

JULIE ARSENAULT

**ÉTUDE DES MÉCANISMES DE TRANSPORT DES IONS CHLORE DANS LE
BÉTON EN VUE DE LA MISE AU POINT D'UN ESSAI DE MIGRATION**

Thèse
présentée à la Faculté des Études Supérieures
de l'Université Laval
et
à l'Institut National des Sciences Appliquées
de Toulouse

pour l'obtention
du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.)

Département de génie civil
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL QUÉBEC
Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions
INSA de TOULOUSE FRANCE

OCTOBRE 1999

© Julie Arsenault, 1999



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-47549-2

Canada

RÉSUMÉ

Notre étude avait pour objectif de développer un essai de migration permettant de prédire, de manière fiable, les coefficients de diffusion ioniques des matériaux cimentaires. L'étude a démontré que l'utilisation d'un potentiel électrique, pour accélérer le transport des ions à travers la membrane, n'affecte pas de façon significative la microstructure du béton. Cette étude a également mené à l'identification des paramètres expérimentaux pouvant affecter le calcul de la diffusivité selon les modèles choisis pour décrire le transport ionique, tels que la concentration en chlorures et la composition des solutions utilisées dans le montage. Une étude comparative sur des éprouvettes de pâtes de ciment a permis de constater que les caractéristiques du mélange influençaient de la même façon la diffusivité, qu'elle soit mesurée par un essai de diffusion ou de migration. Une étude consacrée aux phénomènes d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté a permis de mieux comprendre l'effet de la composition de la solution d'immersion, de la teneur en sable dans les échantillons à l'étude, de l'âge du matériau et de la teneur totale en aluminates du ciment sur la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire. Une nouvelle méthode de quantification des interactions a permis d'établir que la quantité de chlorures liés mesurée par un essai de migration correspondait bien à la quantité de chlorures liés durant un essai de diffusion.

ABSTRACT :

The main purpose of this research was to propose a reliable migration test to predict the chloride diffusivity of cement based materials. In this research we also studied the interaction phenomena between chloride and hydrated cement paste in order to improve our knowledge of these mechanisms. The first results of this research program showed that both chloride concentration and the composition of solutions used in the migration test may affect the chloride transport, if the equation used to calculate the diffusion coefficient does not describe correctly the transport in the migration experiment. Some tests were also conducted to characterise the microstructure of cement pastes. Results of these tests showed that neither the electrical field for a DC potential of 10 volts, nor the pure diffusion for chloride concentrations below 1,5 mol/L, do affect significantly the microstructure of cement pastes. Various w/c ratios and types of cement were also tested in this research program. Results showed that both characteristics influence the chloride transport in concrete, whether the diffusivity is calculated from the diffusion or the migration test. Results of migration and diffusion experiments showed that all ions present in the system, not only the chloride, can move under the chemical and/or electrical potential, then affecting the chloride transport into concrete. In addition, we studied interactions between chloride and cement paste by means of an immersion test. We thereby observed that some characteristics, such as the type of solution used in the immersion test, the total aluminate content of cement and the age of the material tested, do influence the chloride binding capacity of the cement paste. We also observed an acceleration of the lixiviation phenomena and significant production of ettringite. In concluding, we proposed a new method to measure the chloride binding capacity of cement paste, using samples previously tested by the migration test. Results showed that chloride binding capacity of the material measured from the migration test correspond fairly well to chloride binding capacity of material measured from the diffusion test.

KEYWORDS: chloride, electrical field, migration, microstructure, diffusion coefficient, chloride binding.

RÉSUMÉ

Notre étude avait pour objectif de développer un essai de migration permettant de prédire, de manière fiable, les coefficients de diffusion ioniques des matériaux cimentaires. Les essais préliminaires ont d'abord confirmé que la concentration en chlorures ainsi que la composition des solutions utilisées lors des essais de migration et de diffusion pouvaient avoir un effet non négligeable sur la valeur du coefficient de transport calculée selon les équations que l'on retrouve habituellement dans la documentation technique.

Une analyse comparative de la microstructure des matériaux soumis aux essais de diffusion et de migration a par ailleurs démontré que les caractéristiques microstructurales du béton ne sont généralement pas altérées de façon significative par l'application d'un champ électrique. En fait, l'altération observée sur les éprouvettes soumises à l'essai de migration est moins importante que celle mesurée sur les éprouvettes ayant subi un essai de diffusion.

