

Modélisation de la diffusion des chlorures et initiation de la corrosion dans les bétons saturés.

Zine-Eddine KRIBES¹, Rachid CHERIF¹, Abdelkarim AÏT-MOKHTAR¹, Julia HOLZHAUER², Julien GANCE², Stéphanie BETELU³

¹ LaSIE UMR CNRS 7356, La Rochelle Université, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle Cedex 1, France.

² IRIS Instruments 1 Av. Buffon, 45100, Orléans France

³ BRGM, 3 Av. Claude Guillemin, 45100, Orléans France

RESUME L'objectif de cet article est de développer un modèle multi-espèces de la diffusion des chlorures dans les matériaux cimentaires saturés, en tenant compte de l'ensemble des ions présents dans la solution interstitielle ainsi que des interactions ion-ion et ion-solide, incluant les phénomènes de dissolution et de précipitation des minéraux. Le flux ionique est calculé à l'aide de l'équation de Poisson-Nernst-Planck, intégrant les mécanismes de diffusion, de migration ionique et d'activité chimique. Le modèle de Langmuir est utilisé pour simuler la fixation chimique des chlorures par le matériau (isothermes des chlorures). L'initiation de la corrosion des armatures est également prédite à partir de la concentration seuil de chlorures à l'interface armature/béton.

La modélisation proposée est appliquée à un mortier armé, à base de ciment Portland, exposé aux chlorures en laboratoire pendant cinquante ans. Afin d'alimenter le modèle proposé en termes de données d'entrée et des conditions initiales et aux limites, le coefficient de diffusion de chlorures et la porosité du mortier testé ont été déterminés expérimentalement.

Mots-clés Durabilité, diffusion des chlorures, modélisation, initiation de la corrosion, matériaux cimentaires.

I. INTRODUCTION

Les structures en béton armé dans les zones maritimes subissent des dégradations au cours de leur durée d'exploitation, dues à la pénétration des ions chlorure. Ces ions, qu'ils proviennent de l'eau de mer ou des sels de déverglaçage dans les zones à enneigement élevé, diffusent dans le béton d'enrobage et déclenchent la corrosion des armatures [1–3]. Dans les zones dites saturées, où le béton est entièrement immergé dans l'eau de mer, la diffusion naturelle des chlorures sous un gradient de concentration est le mode de transfert ionique[4,5].

Cette problématique a fait l'objet de plusieurs travaux expérimentaux et numériques qui ont été développés dans la littérature pour prédire le transfert des ions chlorure et l'initiation de la corrosion [6–9]. Différentes approches de modélisation du transfert ionique réactif dans les matériaux cimentaires poreux ont été proposées. Dans un premier temps, des modèles mono-

espèce basés sur la loi de Fick ont été développés [10]. Ces modèles ne tiennent compte que de la concentration des ions chlorure dans la solution interstitielle du béton. L'effet des interactions ioniques sur le transfert est négligé. Par la suite, une approche multi-espèces a été développée tenant compte des différentes interactions chimiques et physiques durant le transfert (activité chimique et double couche électrique « DCE », etc). Dans cette approche, le flux ionique est calculé par l'équation de Nernst Planck qui tient compte de la diffusion naturelle des ions, la migration et l'activité chimique [11–25].

Un autre aspect primordial dans la modélisation des ions chlorures est la prise en compte de la fixation chimique des ions chlorure par la matrice cimentaire. Cette fixation, qui réduit la quantité de chlorures libres disponibles pour atteindre les armatures, est généralement décrite par des modèles d'isothermes de fixation chimique : linéaire, de Langmuir ou de Freundlich [26–29]. La fixation des chlorures impacte leurs diffusions et la durée nécessaire pour l'initiation de la corrosion. En effet, seule la fraction de chlorures libres au voisinage de l'armature contribue à leur corrosion après l'atteinte d'une concentration dite critique.

La modélisation de l'initiation de la corrosion repose sur plusieurs approches visant à anticiper le déclenchement du processus corrosif à l'interface acier-béton [30–32]. Deux méthodes principales sont couramment employées : la première repose sur l'intensité du courant électrique, un paramètre fondamental dans les modèles électrochimiques permettant de caractériser la cinétique des réactions d'oxydoréduction et d'identifier le seuil critique de chlorures initiant la corrosion. La seconde approche s'appuie sur la diffusion des ions chlorure, modélisant la progression graduelle des agents agressifs jusqu'à atteindre une concentration critique à la surface de l'acier, seuil défini conformément aux exigences de la norme NF EN 206.

