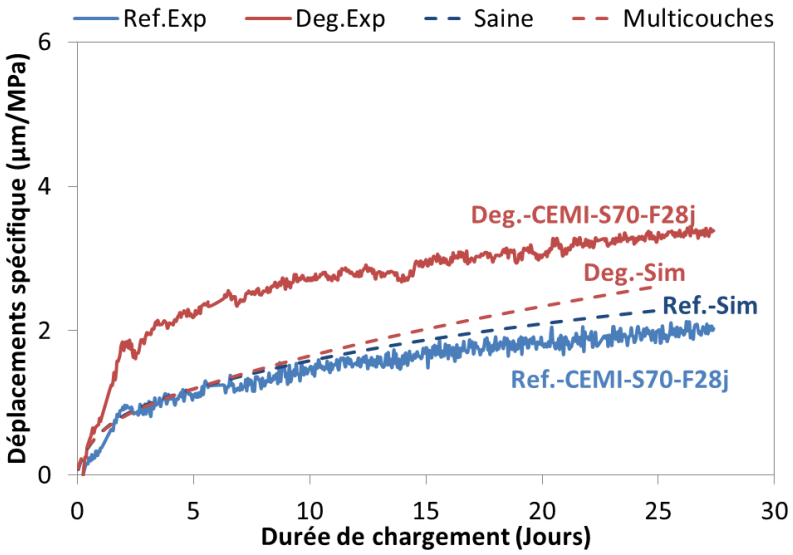


Figure IV-29: Fluage du mortier à l'âge de 28 jours : approches expérimentale et numérique

En comparant les déplacement de fluage à long terme (en réinitialisant le courbes après 3 jours de chargement) (Figure IV-30 et Figure IV-31), on remarque que la différence observée entre les calculs de fluage et son suivi au laboratoire diminue.

On remarque alors une bonne cohérence globale observée entre les résultats fournis par le protocole expérimental original développé et le modèle multi-échelle proposé.

En effet, en chargeant à 3 jours (Figure IV-30), on remarque que l'effet à long terme s'inverse et que les échantillons témoins fluent légèrement plus que les échantillons dégradés. Ces résultats soulignent l'effet de lixiviation existant dans les échantillons témoins immergés dans les eaux de robinet.

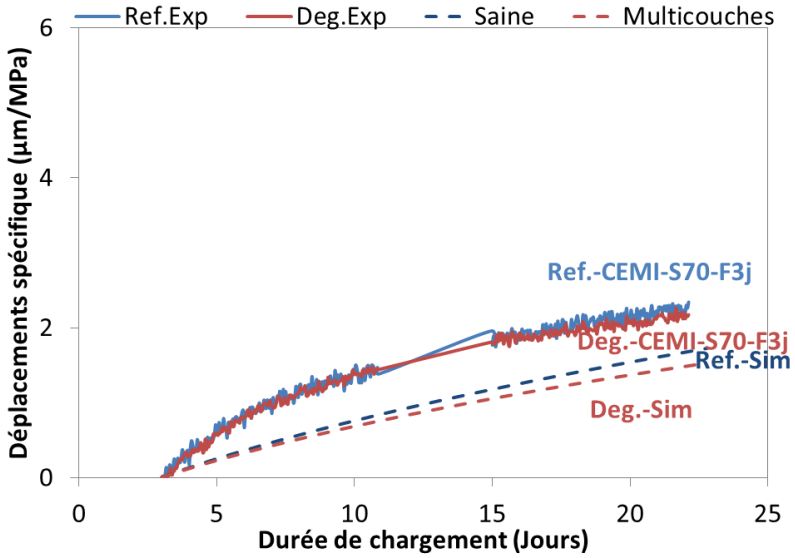


Figure IV-30 : Comportement à long terme des échantillons de mortiers chargés à l'âge de 3 jours

L'application du chargement à 28 jours (Figure IV-31), montre un fluage à long terme similaire entre les échantillons témoins et dégradés. Ceci confirme la compétition entre les effets positifs et les effets négatifs du couplage chemo-mécanique, qui se compensent à long terme.

Cette compensation globale a aussi été observée dans les résultats fournis par le protocole expérimental original développé.

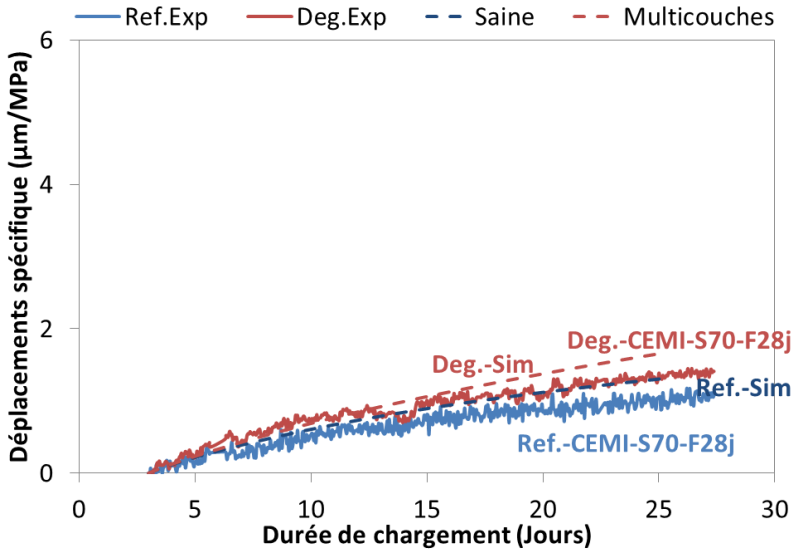


Figure IV-31: Comportement à long terme des échantillons de mortiers chargés à l'âge de 28 jours

IV.4 BILAN

Le but de ce chapitre est de décrire les méthodologies chemo-mécaniques originales développées pour l'étude des matériaux cimentaires exposés à une solution d'eau de mer et à un chargement mécanique prolongé, et les résultats obtenus. Ceci a été réalisé à l'aide d'un nouveau dispositif expérimental et d'un outil numérique multi-échelles complémentaire développés pour cette recherche. Le modèle numérique s'est basé sur les propriétés mécaniques intrinsèques aux phases et n'a pas été calibré au cours de ce travail.

Le dispositif développé dans ce travail a permis le suivi expérimental en temps réel du fluage et de la dégradation de l'eau de mer. Mais l'analyse du couplage fluage – attaque eau de mer à l'échelle microscopique des hydrates est difficile expérimentalement. De même, le découplage entre les effets des ions marins et l'étude de l'influence de chacun d'eux sur le fluage et les propriétés mécaniques au laboratoire est fastidieux. D'où le recours à un modèle numérique multi-échelles capable d'étudier le couplage fluage-attaque eau de mer et d'interpréter l'effet de chaque réaction chimique sur les changements de phases et sur le fluage. Le modèle chimique proposé a considéré des taux d'attaque et des épaisseurs modifiées chimiquement très élevés, qui n'auraient pas pu être atteints expérimentalement car l'attaque de l'eau de mer est lente et la détermination des épaisseurs modifiées chimiquement représente elle-même une campagne expérimentale.

Les résultats obtenus montrent que le fluage à court terme des structures dans l'eau de mer est plus accentué que dans l'eau de robinet. A long terme les effets nocifs et positifs du couplage chemo-mécanique observé à l'échelle microscopique se compensent : la variation de la porosité, la différence entre propriétés mécaniques des phases dissoutes et formées, réduction des échanges ioniques avec l'environnement marin vu la présence des ions chlorures et via la création de couches surfaciques protectrices à base de calcium et de magnésium.

Finalement, ces nouvelles approches numériques et expérimentales proposées sont prometteuses et complémentaires et conduisent à des résultats globalement cohérents.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'analyse des structures en zones sous-marines se concentre essentiellement sur des essais de caractérisation des matériaux cimentaires immergés dans solutions sulfatiques ou riche en ions chlorures. L'étude de la combinaison des ions de l'eau de mer a été rarement abordé dans la littérature surtout au niveau du couplage chemo-mécanique associant les phénomènes de dégradations chimiques de l'eau de mer et l'évolution du comportement mécanique. Choisir seulement un indicateur chimique ou mécanique apparaitrait alors comme réducteur et insuffisant. Ainsi, l'objectif de cette thèse était de démontrer l'utilité d'une approche chemo-mécanique multi-échelles dans le domaine de la durabilité des structures en zone marines.

Les matériaux constitutifs de ces structures sont exposés à la fois aux dégradations chimiques induites par l'environnement et aux sollicitations mécaniques des chargements à court terme et de longue durée (fluage). La gestion à long terme de ces structures particulières nécessite donc d'analyser le couplage chemo-mécanique et de le caractériser aux échelles microscopiques et macroscopiques, d'où le développement de protocoles expérimentaux et des modèles numériques innovants capables de prédire leur fiabilité sur de longues durées.

En particulier, les structures offshores dans les environnements marins sont soumises aux effets contradictoires des réactions chimiques entre les ions de l'eau de mer et les phases de la matrice cimentaire. Ceci résulte d'une part, de la précipitation de nouvelles phases et de la réduction possible de la porosité en surface, limitant la diffusion des ions agressifs au sein de la microstructure, et d'autre part, de la dissolution de produits d'hydratation et de la formation des phases expansives favorisant la formation et la propagation des microfissures, et la diffusion des ions agressifs au sein de la microstructure.