Afin de vérifier l'influence des caractéristiques du matériau sur le coefficient de diffusion, des mélanges de pâte de ciment fabriqués avec différents types de ciment et de rapports eau/liant compris entre 0,35 et 0,55 ont été utilisés pour ces essais de migration et de diffusion. Les résultats des essais ont démontré que, dans les deux cas, les caractéristiques du mélange ont sensiblement le même effet sur la diffusivité. Ces essais ont également permis de comparer les mécanismes de diffusion et de migration et de remarquer une similitude entre les coefficients de diffusion de certains mélanges testés à des concentrations en chlorures égales ou supérieures à 0,500 mol/L.

Ce programme de recherche a aussi démontré que tous les ions présents dans les montages de diffusion et de migration étaient susceptibles de se déplacer sous l'effet d'un

gradient de concentration et/ou de potentiel électrique, et qu'ils pouvaient, par conséquent, affecter le transport des chlorures.

Une étude visant à fournir des données sur les interactions entre les chlorures et la pâte de ciment a été effectuée à partir d'un essai d'immersion. Les résultats ont mené à l'identification de certains facteurs pouvant affecter les interactions, comme la composition de la solution de base utilisée dans l'essai d'immersion, la teneur totale en aluminates du liant ainsi que l'âge du matériau. Une nouvelle méthode de quantification des interactions basée sur un essai de migration sur matériau massif a également été utilisée. Cette méthode a permis d'établir que la quantité de chlorures liés mesurée expérimentalement lors des essais de migration correspondait bien aux résultats des essais de diffusion.

Les essais de ce programme ont aussi participé à la validation d'un modèle numérique qui décrit de façon plus complète le transport des chlorures dans une matrice cimentaire et qui permet de calculer un coefficient de diffusion plus précis.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein des groupes de recherches du Centre de Recherche Interuniversitaire sur le Béton de l'Université Laval à Québec et au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse en France.

Je tiens d'abord à manifester ma reconnaissance au docteur Michel Pigeon pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire, et pour m'avoir fait découvrir et apprécier le domaine de la technologie du béton. Je remercie également M. le professeur Jean-Pierre Ollivier d'avoir participé à la réalisation de ce projet de cotutelle en m'accueillant parmi son équipe de chercheurs.

Je voudrait également exprimer mes plus sincères remerciements à mes directeurs de thèse, le docteur Jacques Marchand et M. le professeur Jean-Pierre Ollivier qui ont su m'accorder toute leur confiance. Je m'en voudrais de passer sous silence toute la patience qu'ils ont manifesté à mon égard, les conseils, les nombreux échanges et les mots d'encouragement qui ont grandement contribué à rendre à terme ce travail.

J'aimerais dire toute ma reconnaissance à madame Simone Julien, pour sa grande coopération, ses nombreux conseils et son soutien moral lors de mes séjours à Toulouse. Je remercie également tous les membres du Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de Toulouse, particulièrement messieurs Reine, Capelle et Truc et madame Carole Causserant.

Messieurs Olivier Houdusse et Éric Samson, auteurs de modèles numériques ayant contribué à l'interprétation des résultats de ce travail de recherche, méritent également ma reconnaissance.

Mes sincères remerciements à tous les membres du CRIB de l'université Laval et plus particulièrement, à madame Hélène Desrosiers et messieurs Jean-Philippe Charron, Marc Bégin et Denis Lagacé, pour le soutien technique qu'ils ont su m'accorder tout au long de la réalisation de ce projet de doctorat.

Enfin, j'aimerais dédier ce travail à Hermann, mon conjoint, ainsi qu'à mes très chers parents sans qui ce projet n'aurait pu être réalisé. Ils ont su me soutenir et m'encourager de façon constante durant ces dernières années. Un merci vraiment du fond du cœur à Hermann avec qui j'ai partagé tous les moments qui m'ont conduit à la réalisation de ce projet de recherche. Il n'existe pas de mots pour leur exprimer toute ma gratitude.

SOMMAIRE

Résumés	i
Remerciements	iv
Sommaire	vi
Nomenclature	1
Liste des figures	5
Liste des tableaux	11
Introduction	14

PARTIE I – REVUE DE LA DOCUMENTATION

Chapitre 1 - Microstructure et propriétés fondamentales du matériau

1.1	Introduction	17
1.2	Composition du ciment	18
1.3	L'hydratation du ciment	20
1.3.1	Produits de l'hydratation	20
1.3.2	Processus d'hydratation	21
1.3.3	Stabilité des phases hydratées	24
1.3.4	La composition de la solution interstitielle	25
1.4	Microstructure de la pâte de ciment hydraté	27
1.4.1	Structure des hydrates	27
1.4.2	Porosité de la pâte de ciment	28
1.5	Ajouts cimentaires	29
1.5.1	La fumée de silice	30