Dans cette étude, nous proposons un modèle du transfert ionique multi-espèces et de l'initiation de la corrosion dans les matériaux cimentaires saturés exposés aux chlorures. Le modèle tient compte de l'ensemble des ions présents dans la solution interstitielle ainsi que des interactions ion-ion et ion-solide, incluant les phénomènes de dissolution et de précipitation des minéraux. Les phénomènes de dissolution/précipitation lors du transfert sont modélisés par une approche thermodynamique basée sur la loi d'action de masse [3,25]. Les ions pris en compte dans cette étude sont Cl^- , Na^+ , K^+ , OH^- , Ca^{2+} et SO_4^{2-} . Le flux ionique est calculé à partir de l'équation de Poisson-Nernst-Planck qui tient compte de la diffusion, de la migration et de l'activité chimique. L'isotherme de fixation chimique des chlorures est considérée selon le modèle de Langmuir. Ce modèle est rarement utilisé dans la littérature en raison de la complexité de la résolution mathématique qu'il implique. En outre, l'intensité du courant est calculée à l'aide d'une relation empirique utilisant la concentration libre des ions chlorure au voisinage de l'armature positionnée à 5 cm d'enrobage. Le modèle est appliqué à un mortier armé à base d'un ciment Portland exposé aux chlorures en diffusion naturelle en immersion. La composition de la solution interstitielle de ce mortier a été définie comme condition initiale. Par ailleurs, le coefficient de diffusion et la porosité à l'eau ont été mesurés expérimentalement afin de fournir les données d'entrée nécessaire à la modélisation. Les sorties du modèle proposé sont les suivantes : i) les profils ioniques de l'ensemble des ions considérés ; ii) l'intensité du courant de corrosion.

II. Principe du modèle proposé

II.1. Transfert ionique

Le transfert ionique est régi par l'équation de conservation de masse (Eq. 1) qui décrit l'évolution temporelle de la concentration de l'ion i (C_i) durant le transfert ionique :

$$\varphi \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varphi) \frac{\partial C_{i,b}}{\partial t} = -\text{div}(J_i) \pm q_i \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec : C_i [mol.m⁻³], $C_{i,b}$ [mol.m⁻³], J_i [mol.m⁻².s⁻¹], q_i [mol.m⁻³.s⁻¹] sont respectivement la concentration des ions libres i , concentration des ions liés, flux ionique, terme source qui traduit les phénomènes de dissolution/précipitations lors du transfert ionique.

Dans cette étude, le modèle de Langmuir (Eq. 1) est utilisé pour calculer la fixation chimique des chlorures. Il s'exprime par l'équation (2).

$$C_{Cl,b} = \frac{\alpha C_{Cl}}{1 + \beta C_{Cl}} \quad (\text{Eq. 2})$$

Le flux ionique J_i , est calculé par l'équation de Nernst-Planck dans l'Eq. (3), qui prend en compte la diffusion sous un gradient de concentration, la migration et l'activité chimique γ_i liée aux interactions entre les ions.

$$J_i = -D_{ins,i} \left(\nabla C_i + \frac{z_i C_i F}{RT} \nabla \psi + C_i \nabla \ln \gamma_i \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec : $D_{ins,i}$ [m².s⁻¹], γ_i [-], ψ [V], z_i [-], F [C.mol⁻¹] sont respectivement le coefficient de diffusion de l'ion i , l'activité de l'ion i , le potentiel électrique total, la valence de l'ion i et la constante de Faraday.

Le potentiel ψ est calculé à partir de l'équation de Poisson donnée dans l'Eq. (4) [12].

$$\Delta \psi + \frac{F}{\epsilon} \omega \left(\sum_{i=1}^N z_i C_i \right) = 0 \quad (\text{Eq. 4})$$

Où : ϵ [C².N⁻¹.m²], N [-] sont respectivement la permittivité électrique et le nombre d'ions considérés.

L'activité ionique $\ln \gamma_i$ est calculée par le modèle de Davies donnée dans l'Eq. (5). Ce modèle est valable pour des solutions fortement concentrées jusqu'à une force ionique I de 1200 mol.m⁻³ [12].

$$\ln \gamma_i = \frac{-A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B_\gamma \sqrt{I}} + \frac{C_\gamma A_\gamma z_i^2 \sqrt{I}}{\sqrt{1000}} \quad (\text{Eq. 5})$$

Où A_γ [-] et B_γ [-], sont les constantes de Debye-Hückel ; C_γ représente la constante de Davies.