Une eau de mer reconstituée avec tous les ions marins a été utilisée. L'approche expérimentale du couplage chemo-mécanique a permis le suivi mécanique de la résistance et de la rigidité, et des indicateurs classiques à l'échelle macroscopique comme la perte de masse ou de volume. Les variations mécaniques et macroscopiques observées conduisent à s'interroger sur leurs origines. Des analyses de la microstructure (ATG-DTG, MEB-EDS, et DRX) ont permis d'identifier les phases dissoutes et formées au sein de la matrice cimentaire suite à sa réaction avec les ions de l'eau de mer. Mais ces phénomènes élémentaires microscopiques sont couplés, et donc la majorité des indicateurs expérimentaux macroscopiques sont influencés par plusieurs paramètres. De plus la dégradation macroscopique est relativement lente. Un modèle numérique chemo-mécanique complémentaire est donc indispensable pour découpler

les effets de chaque ion, comprendre l'effet de chacun d'eux sur les propriétés mécaniques de la structure, et pouvoir prédire l'évolution de la microstructure et des propriétés macroscopique jusqu'à des états de dégradation avancés (à long terme).

L'étude expérimentale a porté sur la géométrie des échantillons (creux et pleins) et deux types de ciment : un ciment Portland couramment utilisé dans les constructions marines (nommé PM) et un ciment Portland non conforme pour ces applications (nommé CEMI). Cette comparaison a permis de confirmer l'indice de Sadran comme un indicateur intéressant en amont de l'utilisation des ciments dans les environnements marins. En effet, les évolutions macroscopiques les plus faibles ont été enregistrées dans le cas des cylindres pleins coulés avec du ciment PM, résistant à l'eau de mer selon l'indice de Sadran. Le suivi macroscopique a montré un gain de matière déposée à la surface des échantillons et sa plus grande épaisseur a été notée dans le cas des cylindres creux fabriqués avec du ciment ordinaire (CEMI). Une analyse de quelques publications a également confirmé l'intérêt de l'indice de Sadran pour anticiper la stabilité volumique et mécanique des matériaux cimentaires. Ces observations macroscopiques et mécaniques conduisent à s'interroger sur leur origine ce qui a nécessité un recours aux observations microscopiques. A l'échelle microscopique, la compétition entre les ions a été soulignée. En effet, l'effet protecteur des couches de brucite et de carbonate de calcium surfacique a pu être détecté. Le gain de matériaux observé macroscopiquement a été identifié par les analyses de caractérisations microscopiques. Leur évolution linéaire en fonction de la racine carrée du temps souligne ainsi la diffusion des ions. Le débat sur l'effet des ions chlorures souligné dans la littérature a pu être étudié. En effet, la présence des ions chlorures dans les solutions marines, et leur capacité à diffuser rapidement au sein de la matrice cimentaire a pu être observée. Leur présence a été détectée via les essais de diffraction aux rayons X et observations au microscope électronique à balayage associé à une analyse EDS. Ainsi, en présence des ions chlorure l'effet nocif et expansif de l'attaque sulfatique a été atténué.

La salinité des eaux de mer joue un rôle important puisque les océans et les eaux de mer naturelles ayant la même composition ont des salinités différentes. Ainsi, deux salinités différentes (S=35g/L et S=70g/L) ont été étudiées. L'augmentation de la salinité n'a pas entraîné des expansions significatives, même dans le cas des cylindres creux où la diffusion est plus rapide. On conclut alors que l'attaque sulfatique dans l'eau de mer n'est pas prédominante ici.

Nous avons développé un modèle chemo-mécanique partant de l'échelle microscopique des hydrates et combinant l'hydratation et l'attaque de l'eau de mer pour estimer les propriétés

mécaniques des microstructures. Ce modèle consiste à associer deux codes CemPP et Cast3M et peut être utilisé sans aucune calibration puisque les propriétés mécaniques attribuées à chaque phase sont considérées intrinsèques.

Cette approche de modélisation souligne l'importance d'examiner tous les ions présents dans l'eau de mer puisque chaque ion et chaque réaction participe soit à une amélioration, soit à une dégradation, avec des effets différents sur le module élastique et la résistance, affectant ainsi le comportement global de la structure. L'outil numérique présenté permet ainsi une analyse complémentaire aux expériences menées au laboratoire.

L'effet des chargements mécaniques de long terme auxquels les structures offshores sont soumises a aussi été abordé. On peut noter que l'étude bibliographique n'a pas permis d'identifier des travaux associant le fluage à l'attaque de l'eau de mer. Ainsi dans ce travail, une approche originale expérimentale et numérique a été proposée. Dans l'objectif d'évaluer l'effet du fluage sur les structures offshores dégradées, un dispositif expérimental original a été aussi développé. Ce dernier permet l'application d'une charge mécanique constante sur des éprouvettes pouvant être pleines ou creuses immergées dans de l'eau de mer reconstituée et/ou traversées par cette même eau. L'essai a permis d'exposer les échantillons de mortiers creux à l'eau de mer dès un jeune âge (3 jours) et les charger en compression à différents âges (3 jours, 28 jours et 1 an). L'étude montre que l'eau de mer favorise les déformations dues au fluage notamment lorsque les structures sont sollicitées mécaniquement à jeune âge. L'effet du couplage entre le fluage et l'attaque de l'eau de mer à long terme n'a pas semblé prédominant. Les effets protecteurs et nocifs de la réaction des phases de la matrice cimentaire avec l'eau de mer semblent se compenser et le taux de dégradation chimique global était vraisemblablement faible.

Le suivi de l'évolution de la microstructure en temps réel a nécessité le développement d'un modèle numérique multi-échelles chemo-mécanique le plus représentatif possible du matériau tenant compte de l'hydratation du ciment associée aux attaques chimiques et au fluage utilisant des lois de comportement locales intrinsèques. La modélisation a été réalisée à l'échelle de la matrice cimentaire (en dissociant les effets de chaque réaction chimique en cohérence avec l'observation expérimentale de fronts de dissolution/précipitation) et du mortier en se basant sur la technique d'homogénéisation. Les résultats à l'échelle des hydrates montre la compétition entre des couches qui fluent plus que d'autres, et une influence de chacune d'elles sur le fluage global des mortiers. Les déplacements de fluage calculés à l'échelle des mortiers sont en bon accord avec les déplacements mesurés sur les échantillons de mortiers creux à l'aide du dispositif implémenté. Alors, on peut conclure que ce modèle

sert comme un outil complémentaire aux expériences et permet de caractériser le comportement viscoélastique des matériaux cimentaires offshores soumis à un chargement de fluage à l'échelle microscopique et mésoscopique. Par conséquent, cette approche chemo-mécanique semble prometteuse et fournit un outil d'évaluation mécanique qui peut être utilisé pour l'optimisation et le développement de constructions offshores durables.

A l'issu de ce travail mené, nous avons pu répondre à plusieurs interrogations mais d'autres ont été soulevées. **En perspectives**, le suivi des échantillons de mortiers immergés dans les solutions marines est toujours en cours vu que la dégradation par l'eau de mer est lente, tout au moins au niveau de ses conséquences macroscopiques. Des essais de fluage sur des durées supérieures sont également prévus. Parallèlement, le couplage fluage-attaque eau de mer nécessite d'être mieux caractérisé et un nouveau dispositif de suivi de la dégradation des structures immergées dans la mer est en cours de fabrication pour solliciter les échantillons en compression et en traction. Ce dispositif, ayant des dimensions plus grandes, permettra d'inclure les structures en béton dans l'étude de durabilité. Avec le modèle multi-échelles proposé, un modèle macroscopique pourra être proposé en passant de l'échelle du mortier à celle du béton par la même méthode adoptée relative au passage de l'échelle de la pâte à celle du mortier. De même, la réalisation des essais de fluage en flexion pour les structures entaillées immergées dans l'eau de mer permettrait d'étudier les regains mécaniques et la fermeture des fissures et de mettre en évidence les éventuels effets de l'auto cicatrisation des matériaux cimentaires en milieu marin (couplage hydratation-attaque eau de mer-fluage-auto cicatrisation).

Bien que les observations au MEB à l'échelle de la matrice cimentaire fournissent des informations sur les transformations des phases, des observations à l'échelle des mortiers et béton restent intéressantes pour étudier l'influence l'interface entre les granulats et la matrice cimentaire.

Des essais de nano-indentation et micro-indentation peuvent aussi être menés dans le but d'apporter des éléments supplémentaires sur les fronts d'attaque à l'origine des regains et des pertes mécaniques mis en évidence par la simulation à l'échelle microscopique. Ces essais pourraient confirmer le choix des remplacements de phases adoptés comme hypothèses dans le modèle chimique.

Une amélioration pourra être apportée à ce modèle notamment l'évolution des épaisseurs des couches dégradées avec la prise en compte explicite du transport ionique (avec et sans chargement mécanique), l'évaluation du rôle de l'interface inclusions-matrice cimentaire, et

de l'effet des sollicitations mécaniques sur la porosité de la microstructure. D'où la nécessité de créer une boucle entre ces deux codes CemPP et Cast3M et utiliser un modèle chimique de transport ce qui n'a pu être réalisable à ce stade.