Chapitre 2 - Agents agressifs et leurs effets sur la durabilité des armatures dans le béton

2.1	Introduction	32
2.2	Durabilité des bétons dans les environnements agressifs	33
2.2.1	Mécanismes de dégradation	33
2.2.2	L'attaque chimique par l'eau de mer	35
2.3	Mécanismes de corrosion des armatures	38
2.3.1	Carbonatation	38
2.3.2	Pénétration des chlorures	39
2.3.3	Seuil de dépassement	40

2.3.4	L'amorçage et la propagation de la corrosion	41
2.3.5	Processus électrochimique de la corrosion	42
2.3.6	Rôle des chlorures dans le processus de corrosion	44
2.3.7	Conséquences de la corrosion	45
2.3.8	Prévention	45
2.4	Conclusion	46

Chapitre 3 - Les mécanismes de transport des ions chlore dans une matrice cimentaire saturée

3.1	Introduction	48
3.2	Transport de la matière en milieu saturé	49
3.2.1	Diffusion moléculaire	50
3.2.2	Diffusion ionique	52
3.2.3	Mouvement ionique causé par un champ électrique	54
3.2.4	Relation entre le processus de migration et le coefficient de diffusion	55
3.2.5	Activité des solutions	58
3.2.6	Corrections de la vitesse de migration pour tenir compte des effets de l'activité	65
3.2.7	Conclusion	68
3.3	Migration des ions en terme de conductivité	69
3.3.1	Transport ionique sous l'effet d'un champ électrique	69
3.3.2	Relation entre le processus de migration et le coefficient de diffusion	75
3.4	Limites concernant la conductivité	77
3.4.1	Les valeurs limites des conductivités équivalentes	78
3.4.2	Interprétation des limites de la conductivité ionique équivalente	79
3.4.3	Variation de la conductivité ionique en fonction de la température	80
3.5	La variation de la conductivité en fonction de la concentration des solutions	82
3.6	La variation du nombre de transport en fonction de la concentration	84
3.7	Conclusion	86

Chapitre 4 - Mécanismes d'interaction entre les ions chlore et la phase hydratée du béton

4.1	Introduction	88
4.2	L'équilibre au sein de la structure poreuse du béton selon la théorie de l'électrochimie des colloïdes	89
4.3	Mécanismes d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté	93
4.3.1	Les différentes formes de chlorures liés	94
4.3.2	Formation de complexes à base de chlorures	94
4.3.3	Interaction entre les chlorures et les C-S-H	96
4.4	Facteurs influençant la capacité de fixation	97
4.4.1	Influence du rapport eau/liant	98
4.4.2	Influence de l'âge	99
4.4.3	Influence du type de ciment	99
4.4.4	Type de cation associé au chlore	101
4.4.5	Influence de la composition de la solution interstitielle	101
4.5	Équilibre thermodynamique entre les phases solides et la composition de la solution aqueuse	102
4.6	Conclusion	105

Chapitre 5 - Diffusion ionique en milieu poreux saturé, prédiction de la pénétration des chlorures

5.1	Introduction	107
5.2	Coefficient de diffusion effectif	108
5.3	La prédiction de la pénétration des chlorures	109
5.3.1	Équation de conservation	109
5.3.2	La prise en compte des interactions	110
5.4	Conclusion	113

PARTIE II – MÉTHODES EXPÉRIMENTALES POUR ÉVALUER LA DIFFUSIVITÉ ET LA CAPACITÉ DE FIXATION DES CHLORURES DE LA MATRICE CIMENTAIRE

Chapitre 6 - Méthodes d'évaluation du coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton

6.1	Introduction.....	114
6.2	Essais de diffusion traditionnels.....	115
6.2.1	Diffusion en régime stationnaire.....	115
6.2.2	Diffusion en régime non-stationnaire: la technique du profil des concentrations.....	118
6.3	Essais de migration.....	120
6.3.1	Migration en régime stationnaire.....	121
6.3.2	Migration en régime non-stationnaire.....	127
6.3.3	Essai de conductivité.....	132
6.4	Conclusion.....	135

Chapitre 7 - Méthodes de quantification des interactions entre les chlorures et les hydrates

7.1	Introduction.....	136
7.2	Essai d'extraction de la solution interstitielle.....	137
7.3	Essais d'immersion.....	138
7.3.1	Méthode de la concentration à l'équilibre.....	138
7.3.2	Méthode proposée par TANG et NILSSON.....	139
7.3.3	Essai de désorption.....	140
7.3.4	Conclusion.....	141
7.4	Conclusion.....	141