Le terme source (q_i) dans l'Eq.1, impliquant l'équilibre thermodynamique, traduit la participation de l'ion i dans la dissolution ou la précipitation du minéral m . Les minéraux considérés sont les sels de Friedel (Fds) et de Kugel (Kgs), les monosulfoaluminates (AFm) et trisulfoaluminates (AFt). Le terme source est calculé à partir du produit du nombre stœchiométrique ($n_{i,m}$) et du taux de dissolution ou précipitation du minéral (r_m) comme le montrent les Eqs 6 et 7, conformément aux travaux de Lasaga et al. [33] et Steefel et al. [34]. Le taux de dissolution/précipitation dépend de

l'évolution de la concentration ionique dans la solution interstitielle durant le transfert des chlorures.

$$q_i = \sum n_{i,m} \times r_m \quad (\text{Eq. 6})$$

$$r_m = \chi_m \left(1 - \frac{1}{K_m} \prod_{i=1}^{N_i} \{C_i\}^n \right) \quad (\text{Eq. 7})$$

Avec : χ_m [mol.m⁻².s⁻¹], K_m [-] sont respectivement la cinétique de dissolution ou de précipitation du minéral m , la constante d'équilibre thermodynamique du minéral m . Les valeurs des constantes des cinétiques de dissolution ou précipitation et de l'équilibre thermodynamique sont présentées dans le Tableau 1.

TABLEAU 1. Constantes des cinétiques (χ_m) et de l'équilibre thermodynamique (K_m) [25].

Symbole	χ_m [mol.m ⁻² .s ⁻¹]	K_m
<i>Fds</i>	1E-5	1E-29,1
<i>Kgs</i>	1E-5	1E-73,2
<i>AFm</i>	6,8E-12	1E-29,3
<i>AFt</i>	7,1E-13	1E-44,0

Notons que les matériaux cimentaires, en raison de leur composition hétérogène et réactive, sont constitués de multiples phases minérales en interactions constantes selon des équilibres thermodynamiques. Ces interactions conduisent à la formation de divers produits d'hydratation, tels que les silicates de calcium hydratés (C-S-H), la Portlandite, l'ettringite et les monosulfoaluminates. La diffusion des ions chlorure à travers le matériau cimentaire perturbe l'équilibre chimique entre la phase solide et la solution interstitielle [35,21,36]. Il est ensuite rétabli par des réactions de dissolution ou de précipitation des phases solides, entraînant la formation de nouveaux minéraux.

II.2. Initiation de la corrosion

Afin de prédire le temps nécessaire à l'initiation de la corrosion, nous avons choisi de suivre le courant associé au taux de corrosion en relation avec la concentration des ions chlorure au voisinage de l'armature. Pour ce faire, nous avons utilisé le modèle de Liu et Weyers [37], donné dans l'Eq. (8), retenu pour sa capacité à relier la concentration en ions chlorure à l'intensité du courant (i_{corr}) au voisinage de l'armature. L'initiation de la corrosion est considérée comme atteinte lorsque l'intensité du courant de corrosion atteint 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ [38,39], ce qui permet d'estimer le temps nécessaire à l'initiation du processus dans les structures en béton armé.

$$i_{corr} = \frac{1}{1,08} \exp \left[8,37 + 0,618 \ln(1,69 C_{Cl}) - \frac{3034}{T} - 0,105 \cdot 10^{-3} R_{be} + \frac{2,32}{t^{0,215}} \right] \quad (\text{Eq. 8})$$

Où : T [K], R_{be} [Ohm], t [an] sont respectivement la température, la résistance du béton d'enrobage, et le temps.

Dans cette étude, nous avons posé l'hypothèse que certains paramètres demeurent invariants au sein du mortier. La température T a été fixée à 296 K. De même, la résistance du béton d'enrobage R_{be} a été maintenue à 1200 Ohm.

III. Cas d'étude

Le modèle proposé est appliqué à un mortier armé immergé dans une solution saline composée d'eau déionisée et de 500 Mol/m³ de NaCl pendant cinquante ans. L'objectif est de simuler les profils ioniques dans l'enrobage de 5 cm d'épaisseur à différents moments de l'exposition. Il s'agit d'un mortier à base d'un ciment CEMI 52,5 N et de sable normalisé avec un rapport Eau/Ciment de 0.6 et un rapport Sable/ciment de 3. La composition chimique du ciment utilisé et les phases principales du clinker sont présentées dans le Tableau 2.

TABLEAU 2. Composition chimique du ciment CEM I 52,5 N utilisé et les phases principales du clinker.