Enfin, le milieu marin ne se limite pas à la partie immergée, mais peut s'étendre aux zones de marnage et d'éclaboussures et à la côte. En effet, d'après les normes de construction, ce milieu peut être divisé en trois zones principales : les zones atmosphériques, les zones de marnage (humidification/séchage) et les zones immergées. La zone de marnage est critique vu que les structures construites dans cette zone sont soumises alternativement à des phénomènes d'humidification par l'eau de mer puis au séchage à l'air ambiant. Vu sa complexité et son importance dans le domaine de la durabilité, cette zone devrait être abordée ainsi que le couplage chemo-mécanique serait fort utile pour des structures construites en zone de marnage et soumises au fluage (en compression, traction et flexion).

REFERENCES

Al-Amoudi, O.S.B., Maslehuddin, M., Abdul-al, Y.. A.B., 1995. Role of chloride ions on expansion and strength reduction in plain and blended cements in sulfate environments. Construction and Building Materials 9, 25–33.

Amiri, O., Aït-Mokhtar, A., 2006. Predicting service life of reinforced structures under marine environment: Combined effects of diffusion coefficient and chloride binding. The Arabian Journal for Science and Engineering 31, 43–52.

ASTM C150, 2002. 04a, Standard specification for Portland cement.

Atrushi, D.S., 2003. Tensile and Compressive Creep of Early Age Concrete : Testing and Modelling. The Norwegian University of Science and Technology Trondheim, Norway.

Balonis, M., Lothenbach, B., Le Saout, G., Glasser, F.P., 2010. Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. Cement and Concrete Research 40, 1009–1022. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.03.002

Bazant, Z.P., 2001. Creep of concrete, in: Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier, pp. 1791–1800.

Bazant, Z.P., Ozbolt, J., 1990. Nonlocal Microplane Model for Fracture, Damage and Size Effect in Structures. Journal of Engineering Mechanics 116, 2485–2505.

Bazant, Z.P., Prasannan, S., 1989a. Solidification theory for aging creep. I : Formulation. Journal of Engineering Mechanics 115, 1691–1703.

Bazant, Z.P., Prasannan, S., 1989b. Solidification Theory for Concrete Creep. II: Verification and Application. Journal of Engineering Mechanics 115, 1704–1725.

Bazant, Z.P., Prasannan, S., 1988. Solidification theory for aging creep. Cement and Concrete Research 18, 923–932.

Bazant, Z.P., Rossow, E.C.C., Horrigmoe, G., 1981. Finite element program for creep analysis of concrete structures. Trans. 6th Int. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology,.

Bazant, Z.P., W. P. Murphy, 1995. Creep and shrinkage prediction model for analysis and design of concrete structures - model B3*. Materials and Structures 28, 357–365.

Bazant, Z.P., Wu, S.T., 1974. Rate-type creep law of aging concrete based on Maxwell chain. Matériaux et Constructions 7, 45–60.

Bensted, J., 1999. Cement & Concrete Composites Thaumasite background and nature in deterioration mortars and concretes. Cement and Concrete Research 21, 117–121.

Bentz, D.P., 1995. A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Program. I. Hydration Rate, Heat of Hydration, and Chemical Shrinkage. NISTIR 5756.

Bernard, F., Kamali-Bernard, S., 2010. Performance simulation and quantitative analysis of cement-based materials subjected to leaching. Computational Materials Science 50, 218–226. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.08.002

Bernard, O., Ulm, F.J., Germaine, J.T., 2003. Volume and deviator creep of calcium-leached cement-based materials. Cement and Concrete Research 33, 1127–1136. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00021-8

Berthollet, A., 2003. Contribution à la modélisation du béton vis-à-vis vieillissement et de la durabilité: interaction des déformations de fluage et du comportement non-linéaire du matériau. L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Biczok, I., 1967. Concrete Corrosion and Concrete Protection. Chemical Publishing co., inc., New York.

Bissonnette, B., Pigeon, M., 2000. Le comportement viscoélastique du béton en traction et la compatibilité déformationnelle des réparations. Materials and Structures/Matériaux et Constructions 33, 108–118.

Bonen, D., Cohen, M.D., 1992. Magnesium sulfate attack on Portland cement paste: I. Microstructural analysis. Cement and Concrete Research 22, 169–180.

Boudache, S., 2019. Qualification des matériaux cimentaires exposés à l'attaque sulfatique externe : étude des mécanismes et proposition d ' indicateurs. École centrale de Nantes.

Boudache, S., Rozière, E., Loukili, A., Izoret, L., 2021. Towards common specifications for low- and high-expansion cement-based materials exposed to external sulphate attacks. Construction and Building Materials 294, 123586. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123586

Briffaut, M., 2010. Étude De La Fissuration Au Jeune Âge Des Structures Massives En Béton :

Influence De La Vitesse De Refroidissement , Des Reprises De Bétonnage Et Des Armatures. Thèse de l'Université Paris 6.

Briffaut, M., Benboudjema, F., Torrenti, J.M., Nahas, G., 2012. Concrete early age basic creep: Experiments and test of rheological modelling approaches. Construction and Building Materials 36, 373–380. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.101

Brooks, J.J., 2015. Creep of Concrete, in: Concrete and Masonry Movements. pp. 281–348. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801525-4.00010-8

Brooks, J.J., 2005. 30-Year Creep and Shrinkage of Concrete. Magazine of Concrete Research 57, 545–556. https://doi.org/10.1680/macr.2005.57.9.545

Brown, P.W., Doerr, A., 2000. Chemical changes in concrete due to the ingress of aggressive species. Cement and Concrete Research 30, 411–418. https://doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00266-5

Brown, P.W., Taylor, H.F.W., 1998. The role of ettringite in external sulfate attack, in: Quebec Seminar on Sulfate Mechanisms. Quebec, Canada.

Calvé, O. Le, 2002. Propriétés Physiques du Milieu Marin Un cours d'introduction à l'océanographie physique. Avenue G. Pompidou - BP56 83162 LA VALETTE DU VAR CEDEX.

Carol, I., Bazant, Z.P., Prat, P., 1991. Geometric damage tensor based on microplane model. Journal of Engineering Mechanics 117, 2429–2448.

Carol, I., Murcia, J., 1989. A model for the non-linear time-dependent behaviour of concrete in compression based on a Maxwell chain with exponential algorithm. Materials and Structures 22, 176–184. https://doi.org/10.1007/BF02472185

Cherif, R., Hamami, A.A., Meusnier, J., 2016. Effet de la composition chimique de la solution interstitielle des matériaux cimentaires sur le transfert des ions chlorure. Academic Journal of Civil Engineering- Special Issue 34, 586–593.

Collepardi, M., 2003. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. Cement and Concrete Composites 25, 401–407. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00080-X

Collett, G., Crammond, N.J., Swamy, R.N., Sharp, J.H., 2004. The role of carbon dioxide in the formation of thaumasite. Cement and Concrete Research 34, 1599–1612.

https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.02.024

Copin-Montégut, G., 2002. Propriétés physiques de l'eau de mer. Sciences fondamentales | Constantes physico-chimiques.

Cox, R.A., Culkin, F., Riley, J.P., 1967. The electrical conductivity/chlorinity relationship in natural sea water. Deep-Sea Research 14, 203–220. https://doi.org/10.1016/0011-7471(67)90006-X

Crammond, N., 2002. The occurrence of thaumasite in modern construction - A review. Cement and Concrete Composites 24, 393–402. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00092-0

Dadashzadeh, M., Abbassi, R., Khan, F., Hawboldt, K., 2013. Explosion modeling and analysis of BP Deepwater Horizon accident. Safety Science 57, 150–160. https://doi.org/10.1016/j.ssci.2013.01.024

De Weerdt, K., Justnes, H., 2015. The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste. Cement and Concrete Composites 55, 215–222. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.006

De Weerdt, K., Justnes, H., Geiker, M.R., 2014. Changes in the phase assemblage of concrete exposed to sea water. Cement and Concrete Composites 47, 53–63. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.015

De Weerdt, K., Orsáková, D., Müller, A.C.A., Larsen, C.K., Pedersen, B., Geiker, M.R., 2016. Towards the understanding of chloride profiles in marine exposed concrete, impact of leaching and moisture content. Construction and Building Materials 120, 418–431. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.069

Diamond, S., Lee, R.J., 1999. Microstructural alterations associated with sulfate attack in permeable concretes, in: J., S., J., M. (Eds.), In: , Editors, Material Science of Concrete - Sulfate Attack Mechanisms. American Ceramic Society, Westerville, pp. 123–174.

Dickson, A.G., Sabine, C.L., Christian, J.R., 2007. Guide to Best Practices for Ocean CO2 measurements. PICES Special Publication 3. IOCCP report No. 8, Guide to Best Practices for Ocean CO2 measurements. PICES Special Publication. North Pacific Marine Science Organization.