PARTIE III – PROGRAMME DE LA RECHERCHE ET DESCRIPTION DES MATÉRIAUX

Chapitre 8 - Programme de la recherche

8.1	Introduction.....	143
8.2	Matériaux utilisés.....	144

8.3	Dispositifs expérimentaux	146
8.3.1	Essai de diffusion	146
8.3.2	Essai de migration	147
8.4	Programme expérimental concernant l'étude des mécanismes de migration des chlorures dans le béton	148
8.4.1	Influence de différents paramètres sur les résultats de l'essai de migration ..	148
8.4.2	Influence du champ électrique sur la microstructure de la pâte de ciment ...	149
8.4.3	État de la microstructure d'une éprouvette ayant subi un essai de diffusion ..	152
8.5	Quantification des interactions entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté	153
8.5.1	Essai d'immersion	153
8.5.2	Essais de migration à différentes concentrations en chlorures	155
8.6	Calcul du coefficient de diffusion à l'aide d'un modèle numérique	156

PARTIE IV - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DES ESSAIS DE MIGRATION ET DE DIFFUSION

Chapitre 9 - Étude sur l'influence des paramètres de l'essai de migration sur le coefficient de diffusion

9.1	Introduction	158
9.2	Mise au point de l'essai	159
9.2.1	Influence des conditions aux limites	159
9.2.2	Variation du pH et de la résistivité des solutions	164
9.2.3	Influence de la concentration en chlorures	177
9.2.4	Influence du type de solution de base	181
9.2.5	Influence du potentiel appliqué dans le système	184
9.2.6	Conclusion	185
9.3	Influence du type de liant et du rapport eau/liant	187
9.3.1	Matériaux utilisés et préparation des éprouvettes	187
9.3.2	Procédure expérimentale	188
9.3.3	Résultats et discussion	188
9.3.4	Conclusion	193
9.4	Conclusion	194

Chapitre 10 - Évolution de la microstructure d'une pâte de ciment au cours d'un essai de migration

10.1	Introduction	195
10.2	Caractérisation de la microstructure d'une pâte de ciment après un essai de migration	196
10.2.1	Procédure expérimentale	196
10.2.2	Résultats et discussion	197
10.2.3	Conclusion	205
10.3	Évolution de la concentration des ions provenant du milieu cimentaire dans les solutions adjacentes à l'éprouvette	206
10.3.1	Matériaux utilisés et préparation des éprouvettes	206
10.3.2	Procédure expérimentale	207
10.3.3	Résultats et discussion	208
10.3.4	Conclusion	211
10.4	Conclusion	211

Chapitre 11 – Étude de l'influence de certains paramètres de l'essai de diffusion sur le coefficient de diffusion

11.1	Introduction	213
11.2	Analyse de l'influence de la concentration en chlorures sur la valeur du coefficient de diffusion	214
11.2.1	Matériaux utilisés et préparation des éprouvettes	215
11.2.2	Procédure expérimentale	215
11.2.3	Résultats et discussion	217
11.2.4	Conclusion	219
11.3	Influence du rapport eau/liant et du type de liant	220
11.3.1	Matériaux utilisés et préparation des éprouvettes	220
11.3.2	Procédure expérimentale	220
11.3.3	Résultats et discussion	221
11.3.4	Conclusion	225
11.4	Considérations pratiques	226
11.5	Conclusion	228

Chapitre 12 - Évolution de la microstructure de la pâte de ciment au cours d'un essai de diffusion conventionnel

12.1	Introduction	230
12.2	Caractérisation de la microstructure d'une pâte de ciment après un essai de diffusion	231
12.2.1	Procédure expérimentale	231
12.2.2	Résultats et discussion	231
12.2.3	Conclusion	240
12.3	Évaluation du degré d'altération des éprouvettes de diffusion	241
12.3.1	Matériaux utilisés	241
12.3.2	Procédure expérimentale	241
12.3.3	Résultats et discussion	243
12.3.4	Conclusion	245
12.4	Évolution de la concentration des ions dans les solutions adjacentes à l'éprouvette	245
12.4.1	Procédure expérimentale	246
12.4.2	Résultats et discussion	246
12.5	Conclusion	249

PARTIE V – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE SUR LES INTERACTIONS ENTRE LES CHLORURES ET LA PÂTE DE CIMENT HYDRATÉ