Oxyde	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Chlorures
% massique	64,20	20,50	5,00	3,90	2,5	0,29	0,05	1,4
Phase	C ₃ S	C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF		
% massique	65	13		7		13		

Afin d'alimenter la modélisation proposée, une investigation expérimentale a été menée pour mesurer la porosité à l'eau et le coefficient de diffusion des ions chlorure du mortier testé (données d'entrée pour la modélisation). La procédure expérimentale suivie est décrite dans la section suivante. Toutefois, la composition chimique de la solution interstitielle du mortier (conditions initiales pour la modélisation), et les isothermes de fixation des chlorures ont été prises des résultats de la littérature sur le même matériau [25,40].

III.1. Mesure de la porosité à l'eau et du coefficient de diffusion des chlorures

La porosité à l'eau (φ) a été mesurée conformément à la norme française NF P 18-459. Le protocole expérimental consiste d'abord à soumettre le matériau testé à une aspiration sous vide à l'aide d'un dessiccateur afin d'éliminer les bulles d'air, suivie d'une immersion dans l'eau. Après saturation, la masse du matériau saturé M_s et sa masse dans l'eau M_w (pesée hydrostatique) ont été déterminées. Ensuite, les échantillons ont été séchés à 45 °C avant d'être pesés afin d'obtenir leur masse sèche (M_d). Enfin, la porosité à l'eau est calculée à l'aide de l'Eq. (9) :

$$\varphi = \frac{M_s - M_d}{M_s - M_w} \quad (\text{Eq. 9})$$

Le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure (D_{Cl}) a été déterminé par l'essai de migration standard en régime stationnaire. La cellule de migration est constituée de deux compartiments comme suit :

- Le compartiment amont, de 2 l de volume, contient une solution basique composée de 83 mol.m⁻³ de KOH et 25 mol.m⁻³ de NaOH, en plus de 500 mol.m⁻³ de NaCl.
- Le compartiment aval, de 1 l de volume, est rempli uniquement de la solution basique

La solution basique est utilisée afin de simuler la solution interstitielle des matériaux cimentaires et éviter la lixiviation des alcalins [6,10,13]. Deux électrodes en platine sont installées respectivement dans les compartiments amont (cathode) et aval (anode). Un champ électrique de 300 V.m⁻¹ est appliqué aux bornes de l'échantillon.

L'essai de migration a été réalisé sur des disques cylindriques du mortier de 63 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur. Avant l'essai, ces échantillons ont été saturés sous vide pendant 24 heures dans

une solution identique à celle utilisée comme solution basique dans les compartiments de la cellule de migration.

Le suivi de la migration des ions chlorure est réalisé par dosage dans le compartiment aval à l'aide d'un titrateur 785 DMP Titrimo. L'accumulation des chlorures est mesurée jusqu'à l'atteinte un régime stationnaire. D_{Cl} est calculé par l'Eq. (10) [10].

$$D_{Cl} = \frac{RT}{z_{Cl^-} F E} \frac{L \Delta C}{\Delta t} \frac{V_a}{A C_0} \left(1 - e^{\frac{z_{Cl^-} F E}{RT}} \right) \quad (\text{Eq. 10})$$

Où V_a [m³], ΔC [mol.m⁻³], Δt [sec], A [m²], L [m], C_0 [mol.m⁻³], U [V], F [C.mol⁻¹], sont respectivement le volume du compartiment aval de la cellule, la variation de la concentration d'ions chlorure dans le compartiment aval pour un temps Δt , la section et l'épaisseur de l'échantillon, la concentration en chlorure dans le compartiment amont, la différence de potentiel appliquée aux bornes de l'échantillon.

Les conditions initiales et aux limites appliquées dans les simulations de l'immersion en solution saline en diffusion naturelle sont récapitulées dans le Tableau 3. Les résultats obtenus permettent d'analyser le profil de concentration des chlorures et son évolution temporelle au voisinage de l'armature (5cm d'enrobage) dans le matériau testé, ce qui permet d'obtenir l'évolution temporelle du courant de corrosion de l'armature.

TABLEAU 3. Synthèse des données d'entrée et conditions initiales et aux limites utilisées dans la simulation de la diffusion naturelle en saturé.