Divet, L., Arnaud, S., Dérobert, X., 2005. Présentation des techniques de diagnostic de l'état d'un béton soumis à un incendie, Techniques et méthodes des Laboratoires des ponts et

chaussées. Institut Français des Sciences et Techniques des Réseaux, de l'Aménagement et des Transports.

Doney, S.C., Fabry, V.J., Feely, R.A., Kleypas, J.A., 2009. Ocean Acidification: The Other CO2 Problem. Annual Review of Marine Science 1, 169–192. https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163834

Drouet, E., 2010. Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques. ENS Cachan.

Dufour, F., 2007. Contribution à la modélisation numérique de la fissuration des structures en béton avec prise en compte du fluage et estimation de la perméabilité. Ecole Centrale de Nantes.

Eglinton, M., 1998. Resistance of concrete to destructive agencies, in: Hewlett, P.C. (Ed.), Lea's Chemistry of Cement and Concrete - Fourth Edition. Elsevier Ltd., pp. 299–342. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100773-0.00006-X

El-Hachem, R., Rozière, E., Grondin, F., Loukili, A., 2012. Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack. Cement and Concrete Research 42, 1327–1335. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.06.005

El-Khoury, M., Roziere, E., Grondin, F., Cortas, R., Hage Chehade, F., 2022. Experimental evaluation of the effect of cement type and seawater salinity on concrete offshore structures. Construction and Building Materials 322, 126471. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126471

El Hachem, R., 2010. Etude multi-criteres de la degradation des materiaux cimentaires par l'attaque sulfatique externe. Ecole Centrale de Nantes.

EN196-1:2016, 2016. Methods of testing cement. Determination of strength.

Farah, M., 2013. Développement d'un modèle multi-échelles et d'une procédure expérimentale pour l'analyse du couplage fluage-endommagement du béton au jeune âge. Ecole Centrale de Nantes.

Farah, M., Grondin, F., Loukili, A., 2015. A Coupled Creep-Damage Model for Hardening Concrete, in: CONCREEP-10. pp. 1226–1234. https://doi.org/https://doi.org/10.1061/9780784479346.146

Farah, M., Grondin, F., Loukili, A., Matallah, M., 2014. Multi-scales computation of creep deformation of concrete at very early-age. Computational Modelling of Concrete Structures - Proceedings of EURO-C 2014 1, 797–804. https://doi.org/10.1201/b16645-90

Farah, M., Grondin, F., Matallah, M., Loukili, A., Saliba, J., 2013a. Multi-scales characterization of the early-age creep of concrete, in: CONCREEP-9. Cambridge, Massachusetts, United States, pp. 211–218.

Farah, M., Grondin, F., Matallah, M., Saliba, J., Loukili, A., 2013b. Modélisation pour la caractérisation de la complaisance de fluage des phases du béton, in: 31èmes Rencontres de l'AUGC.

Farah, M., Saliba, J., Grondin, F., Loukili, A., 2018. Multi-Scale Methods for the Analysis of Creep-Damage Coupling in Concrete, in: Advances in Multi-Physics and Multi-Scale Couplings in Geo-Environmental Mechanics. Elsevier, pp. 205–241.

Feely, R.A., Doney, S.C., Cooley, S.R., 2009. Ocean acidification - Present conditions in a high-CO2 World. Oceanography 22, 21–40. https://doi.org/10.1017/cbo9781139198776.020

Feistel, R., 2018. Thermodynamic properties of seawater, ice and humid air: TEOS-10, before and beyond. Ocean Science 14, 471–502. https://doi.org/10.5194/os-14-471-2018

Fichant, S., La Borderie, C., Pijaudier-cabot, G., 1999. Isotropic and anisotropic descriptions of damage in concrete structures. Mechanics of cohesive frictional materials 4, 339–359.

Fichant, S., Pijaudier-cabot, G., La Borderie, C., 1997. Continuum damage modelling : Approximation of crack induced anisotropy. Mechanics Research Communications 24, 109–114.

Florea, M.V.A., Brouwers, H.J.H., 2012. Chloride binding related to hydration products: Part I: Ordinary Portland Cement. Cement and Concrete Research 42, 282–290. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.016

Fogeron, T., Vignon, E., 2008. L'acidification des océans : un danger pour la biodiversité marine.

Forth, J.P., 2015. Predicting the tensile creep of concrete. CEMENT AND CONCRETE COMPOSITES 55, 70–80. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.07.010

Gauthier, A., 2020. Approche expérimentale et modélisation de la lixiviation des ouvrages de traitement d ’ eau potable en béton exposés à des eaux agressives. Ecole Centrale de Nantes.

Ghassemi, P., Toufigh, V., 2020. Durability of epoxy polymer and ordinary cement concrete in aggressive environments. Construction and Building Materials 234, 117887. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117887

Glanville, W.., Thomas, F.G., 1939. Further investigation on the creep or flow of concrete under load", Technical Paper, n° 21, 1939., Technical Paper No. 21.

Glass, G.K., Yang, R., Dickhaus, T., Buenfeld, N.R., 2001. Backscattered electron imaging of the steel-concrete interface. Corrosion Science 43, 605–610. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00146-3

Grattan-Bellew, P.E., 1996. Microstructural investigation of deteriorated Portland cement concretes. Construction and Building Materials 10, 3–16. https://doi.org/10.1016/0950-0618(95)00066-6

Grondin, F., Dumontet, H., Hamida, A. Ben, Mounajed, G., Boussa, H., 2007. Multi-scales modelling for the behaviour of damaged concrete. Cement and Concrete Research 37, 1453–1462. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.05.012

Guénot-Delahaie, I., 1996. Contribution à l’analyse physique et à la modélisation du fluage propre du béton. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Guillon, E., 2004. Durabilité des matériaux cimentaires: modélisation de l’influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles. École Normale Supérieure de Cachan.

Guillon, E., Moranville, M., 2004. Physical and chemical modeling of Portland cement pastes under seawater attack. Cachan, France.

Guo, M., 2017. Identifications expérimentale et numérique des micromécanismes liés à la rupture et au fluage dans le béton recyclé. Ecole Centrale de Nantes.

Guo, M., Hu, B., Xing, F., Zhou, X., Sun, M., Sui, L., Zhou, Y., 2020. Characterization of the mechanical properties of eco-friendly concrete made with untreated sea sand and seawater based on statistical analysis. Construction and Building Materials 234, 117339. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117339

Harrison, W.H., 1990. Effect of chloride in mix ingredients on sulphate resistance of concrete. Magazine of Concrete Research 42, 113–126. https://doi.org/10.1680/macr.1990.42.152.113

Hartshorn, S.A., Sharp, J.H., Swamy, R.N., 1999. Thaumasite formation in Portland-limestone cement pastes. Cement and Concrete Research 29, 1331–1340.

Hartwich, P., Vollpracht, A., 2017. Influence of leachate composition on the leaching behaviour of concrete. Cement and Concrete Research 100, 423–434. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.07.002

He, X., Zhou, J., 2021. Mechanical characteristics of sea-sand concrete in simulated marine environment. Construction and Building Materials 274. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122098

Hilaire, A., Benboudjema, F., Darquennes, A., Berthaud, Y., Nahas, G., 2014. Modeling basic creep in concrete at early-age under compressive and tensile loading. Nuclear Engineering and Design 269, 222–230. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2013.08.034

Hilloulin, B., Hilloulin, D., Grondin, F., Loukili, A., De Belie, N., 2016. Mechanical regains due to self-healing in cementitious materials: Experimental measurements and micro-mechanical model. Cement and Concrete Research 80, 21–32. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.11.005

Hubert, R., 1960. Researches toward a general flexural theory for structural concrete. ACI Journal 57, 1–28.

IOC, S. and I., 2010. The international thermodynamic equation of seawater – 2010: Calculation and use of thermodynamic properties., UNESCO, Manuals and Guides 56.

Justnes, H., 2003. Thaumasite formed by sulfate attack on mortar with limestone filler. Cement and Concrete Composites 25, 955–959. https://doi.org/10.1016/S0958-9465(03)00120-3

Kamali, S., Moranville, M., Leclercq, S., 2008. Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: Experiments and modelling. Cement and Concrete Research 38, 575–585. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.009

Kristiawan, S., 2006. Strength Shrinkage and Creep of Concrete in Tension and Compression. Civil Engineering Dimension 8, 73–80.

Kuhl, D., Bangert, F., Meschke, G., 2004a. Coupled chemo-mechanical deterioration of cementitious materials. Part I: Modeling. International Journal of Solids and Structures 41, 15–40. https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2003.08.005

Kuhl, D., Bangert, F., Meschke, G., 2004b. Coupled chemo-mechanical deterioration of cementitious materials Part II: Numerical methods and simulations. International Journal of Solids and Structures 41, 41–67. https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2003.08.004

Lacarrière, L., Sellier, A., Bourbon, X., 2006. Concrete mechanical behaviour and calcium leaching weak coupling. Revue Européenne de Génie Civil 10, 1147–1175. https://doi.org/10.1080/17747120.2006.9692909

Lee, S.T., Hooton, R.D., Jung, H.S., Park, D.H., Choi, C.S., 2008. Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature. Cement and Concrete Research 38, 68–76. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.003

Lewis, E.L., 1980. The practical salinity scale of 1978 and its antecedents. IEEE Journal of Oceanic Engineering 5, 350–357. https://doi.org/10.1080/15210608209379432

Li, G., Zhang, A., Song, Z., Shi, C., Wang, Y., Zhang, J., 2017. Study on the resistance to seawater corrosion of the cementitious systems containing ordinary Portland cement or/and calcium aluminate cement. Construction and Building Materials 157, 852–859. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.09.175

Li, P., Li, W., Yu, T., Qu, F., Tam, V.W.Y., 2020. Investigation on early-age hydration, mechanical properties and microstructure of seawater sea sand cement mortar. Construction and Building Materials 249, 118776. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118776

Li, Z., Shah, S.P., 1994. Localization of microcracking in concrete under uniaxial tension. ACI Materials Journal 4, 372–381.