Données d'entrée			
Paramètre	Notation		Valeur
Porosité [%]	φ		25,1
Coefficient de diffusion des ions [x10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹]	D_{Cl^-}		3,5
	D_{Na^+}		2,3
	D_{K^+}		3,4
	D_{OH^-}		8,1
	$D_{Ca^{2+}}$		2,73
	$D_{SO_4^{2-}}$		3,7
Constantes d'isothermes de Langmuir [-]	α		3,9 10 ⁻⁴
	β		2,0 10 ⁻³
Conditions aux limites et initiales			
	Face amont (x = 0, t) [mol.m ⁻³]	Face aval (x = L, t) [mol.m ⁻³]	(t = 0, 0 < x < L) [mol.m ⁻³]
C_{Cl^-}	500	500	4
C_{Na^+}	500	500	51
C_{K^+}	0	0	117
C_{OH^-}	0	0	164
$C_{Ca^{2+}}$	0	0	2
$C_{SO_4^{2-}}$	0	0	2

Remarque : Dans la solution préparée, la contribution des ions issus de l'auto-ionisation de l'eau (H^+ et OH^-) est négligeable. En effet, leur concentration ($< 10^{-3}$ mol.m³) est très faible par rapport à celle des ions majoritaires, tels que Cl^- et Na^+ (500 mol.m⁻³).

IV. Résultats

La fig. 1 présente les profils simulés des concentrations des ions chlorure dans le mortier testé après 0,5 an, 1 an, 2 ans, 4 ans et 50 ans d'exposition à la solution saline. La concentration des ions Cl^-

libres augmente progressivement dans le matériau en raison de leur diffusion depuis la solution d'immersion sous l'effet du gradient de concentration. Au voisinage de l'armature, cette concentration évolue avec le temps : entre 0,5 an et 1 an, elle augmente de 0,4 %, puis de 5,8 % entre 1 an et 2 ans, traduisant une accélération du processus de diffusion. En revanche, entre 2 ans et 4 ans, la croissance ralentit à 3,6 %. La concentration après 4 ans d'exposition au voisinage de l'armature atteint une valeur de 129 mol.m⁻³. Après 50 ans d'exposition, elle atteint finalement la concentration limite.

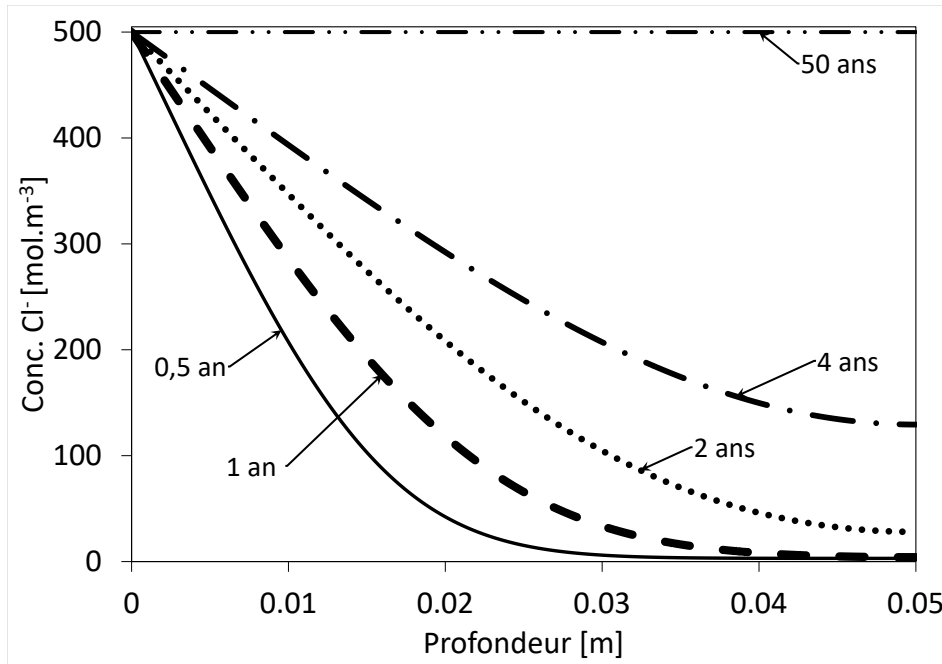


FIGURE 1. Profils simulés de concentration des ions chlorure dans le mortier testé après 0,5 an, 1an, 2ans, 4 ans et 50 ans d'immersion dans une solution saline.

La fig. 2 illustre l'évolution de la densité du courant de corrosion de l'armature sur une période de cinquante ans (durée d'immersion), calculée à l'aide de l'Eq. (8) en fonction de la concentration simulée en ions chlorures au voisinage de l'armature. On observe une augmentation progressive de la densité de courant au fil du temps. Selon la littérature, une densité de courant de 0,1 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ [38,39] marque le seuil d'initiation de la corrosion. L'intersection de la courbe simulée avec cette valeur critique permet d'estimer le temps d'initiation de la corrosion à 2,4 ans, correspondant à une concentration en chlorures de 34 mol.m⁻³.

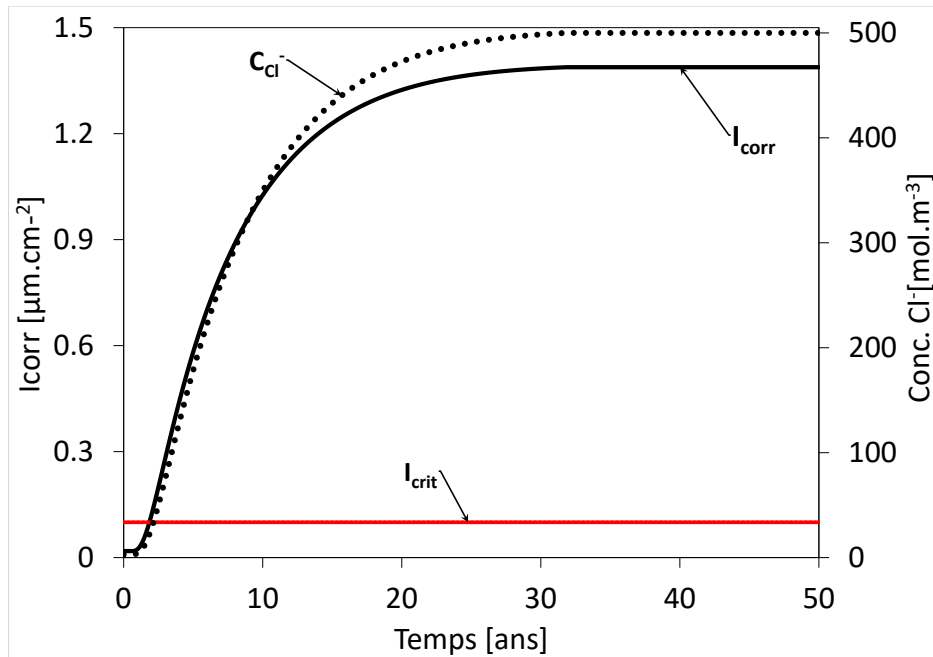


FIGURE 2. Evolution de la densité de courant de corrosion de l'armature et la concentration des ions chlorure pendant 50 ans d'immersion dans une solution saline.

V. Conclusions

Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le modèle proposé permet de simuler le transfert des ions dans un matériau cimentaire saturé, en prenant en compte la solution interstitielle ainsi que les phénomènes de dissolution-précipitation. Bien qu'appliqué ici à un mortier, ce modèle est général et peut être adapté à d'autres types de matériaux cimentaires (béton à base du ciment Portland et d'additions minérales, etc).
- Les résultats incluent l'évolution des profils ioniques des chlorures dans le matériau exposé. Le profil des ions chlorure a permis de calculer l'intensité du courant de corrosion de l'armature afin d'évaluer l'état de corrosion de l'armature.
- Le modèle utilisé dans cette étude permet de relier la concentration en chlorures à la densité de courant de corrosion dans les matériaux cimentaires.
- Enfin, il serait intéressant d'étendre le modèle pour des applications en milieux insaturés (zone de marnage) et de l'enrichir avec d'autres phénomènes de dissolution/précipitation des C-S-H.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé avec l'aide financière de l'ANR dans le cadre du projet C El-TORO CE42-AAPG 2021.