Lide, D.R., 2004. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th edition, Occupational and Environmental Medicine. CRC Press. https://doi.org/10.1136/oem.53.7.504

Lindvall, A., 2007. Chloride ingress data from field and laboratory exposure - Influence of salinity and temperature. Cement and Concrete Composites 29, 88–93. https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2006.08.004

Liners, A.D., 1987. Microcracking of concrete under compression and its influence on tensile strength. Materials and Structures 20, 111–116. https://doi.org/10.1007/BF02472746

Lipus, K., 2018. VDZ approach for testing SR cements, RILEM TC-251 SRT, in: External Sulfate Attack Workshop. Madrid.

Llano-Torre, A., Martí-Vargas, J.R., Serna, P., 2020. Flexural and compressive creep behavior of UHPFRC specimens. Construction and Building Materials 244, 118254. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118254

Massaad, G., 2016. Stratégie performantielle d'évaluation de la résistance des matériaux cimentaires à l'attaque sulfatique externe. Ecole Centrale Nantes.

Massaad, G., Rozière, E., Loukili, A., Izoret, L., 2016. Advanced testing and performance specifications for the cementitious materials under external sulfate attacks. Construction and Building Materials 127, 918–931. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.133

Matallah, M., Farah, M., Grondin, F., Loukili, A., Rozière, E., 2013. Size-independent fracture energy of concrete at very early ages by inverse analysis. Engineering Fracture Mechanics 109, 1–16. https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2013.05.016

Mats, E., 1989. Thermal stresses in concrete structures at early ages. Lulea University of Technology.

Matteo, E.N., Huet, B., Jové-Colón, C.F., Scherer, G.W., 2018. Experimental and modeling study of calcium carbonate precipitation and its effects on the degradation of oil well cement during carbonated brine exposure. Cement and Concrete Research 113, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.03.016

Mazars, J., 1984. Application de la mécanique de l'endommagement au comportement non linéaire et à la rupture du béton de structure. Université Pierre et Marie Curie.

Mazzotti, C., Savoia, M., 2003. Nonlinear Creep Damage Model for Concrete under Uniaxial Compression. Journal of Engineering Mechanics 129, 1065–1075.

Millero, F.J., 2010. History of the equation of state of seawater. Oceanography 23, 18–33. https://doi.org/10.5670/oceanog.2010.21

Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., McDougall, T.J., 2008. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. Deep-Sea

Research Part I: Oceanographic Research Papers 55, 50–72. https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001

Müllauer, W., Beddoe, R.E., Heinz, D., 2013. Sulfate attack expansion mechanisms. Cement and Concrete Research 52, 208–215. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.07.005

Namnoum, C.Y., 2021. Etude de l'influence des additions minérales sur l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires : caractérisation expérimentale et modélisation des propriétés visco-élastiques. Ecole Centrale de Nantes.

Neville, A.M., 2000. Propriétés du béton. Eyrolles, Paris.

NF EN 206-1, 2014. Béton - Spécification, performance, production et confirmité - Complément national à la norme NF EN 206. AFNOR.

Nguyen, V.H., Colina, H., Torrenti, J.M., Boulay, C., Nedjar, B., 2007a. Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete. Part I: Experimental results. Nuclear Engineering and Design 237, 2083–2089. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2007.02.013

Nguyen, V.H., Nedjar, B., Torrenti, J.M., 2007b. Chemo-mechanical coupling behaviour of leached concrete. Part II: Modelling. Nuclear Engineering and Design 237, 2090–2097. https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2007.02.012

Omar, M., 2004. Déformations différées du béton : étude expérimentale et modélisation numérique de l ' interaction fluage - endommagement. École centrale de Nantes.

Omar, M., Loukili, A., Pijaudier-cabot, G., Pape, Y. Le, 2009. Creep-Damage Coupled Effects : Experimental Investigation on Bending Beams with Various Sizes. Journal of Materials in Civil Engineering 21, 65–72. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899- 1561(2009)21:2(65)

Omar, M., Pijaudier-Cabot, G., Loukili, A., 2003. Numerical models for coupling creep and fracture of concrete structures, in: Computational Modelling of Concrete Structures Euro-C; Proc. Intern. Symp, St Johan. Balkema.

Omikrine Metalssi, O., Aït-Mokhtar, A., Turcry, P., 2020. A proposed modelling of coupling carbonation-porosity-moisture transfer in concrete based on mass balance equilibrium. Construction and Building Materials 230, 116997. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116997

Østergaard, L., Lange, D.A., Altoubat, S.A., Stang, H., 2001. Tensile basic creep of early-age

concrete under constant load. Cement and Concrete Research 31, 1895–1899.

Ouyang, X., Ye, G., van Breugel, K., 2017. Experimental and numerical evaluation of mechanical properties of interface between filler and hydration products. Construction and Building Materials 135, 538–549. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.022

Papa, E., Taliercio, A., Gobbi, E., 1998. Triaxial creep behaviour of plain concrete at high stresses: A survey of theoretical models. Materials and Structures/Matériaux et Constructions 31, 487–493.

Ragab, A.M., Elgammal, M.A., Hodhod, O.A.G., Ahmed, T.E.S., 2016. Evaluation of field concrete deterioration under real conditions of seawater attack. Construction and Building Materials 119, 130–144. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.014

Reviron, N., Benboudjema, F., Torrenti, J.M., Nahas, G., Millard, A., 2007. Coupling between creep and cracking in tension, in: The Sixth Int. Conf. in Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures. (Framcos-6). Catania, Italy.

Rhardane, A., 2018. Élaboration d'une approche micromécanique pour modéliser l'endommagement des matériaux cimentaires sous fluage et cycles de gel-dégel. Ecole Centrale de Nantes.

Rhardane, A., Alam, S.Y., Grondin, F., 2020a. Microscopically informed upscale approach of modelling damage in mortar by considering matrix-to-grain interface and grain micro-fracture characteristics. Theoretical and Applied Fracture Mechanics 109, 102725. https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2020.102725

Rhardane, A., Grondin, F., Alam, S.Y., 2020b. Development of a micro-mechanical model for the determination of damage properties of cement pastes. Construction and Building Materials 261, 120514. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120514

Rhardane, A., Grondin, F., Alam, S.Y., 2019. Numerical simulation of microcracking induced by drying shrinkage in early age cement pastes, in: 10th International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures. https://doi.org/10.21012/fc10.235657

Rilem, 1970. Rapport sur les résultats d'une enquête internationale de la RILEM sur les essais et recherches relatifs au comportement des ciments dans les ouvrages à la mer. Matériaux et Constructions 3.

Roll, R., 1964. Long time creep - recovery of highly stressed concrete cylinders, in: ACI SP-9, Symp. on Creep, Portland Cement Association. Detroit, pp. 115–128.

Rozière, E., 2012. Etude de la durabilité des matériaux cimentaires en milieu marin – Study on the durability of cement-based materials in marine environment, Internal report of FUI MAREVA project, In French. Nantes.

Rozière, E., Loukili, A., El Hachem, R., Grondin, F., 2009. Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks. Cement and Concrete Research 39, 1188–1198. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.021

Ruiz, M.F., Muttoni, A., Gambarova, P.G., 2007. Relationship between Nonlinear Creep and Cracking of Concrete under Uniaxial Compression. Journal of Advanced Concrete Technology 5, 383–393.

Saliba, J., 2012. Apport de l'émission acoustique dans la compréhension et la modélisation du couplage fluage-endommagement du béton. Ecole Centrale de Nantes.

Saliba, J., Grondin, F., Matallah, M., Loukili, A., Boussa, H., 2013. Relevance of a mesoscopic modeling for the coupling between creep and damage in concrete. Mechanics of Time-Dependent Materials 17, 481–499. https://doi.org/10.1007/s11043-012-9199-4

Saliba, J., Loukili, A., Grondin, F., Regoin, J.-:P, 2012a. Experimental study of creep-damage coupling in concrete by acoustic emission technique. Materials and Structures 45, 1389–1401. https://doi.org/10.1617/s11527-012-9840-3

Saliba, J., Matallah, M., Loukili, A., Grondin, F., Boussa, H., 2012b. Modelling of basic creep effect on concrete damage at a mesoscale level, in: First ECCOMAS Young Investigators Conference.

Santhanam, M., Cohen, M., Olek, J., 2006. Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars. Cement and Concrete Research 36, 2132–2137. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.09.011

Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, J., 2003a. Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack. Cement and Concrete Research 33, 325–332.

Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, J., 2003b. Mechanism of sulfate attack : A fresh look Part 2 . Proposed mechanisms. Cement and Concrete Research 33, 341–346.

Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, J., 2002. Mechanism of sulfate attack : A fresh look Part 1 : Summary of experimental results. Cement and Concrete Research 32, 915–921.

Sellier, A., Multon, S., Buffo-Lacarrière, L., Vidal, T., Bourbon, X., Camps, G., 2016. Concrete creep modelling for structural applications: Non-linearity, multi-axiality, hydration, temperature and drying effects. Cement and Concrete Research 79, 301–315. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.10.001

Slegers, P.A., Rouxhet, P.G., 1976. Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate. Cement and Concrete Research 6, 381–388. https://doi.org/10.1016/0008-8846(76)90101-0

Spinner, E., Tefft, W.E., 1961. A method for determining mechanical resonance frequencies and for calculating elastic moduli from these frequencies, in: Proceedings ASTM.

Stephant, S., 2015. Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires. Université de Bourgogne.

Torrenti, J.M., Nguyen, V.. H., Colina, H., Le Maou, F., Benboudjema, F., Deleruyelle, F., 2008. Coupling between leaching and creep of concrete. Cement and Concrete Research 38, 816–821. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.01.012

Ulm, F.-J, Acker, P., 1998. Le point sur le fluage et la recouvrance des bétons. Bulletinde liaison des Ponts et Chaussée Volume spé, 73–82.

Ulm, F.-J., Le Maou, F., Boulay, C., 1999. Creep and shrinkage coupling: new review of some evidence. Revue Francaise de Genie Civil 3, 21–37.

UNESCO, 1985. The International System of Units (SI) in Oceanography. Unesco technical papers in marine science 31, 124.

Verpaux, P., Charras, T., Millard, A., 1998. CASTEM 2000 une approche moderne du calcul des structures, in: Calcul Des Structures et Intelligences Artificielle.

Wang, J., Liu, E., Li, L., 2018. Multiscale investigations on hydration mechanisms in seawater OPC paste. Construction and Building Materials 191, 891–903. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.010

Wang, P., Mo, R., Li, S., Xu, J., Jin, Z., Zhao, T., Wang, D., 2021. A chemo-damage-transport model for chloride ions diffusion in cement-based materials: Combined effects of sulfate

attack and temperature. Construction and Building Materials 288, 123121. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123121

Weerdt, K. De, Lothenbach, B., Geiker, M.R., 2019. Comparing chloride ingress from seawater and NaCl solution in Portland cement mortar. Cement and Concrete Research 115, 80–89. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.09.014

Wei, Y., Hansen, W., 2013. Tensile Creep Behavior of Concrete Subject to Constant Restraint at Very Early Ages. Journal of Materials in Civil Engineering 25, 1277–1284. https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000671

Weil, G., 1959. Influences des dimensions et des contraintes sur le retrait et le fluage du beton. RILEM Bulletin N.3.

Wooster, W.S., Lee, La Jolla, A. J., L., G. Dietrich, K., 1969. Redefinition of Salinity. Zeitschrift für Geophysik 35, 611–613. https://doi.org/10.3161/068.038.0104

Yiğiter, H., Yazici, H., Aydin, S., 2007. Effects of cement type, water/cement ratio and cement content on sea water resistance of concrete. Building and Environment 42, 1770–1776. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.01.008

Zeebe, R.E., Wolf-Gladrow, D., 2001. CO2 in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes. Elsevier Oceanography Series, 65, Elsevier Oceanography Series, 65. © Elsevier Science 2001. https://doi.org/10.1515/9783110289039.545

Zhang, H., Šavija, B., Figueiredo, S.C., Lukovic, M., Schlangen, E., 2016. Microscale testing and modelling of cement paste as basis for multi-scale modelling. Materials 9. https://doi.org/10.3390/ma9110907

Zhang, M., Chen, J., Lv, Y., Wang, D., Ye, J., 2013. Study on the expansion of concrete under attack of sulfate and sulfate – chloride ions. Construction and Building Materials 39, 26–32. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.05.003

ANNEXES

Annexe A : Ecriture des cimentiers

Annexe B: Fiches techniques (Sable et ciment)

- Ciment conçu pour les travaux ordinaires CEM I 52,5 N CE CP2 NF
- Ciment conçu pour les travaux maritime CEM I 52,5 N CE PM-CP2 NF
- Sable 0/2

Annexe C: Propriétés des phases (Rhardane, 2018)

Annexe A : Ecriture des cimentiers

La notation des cimentiers et des principaux composants des ciments ou plutôt du clinker est notée comme suit pour simplifier les écritures des réactions chimiques :

Tableau 1: Notations adoptées par les cimentiers

Notation	Formule	Nom
A	Al2O3	Oxyde d'aluminium
S	SiO2	Silice
C	CaO	Oxyde de calcium / chaux
F	Fe2O3	Oxyde de fer(III) ou hydroxyde ferrique
H	H2O	Eau
M	MgO	Oxyde de Magnésium
N	Na2O	Oxyde de sodium
$\bar{S}$	SO3	Sulfure trioxyde
C3S	Ca3SiO5 ou 3CaO SiO2	Silicate tricalcique (alite)
C2S	Ca2SiO4 ou 2CaO SiO2	Silicate bi calcique (bélite)
C3A	Ca3Al2O6 ou 3CaO Al2O3	Aluminate tricalcique
C4AF	Ca4 Al Fe O10 ou 4CaO Al2O3 Fe2O3	Aluminoferrite tétracalcique
$C\bar{S}H_2$	$Ca(SO_4),2H_2O$	Gypse
$C_6A\bar{S}_3H_{32}$		Ettringite
$Ca(OH)_2$		Portlandite
	$CaCO_3.CaSo_4.CaSiO_3.15H_2O$ Ou $3CaO.SiO_2.SO_3.CO_2.15H_2O$	Thaumasite

Annexe B: Fiches techniques (Sable et ciment)

SABLIERES PALVADEAU

Les Douèmes BP 644
TEL. 0251680308 / FAX 0251350869
nellyr.sablieres.palvadeau@wanadoo.fr

Fiche Technique

du 01/07/2006 au 15/03/2007

Producteur : **SABLIERES PALVADEAU** ***Utilisateur :*** **TOUS**
Granulats : **0/2 NATUREL DECOR**
Pétrographie : Alluvions / Silce et Quartz
Elaboration : Sable Roule

Qualification vis à vis de l'alcali-réaction NQ
Teneur en fines = f3 *Module de finesse = MF* *Non gélif*
Rapport d'essais dossier ONA3.6.027_L75 /Année 2006
Essais effectués sur le sable de base 0/4 ordinaire (sable de base pour les granulométries de 0 à 4 mm)
WA24 Valeur déclarée = 0.44 % *MVR Valeur déclarée = 2.61* *ImP Valeur déclarée = 0*
CI Valeur déclarée = <0.001 % *SA Valeur délcarée = 0.019 %* *SO3 = AS 0.2*
Eq.Na2O = 0.0082 % *Matières organiques - Résultat négatif (satisfaistant)*

Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

0	*2*

Norme

Norme XP P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139

Catégorie

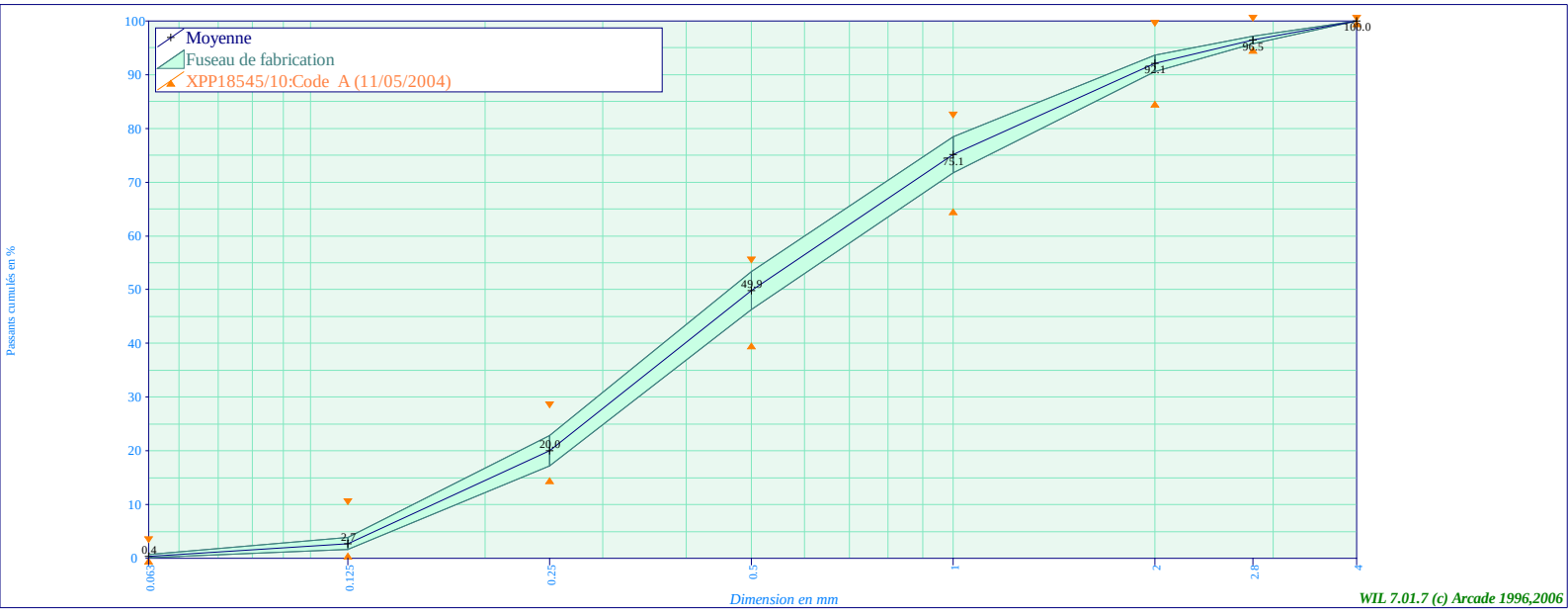
Code A (11/05/2004)