REFERENCES

- [1] Y. Zhang, Z. Yang, G. Ye, Dependence of unsaturated chloride diffusion on the pore structure in cementitious materials, *Cement and Concrete Research* 127 (2020) 105919. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105919>.
- [2] kai li, Water permeability of unsaturated cementitious materials: A review | Elsevier Enhanced Reader, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124168>.
- [3] Z.-E. Kribes, R. Cherif, A. Ait-Mokhtar, Modelling of Chloride Transport in the Standard Migration Test including Electrode Processes, *Materials* 16 (2023) 6200. <https://doi.org/10.3390/ma16186200>.
- [4] M. Castellote, C. Andrade, M.C. Alonso, CHANGES IN CONCRETE PORE SIZE DISTRIBUTION DUE TO ELECTROCHEMICAL CHLORIDE MIGRATION TRIALS, *ACI Materials Journal* 96 (1999). <https://trid.trb.org/View/504034> (accessed September 1, 2024).
- [5] O. Amiri, A. Ait-Mokhtar, M. Sarhani, Tri-dimensional modelling of cementitious materials permeability from polymodal pore size distribution obtained by mercury intrusion porosimetry tests, *Advances in Cement Research* 17 (2005) 39–45. <https://doi.org/10.1680/adcr.2005.17.1.39>.
- [6] C. Andrade, Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements, *Cement and Concrete Research* 23 (1993) 724–742. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90023-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90023-3).
- [7] M. Zhang, S. Sun, K. Liu, T. Li, H. Yang, Research on the critical chloride content of reinforcement corrosion in marine concrete — A review, *Journal of Building Engineering* 79 (2023) 107838. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107838>.
- [8] S. Chen, H. Zhuang, Y. Zhou, S. Li, C. Li, Numerical simulation of chloride-induced reinforcement corrosion in cracked concrete based on mesoscopic model, *Construction and Building Materials* 441 (2024) 137408. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137408>.
- [9] X. Yu, T. Hu, N. Khodadadi, J. Liu, A. Nanni, Predictive and experimental assessment of chloride ion permeation in concrete subjected to multi-factorial conditions using the XGBoost algorithm, *Journal of Building Engineering* 98 (2024) 111041. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.111041>.
- [10] O. Amiri, A. Ait-Mokhtar, A. Seigneurin, A complement to the discussion of A. Xu and S. Chandra about the paper “Calculation of chloride coefficient diffusion in concrete from ionic migration measurements” by C. Andrade, (1997). [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00082-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00082-3).
- [11] L.Y. Li, C.L. Page, Modelling of electrochemical chloride extraction from concrete: Influence of ionic activity coefficients, *Computational Materials Science* 9 (1998) 303–308. [https://doi.org/10.1016/S0927-0256\(97\)00152-3](https://doi.org/10.1016/S0927-0256(97)00152-3).
- [12] E. Samson, J. Marchand, Numerical Solution of the Extended Nernst–Planck Model, *Journal of Colloid and Interface Science* 215 (1999) 1–8. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6145>.
- [13] O. Amiri, A. Ait-Mokhtar, P. Dumargue, G. Touchard, Electrochemical modelling of chlorides migration in cement based materials. Part II: Experimental study — calculation of chlorides flux, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3589–3597. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00659-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00659-4).
- [14] O. Amiri, H. Friedmann, A. Ait-Mokhtar, Modelling of chloride-binding isotherm by multi-species approach in cement mortars submitted to migration test, *Magazine of Concrete Research* 58 (2006) 93–99. <https://doi.org/10.1680/macr.2006.58.2.93>.
- [15] E. Samson, J. Marchand, Modeling the effect of temperature on ionic transport in cementitious materials, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 455–468. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.008>.

- [16] H. Friedmann, O. Amiri, A. Aït-Mokhtar, Physical Modeling of the Electrical Double Layer Effects on Multispecies Ions Transport in Cement-based Materials, (2008). <https://doi.org/10.1016/J.CEMCONRES.2008.06.003>.
- [17] H. Friedmann, O. Amiri, A. Aït-Mokhtar, Shortcomings of geometrical approach in multi-species modelling of chloride migration in cement-based materials, (2008). <https://doi.org/10.1680/MACR.2008.60.2.119>.
- [18] C. Andrade, M. Prieto, P. Tanner, F. Tavares, R. d'Andrea, Testing and modelling chloride penetration into concrete, *Construction and Building Materials* 39 (2013) 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.012>.
- [19] M.M. Jensen, K. De Weerd, B. Johannesson, M.R. Geiker, Use of a multi-species reactive transport model to simulate chloride ingress in mortar exposed to NaCl solution or sea-water, *Computational Materials Science* 105 (2015) 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.04.023>.
- [20] van Q. Tran, Contribution à la compréhension des mécanismes de dépassivation des armatures d'un béton exposé à l'eau de mer : théorie et modélisation thermo-chimique, phdthesis, Ecole centrale de Nantes, 2016. <https://theses.hal.science/tel-01716928> (accessed June 21, 2024).
- [21] B. Guo, Y. Hong, G. Qiao, J. Ou, Z. Li, Thermodynamic modeling of the essential physicochemical interactions between the pore solution and the cement hydrates in chloride-contaminated cement-based materials, *Journal of Colloid and Interface Science* 531 (2018) 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.005>.
- [22] T. Sanchez, D. Conciatori, F. Laferriere, L. Sorelli, Modelling capillary effects on the reactive transport of chloride ions in cementitious materials, *Cement and Concrete Research* 131 (2020) 106033. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106033>.
- [23] M. Fenaux, E. Reyes, J.C. Gálvez, A. Moragues, Modelling the transport of chloride and other ions in cement-based materials, *Cement and Concrete Composites* 97 (2019) 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.12.009>.
- [24] L. Mao, Z. Hu, J. Xia, G. Feng, I. Azim, J. Yang, Q. Liu, Multi-phase modelling of electrochemical rehabilitation for ASR and chloride affected concrete composites, *Composite Structures* 207 (2019) 176–189. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.09.063>.
- [25] R. Cherif, A.E.A. Hamami, A. Aït-Mokhtar, W. Bosschaerts, Thermodynamic equilibria-based modelling of reactive chloride transport in blended cementitious materials, *Cement and Concrete Research* 156 (2022) 106770. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106770>.
- [26] A. Saetta, R. Scotta, R. Vitaliani, Analysis of Chloride Diffusion into Partially Saturated Concrete, *Materials* (1993). <https://www.semanticscholar.org/paper/Analysis-of-Chloride-Diffusion-into-Partially-Saetta-Scotta/5fc97365fb600970ed074914c97158ad1574940c> (accessed January 18, 2024).
- [27] T. Luping, L.-O. Nilsson, Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars, *Cement and Concrete Research* 23 (1993) 247–253. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(93\)90089-R](https://doi.org/10.1016/0008-8846(93)90089-R).
- [28] V. Baroghel-Bouny, X. Wang, M. Thiery, M. Saillio, F. Barberon, Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by analytical model or numerical inverse analysis, *Cement and Concrete Research* 42 (2012) 1207–1224. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.05.008>.
- [29] R. San Nicolas, M. Cyr, G. Escadeillas, Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement, *Construction and Building Materials* 55 (2014) 313–322. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.063>.