						D	1.4D	2D				
	0.063	**0.125**	**0.25**	**0.5**	**1**	**2**	**2.8**	**4**	**FM**	**SE**	**W**	**ESV**
Etendue e			50		40	10			0.6			
V.S.S.+U	4.0			59.0	85.0	100.0	100.0		3.08			
V.S.S.	3.0	10.0	28.0	55.0	82.0	99.0	100.0	100.0	2.93			
V.S.I.	0.0	1.0	15.0	40.0	65.0	85.0	95.0	100.0	2.33	65.00		
V.S.I.-U	0.0			36.0	62.0	83.0	94.0		2.18			

Partie informative

Résultats de production

	du 04/07/06 au 14/03/07											
	0.063	**0.125**	**0.25**	**0.5**	**1**	**2**	**2.8**	**4**	**FM**	**SE**	**W**	**ESV**
Maximum	1.5	4.4	27.3	54.6	78.4	93.9	97.3	100.0	2.76	87.00	7.0	98.00
Xf+1.25xEcart-types	0.7	3.9	22.8	53.4	78.4	93.7	97.2	100.0	2.69	87.00	6.0	98.00
Moyenne Xf	0.4	2.7	20.0	49.9	75.1	92.1	96.5	100.0	2.60	87.00	4.6	98.00
Xf-1.25xEcart-types	0.1	1.6	17.1	46.3	71.8	90.6	95.8	100.0	2.51	87.00	3.1	98.00
Minimum	0.0	1.3	16.6	43.6	68.6	87.9	95.0	100.0	2.48	87.00	2.5	98.00
Ecart-type	0.26	0.91	2.28	2.82	2.66	1.22	0.54	0.00	0.07	0.00	1.17	0.00
Nombre de résultats	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	9



WIL 7.01.7 (c) Arcade 1996,2006

CIMENT

FICHE TECHNIQUE CIMENT
PERFORMAT

FTCR1.1926

Mise à jour : 08/01/2019

Produit (*): **CEM I 52,5 N CE CP2 NF**

Usine : Créchy (03)

Caractéristiques physiques et mécaniques

		Masse Volumique (g/cm³)	Finesse Blaine (cm²/g) / Diamètre médian (µm)	Clarté L*	Demande en eau (%)	Temps de début de prise (min)	Expansion (mm)	Chaleur d'hydratation à 41h (J/g)	Résistance en compression (MPa)			
									1j	2j	7j	28j
Moyenne		**3,16**	**4000 / 12,0**	**62,8**	**31,5**	**220**	**2,0**	**350**	**20**	**34**	**51**	**63**
Ecart type		*	210 / 0,5	*	0,5	25	0,9	15	2,0	1,8	1,8	2,2
Limites	CE	*	*	*	*	≥ 40	≤ 10	*	*	≥ 18	*	≥ 50
	NF	*	*	*	*	≥ 60	≤ 10	*	*	≥ 18	*	≥ 50

Caractéristiques chimiques

(%)	Moyenne	Ecart type	Limites	
			CE	NF
Alcalins eq. actifs (Na_2O eq. actifs)	**0,84**	0,04	*	*
Perte au feu 950°C	**1,75**	*	≤ 5,0	≤ 5,0
SO_3	**3,22**	*	≤ 4,5	≤ 4,5
Cl^-	**0,03**	*	≤ 0,10	≤ 0,10
S^{2-}	**0,03**	*	*	≤ 0,2
Résidu insoluble	**0,48**	*	≤ 5,0	≤ 5,0

Composition hors gypse et caractéristiques des constituants

Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques (%)			
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Clinker	**98**	**60,0**	**16,3**	**7,7**	**10,5**
Calcaire	*	*	*	*	*
Laitier	*	*	*	*	*
Constituants Secondaires	**2**	*	*	*	*

Marquage CE et Marque NF-LH

Déclaration de performance / Marquage CE	N° 0333-CPR-3101
Marque NF - Liant Hydraulique	N°31.58 du 30.11.2018

Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par les normes.
Le succès des travaux entrepris avec ce ciment reste naturellement conditionné par le respect des règles de bonne pratique en matière de préparation, de mise en œuvre et de conservation des mortiers et bétons.
Le ciment contient un agent réducteur de chrome hexavalent soluble afin de satisfaire à la réglementation en vigueur.
(*) désignation normalisée conforme aux normes NF EN 197-1 :2012, NF P 15-317 , NF P 15-318, et NF P 15-319.

VICAT - DIRECTION COMMERCIALE CIMENT – TSA 59597 - 38306 BOURGOIN CEDEX
TEL : +33 (0)4 74 18 40 00 - FAX : +33 (0)4 74 18 40 18

CIMENT

FICHE TECHNIQUE CIMENT
PERFORMAT

FTPE2.1926
Mise à jour : 08/01/2019

Produit (*): **CEM I 52,5 N CE PM-CP2 NF**
Usine : La Grave de Peille (06)

Caractéristiques physiques et mécaniques

		Masse Volumique (g/cm^3)	Finesse Blaine (cm^2/g) / Diamètre médian (µm)	Clarté L*	Demande en eau (%)	Temps de début de prise (min)	Expansion (mm)	Chaleur d'hydratation à 41h (J/g)	Résistance en compression (MPa)			
									1j	2j	7j	28j
Moyenne		**3,18**	**4300 / 11,7**	**60,6**	**26,7**	**160**	**1,0**	**340**	**25**	**36**	**50**	**60**
Ecart type		*	220 / 0,6	*	0,5	20	0,7	25	1,5	1,6	1,7	2,3
Limites	CE	*	*	*	*	≥ 40	≤ 10	*	*	≥ 18	*	≥ 50
	NF	*	*	*	*	≥ 60	≤ 5	*	*	≥ 18	*	≥ 50

Caractéristiques chimiques

(%)	Moyenne	Ecart type	Limites	
			CE	NF
Alcalins eq. actifs (Na_2O eq. actifs)	**0,61**	0,03	*	*
Perte au feu 950°C	**1,57**	*	≤ 5,0	≤ 5,0
MgO	**1,52**	*	*	≤ 3,0
Al_2O_3	**4,73**	*	*	≤ 8,0
SO_3	**2,69**	*	≤ 4,5	≤ 3,0
Cl^-	**0,03**	*	≤ 0,10	≤ 0,10
S^{2-}	**0,02**	*	*	≤ 0,2
Résidu insoluble	**0,45**	*	≤ 5,0	≤ 5,0
C_3A	**7,2**	*	*	≤ 8,0
$C_3A+0,27xC_3S$	**22,4**	*		≤ 23,5

Composition hors gypse et caractéristiques des constituants

Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques (%)			
		C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Clinker	98	58,3	17,5	7,1	10,6
Calcaire	*	*	*	*	*
Laitier	*	*	*	*	*
Constituants Secondaires	2	*	*	*	*

Marquage CE et Marque NF-LH

Déclaration de performance / Marquage CE	N° 0333-CPR-3002
Marque NF-Liant Hydraulique	N°30.67 du 24.07.2018

Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par les normes.
Le succès des travaux entrepris avec ce ciment reste naturellement conditionné par le respect des règles de bonne pratique en matière de préparation, de mise en œuvre et de conservation des mortiers et bétons.
Le ciment contient un agent réducteur de chrome hexavalent soluble afin de satisfaire à la réglementation en vigueur.
(*) désignation normalisée conforme aux normes NF EN 197-1 :2012, NF P 15-317, NF P 15-318 et NF P 15-319.