- [30] M. Ohno, P. Limtong, T. Ishida, Multiscale modeling of steel corrosion in concrete based on micropore connectivity, *Journal of Building Engineering* 47 (2022) 103855. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103855>.
- [31] H. Wang, W. Zhu, S. Qin, Y. Tan, Numerical simulation of steel corrosion in chloride environment based on random aggregate concrete microstructure model, *Construction and Building Materials* 331 (2022) 127323. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127323>.
- [32] L. Dudi, S. Krishnan, S. Bishnoi, Numerical modeling for predicting service life of reinforced concrete structures exposed to chloride, *Journal of Building Engineering* 79 (2023) 107867. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107867>.
- [33] A.C. Lasaga, J.M. Soler, J. Ganor, T.E. Burch, K.L. Nagy, Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (1994) 2361–2386. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90016-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90016-7).
- [34] C.I. Steefel, C.A.J. Appelo, B. Arora, D. Jacques, T. Kalbacher, O. Kolditz, V. Lagneau, P.C. Lichtner, K.U. Mayer, J.C.L. Meeussen, S. Molins, D. Moulton, H. Shao, J. Šimůnek, N. Spycher, S.B. Yabusaki, G.T. Yeh, Reactive transport codes for subsurface environmental simulation, *Comput Geosci* 19 (2015) 445–478. <https://doi.org/10.1007/s10596-014-9443-x>.
- [35] L. Sutter, K. Peterson, S. Touton, T. Van Dam, D. Johnston, Petrographic evidence of calcium oxychloride formation in mortars exposed to magnesium chloride solution, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 1533–1541. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.022>.
- [36] V. Tran, A. Soive, S. Bonnet, A. Khelidj, A numerical model including thermodynamic equilibrium, kinetic control and surface complexation in order to explain cation type effect on chloride binding capability of concrete, *Construction and Building Materials* (2018). <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2018.10.058>.
- [37] Y. Liu, R.E. Weyers, Modeling the Time-to-Corrosion Cracking in Chloride Contaminated Reinforced Concrete Structures, *MJ* 95 (1998) 675–680. <https://doi.org/10.14359/410>.
- [38] D.A. Koleva, N. Boshkov, K. Van Breugel, J.H.W. De Wit, Steel corrosion resistance in model solutions, containing waste materials, *Electrochimica Acta* 58 (2011) 628–646. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.010>.
- [39] A.M. Aguirre-Guerrero, R. Mejía-de-Gutiérrez, M.J.R. Montês-Correia, Corrosion performance of blended concretes exposed to different aggressive environments, *Construction and Building Materials* 121 (2016) 704–716. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.038>.
- [40] S. Pradelle, M. Thiery, V. Baroghel Bouny, Comparison of existing chloride ingress models within concretes exposed to seawater, *Materials and Structures* 49 (2016) 4497–4516. <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0803-y>.