VICAT - DIRECTION COMMERCIALE CIMENT – TSA 59597 - 38306 BOURGOIN CEDEX
TEL : +33 (0)4 74 18 40 00 - FAX : +33 (0)4 74 18 40 18

Annexe C: Propriétés des phases (Rhardane, 2018)

Proprétés mécaniques des phases de la matrice cimentaire									
						Coefficients de Fluage			
NOM	***INDEX***	***E (Pa)***	***Dureté (Pa)***	***Coefficient de Poisson v***	***Masse Volumique (Kg/m3)***	***K1 (Pa)***	***K2 (Pa)***	***K3 (Pa)***	***K4 (Pa)***
POROSITY	1	1.9000E+09	1.0000E+06	4.9992E-01	9.9707E+02	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
C3S	2	1.3740E+11	8.7000E+09	2.9900E-01	3.1500E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
C2S	3	1.3546E+11	8.0000E+09	2.9700E-01	3.2700E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
C3A	4	1.4523E+11	1.0800E+10	2.7800E-01	3.0380E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
C4AF	5	1.5076E+11	9.5000E+09	3.1800E-01	3.7300E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
GYPSUM	6	4.4530E+10	5.9820E+08	3.3000E-01	2.3200E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
HEMIHYD	7	1.3200E+11	1.2456E+09	2.5000E-01	2.7300E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
ANHYDRITE	8	8.8780E+10	1.8930E+09	2.3300E-01	2.9700E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
SFUME	9	7.2050E+10	7.0000E+09	1.6800E-01	2.2000E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
BRUCITE	10	8.3290E+10	1.0000E+09	1.8300E-01	2.3900E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
THAUMASITE	11	4.5055E+10	3.5000E+09	3.1000E-01	1.6780E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
ASG	12	7.1680E+10	7.0000E+09	1.6900E-01	3.2470E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
CaS2	13	7.1680E+10	7.0000E+09	1.6900E-01	2.7700E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
CH	14	4.3480E+10	1.4935E+09	2.9400E-01	2.2400E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
CSH	15	2.3800E+10	1.1100E+09	2.4000E-01	2.1100E+03	1.2000E+10	7.2000E+09	4.8000E+09	9.5000E+07
C3AH6	16	9.3838E+10	6.5600E+09	3.2000E-01	2.5200E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
ETTR	17	2.4090E+10	7.9910E+08	3.2100E-01	1.7800E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
ETTRC4AF	18	2.4090E+10	7.9910E+08	3.2100E-01	1.7800E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
AFM	19	4.3151E+10	5.3000E+09	2.9173E-01	2.0100E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
FH3	20	2.2400E+10	5.9040E+09	2.5000E-01	3.0620E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
POZZCSH	21	2.3800E+10	1.1100E+09	2.4000E-01	2.1100E+03	1.2000E+10	7.2000E+09	4.8000E+09	9.5000E+07
SLAGCSH	22	2.3800E+10	1.1100E+09	2.4000E-01	2.1100E+03	1.2000E+10	7.2000E+09	4.8000E+09	9.5000E+07
CACL2	23	4.2300E+10	1.4000E+09	3.2400E-01	2.1500E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
FRIEDEL	24	2.2400E+10	1.5400E+09	2.5000E-01	1.8920E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
STRAT	25	2.2400E+10	6.6295E+09	2.5000E-01	1.9400E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
GYPSUMS	26	4.4530E+10	5.9820E+08	3.3000E-01	2.3200E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
CACO3	27	9.6960E+10	1.4000E+09	2.9600E-01	2.7100E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
AFMC	28	7.8950E+10	5.3000E+09	2.5000E-01	2.1400E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30

Proprétés mécaniques des phases de la matrice cimentaire									
						Coefficients de Fluage			
NOM	***INDEX***	***E (Pa)***	***Dureté (Pa)***	***Coefficient de Poisson v***	***Masse Volumique (Kg/m3)***	***K1 (Pa)***	***K2 (Pa)***	***K3 (Pa)***	***K4 (Pa)***
INERTAGG	29	2.3800E+10	1.1100E+09	2.4000E-01	2.1100E+03	1.2000E+10	7.2000E+09	4.8000E+09	9.5000E+07
ABSGYP	30	4.4530E+10	5.9820E+08	3.3000E-01	2.3200E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
DIFFCSH	31	2.3800E+10	1.1100E+09	2.4000E-01	2.1100E+03	1.2000E+10	7.2000E+09	4.8000E+09	9.5000E+07
DIFFCH	32	4.3480E+10	1.4935E+09	2.9400E-01	2.2400E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
DIFFGYP	33	4.4530E+10	5.9820E+08	3.3000E-01	2.3200E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
DIFFC3A	34	1.4523E+11	1.0800E+10	2.7800E-01	3.0380E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
DIFFC4A	35	1.5076E+11	9.5000E+09	3.1800E-01	3.7300E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
DIFFFH3	36	2.2400E+10	5.9040E+09	2.5000E-01	3.0620E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
DIFFETTR	37	2.4090E+10	7.9910E+08	3.2100E-01	1.7800E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
DIFFCACO3	38	9.6960E+10	1.4000E+09	2.9600E-01	2.7100E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
DIFFAS	39	2.3800E+10	1.1100E+09	2.4000E-01	2.1100E+03	1.2000E+10	7.2000E+09	4.8000E+09	9.5000E+07
DIFFANH	40	2.3800E+10	1.1100E+09	2.4000E-01	2.1100E+03	1.2000E+10	7.2000E+09	4.8000E+09	9.5000E+07
DIFFHEM	41	2.3800E+10	1.1100E+09	2.4000E-01	2.1100E+03	1.2000E+10	7.2000E+09	4.8000E+09	9.5000E+07
DIFFCAS2	42	2.3800E+10	1.1100E+09	2.4000E-01	2.1100E+03	1.2000E+10	7.2000E+09	4.8000E+09	9.5000E+07
DIFFCACL2	43	4.2300E+10	1.4000E+09	3.2400E-01	2.1500E+03	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
EMPTYDP	44	1.9000E+09	1.0000E+06	1.0000E-04	1.2200E+00	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30
OFFSET	45	1.9000E+09	1.0000E+06	1.0000E-04	1.2200E+00	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30	1.0000E+30

CENTRALE NANTES

Université Libanaise
École Doctorale
Sciences et Technologies
Doyen

Titre : Élaboration d'un protocole d'évaluation du fluage des structures sous-marines: conception d'un modèle multi-échelles et d'un dispositif expérimental chemo-mécanique

Mots clés : Comportement viscoélastique, fluage, eau de mer, couplage chemo-mécanique, matériaux cimentaire, protocole expérimental, modèle numérique multi-échelles, microscopique, macroscopique

Résumé : Le secteur marin connait actuellement une croissance rapide et importante, favorisant le recours à des constructions sous-marines. Au contact avec l'eau de mer, le béton subit une dégradation causée par la diffusion d'ions agressifs dans sa porosité et leur réaction avec les constituants du béton conduisant à une perte de résistance mécanique. Cette diffusion de multiples ions crée une compétition au sein de la microstructure entre deux phénomènes opposés (l'expansion et la formation de couches protectrices). A cette dégradation chimique s'ajoutent des déformations différées dues aux chargements mécaniques constants. La conception de ces ouvrages sous-marines vise une longue durée d'utilisation, d'où la nécessité de définir les lois de comportement des matériaux cimentaires en milieu marin. Ce couplage chemo-mécanique complexe a nécessité le développement d'outils numériques et expérimentaux innovants. Dans l'objectif de suivre l'effet du fluage sur les structures offshores dégradées, un dispositif expérimental original a été conçu et implémenté. Le suivi de l'évolution de la microstructure en temps réel a nécessité le développement d'un modèle numérique multi-échelles représentatif du matériau tenant compte de l'hydratation du ciment couplée aux attaques chimiques et au fluage. Ce modèle utilise des lois de comportement locales intrinsèques. Les résultats ont montré une compétition chimique et mécanique entre les effets de chacun des ions présent dans l'eau de mer. Cette compétition affecte les propriétés mécaniques et le fluage de mortiers. Les essais ont mis en évidence l'évolution des phases au sein de la microstructure. Ces nouvelles approches numériques et expérimentales proposées sont prometteuses et conduisent à des résultats cohérents.

Title : Development of a creep assessment protocol for underwater structures: design of amulti-scale model and a chemo-mechanical experimental device

Keywords : Viscoelastic behavior, creep, seawater, chemo-mechanical coupling, cementitious materials, experimental protocol, multi-scale numerical model, microscopic, macroscopic

Abstract: The marine sector is currently experiencing rapid and significant growth, favoring the use of underwater constructions. In contact with sea water, concrete undergoes degradation caused by the diffusion of aggressive ions in its porosity and their reaction with the concrete constituents leading to a loss of mechanical resistance. This diffusion of multiple ions creates a competition within the microstructure between two opposite phenomena (expansion and formation of protective layers). In addition to this chemical degradation, deferred deformations due to sustained mechanical loading occur. The design of these underwater structures aims at a long service life, hence the need to define the laws of behavior of cementitious materials in marine environment. This complex chemo-mechanical coupling required the development of numerical tools and innovative experimental methods. In order to follow the effect of creep on degraded offshore structures, an original experimental device has been designed and implemented. The monitoring of the evolution of the microstructure in real time required the development of a multi-scale numerical model representative of the material taking into account the hydration of cement coupled with chemical attacks and creep. This model uses intrinsic local behavior laws. The results showed a chemical and mechanical competition between the effects of each ion present in the seawater. This competition affects the mechanical properties and the creep of mortars. The tests highlighted the phases evolution within the microstructure. These new numerical and experimental approaches are promising and lead to consistent results.