Chapitre 13 - Quantification des interactions entre les chlorures et la phase hydratée du béton

13.1	Introduction	252
13.2	Mesure de la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire	252
13.2.1	Matériaux utilisés	253
13.2.2	Préparation des éprouvettes	254
13.2.3	Programme expérimental	254
13.3	Influence des paramètres de l'essai sur la capacité de fixation	254
13.3.1	Influence de la granulométrie	254
13.3.2	Analyse d'une courbe d'interaction	257
13.3.3	Analyse de la composition des échantillons après l'essai	260
13.3.4	Influence de la composition des solutions	262
13.3.5	Phénomène de lixiviation	270
13.3.6	Conclusion	272

13.4	Influence des caractéristiques du mélange sur la capacité de fixation	273
13.4.1	Influence de la nature du ciment et de l'âge du matériau	273
13.4.2	Conclusion	281
13.5	Conclusion	282

Chapitre 14 - Quantification des interactions à partir d'un essai de migration

14.1	Introduction	284
14.2	Principe de l'essai	285
14.3	Quantification des interactions	288
14.3.1	Influence du champ électrique sur les interactions	288
14.3.2	Courbe d'interaction tracée à partir d'essais de migration	290
14.4	Quantification des interactions à partir d'essais de diffusion	292
14.5	Conclusion	297

PARTIE VI – INTERPRÉTATION DES ESSAIS À L'AIDE D'UN MODÈLE NUMÉRIQUE

Chapitre 15 - Interprétation des résultats de migration

15.1	Introduction	299
15.2	Interprétation des résultats obtenus des essais de migration	300
15.2.1	Calcul du coefficient de diffusion selon la relation de Nernst-Planck simplifiée	300
15.2.2	Calcul du coefficient de diffusion à partir de notions de courant	301
15.2.3	Interprétation des essais de migration à l'aide d'un modèle numérique	303
15.3	Conclusion	311

Conclusion	312
Références	316
Annexe A : Conductivités équivalentes des ions à 25°C dans l'eau	329
Annexe B : Données recueillies lors des essais de migration des ions chlore pour différentes conditions d'essai	330
Annexe C : Données recueillies lors des essais de migration aux ions chlore pour différentes conditions d'essai	331
Annexe D : Courbes de l'évolution du coefficient d'activité en fonction de la concentration du constituant selon différents modèles proposés dans la documentation scientifique, dont celui de Pitzer	342
Annexe E : Données recueillies lors des essais de migration aux ions chlore pour différentes valeurs de potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette	345
Annexe F : Données recueillies lors des essais de migration aux ions chlore pour différents types de liant et différents rapports e/c	347
Annexe G : Courbes résultantes des analyses thermogravimétriques sur les mélanges de pâte de ciment ayant subi un essai de migration	350
Annexe H : Résultats des analyses de DRX sur les mélanges de pâte de ciment ayant subi un essai de migration	356
Annexe I : Article publié pour le colloque de la RILEM en octobre 1995 à St-Rémy-Les-Chevreuses, France	364
Annexe J : Données recueillies lors des essais de diffusion aux ions chlore	378
Annexe K : Données recueillies lors des essais de diffusion aux ions chlore pour différents types de liant et différents rapports e/c	384
Annexe L : Courbes résultantes des analyses thermogravimétriques sur les mélanges de pâte de ciment ayant subi un essai de diffusion	387
Annexe M : Résultats des analyses de DRX sur les mélanges de pâte de ciment ayant subi un essai de diffusion	397
Annexe N : Méthode expérimentale recommandée pour effectuer les essais de migration en régime stationnaire	402

NOMENCLATURE

a	Diamètre ionique moyen	m
a_f	Constante relative à la matrice cimentaire adsorbante	
a_i	Activité de l'ion « i » (égal à « $\gamma_i c_i$ »)	mol/L
A	Constante	
A_e	Surface des électrodes	m ²
A_n	Constante qui dépend de la température	
A_ϕ	Terme empirique	
b	Constante	
b'	Valeur empirique	
B	Facteur de proportionnalité	
$B_{1,2}$	Constantes empiriques	
B_{ij}	Termes qui tiennent compte des interactions à courte distance	
B'_{ij}	entre deux ions de charge différente	
c	Concentration en chlorures libres	mol/L
c_b	Quantité de chlorures liés par gramme d'échantillon sec	mol/g éch. sec
$c_{b\cdot}$	Quantité de chlorures liés par gramme de gel	mol/g gel
c_f	Concentration en chlorures libres par gramme d'échantillon sec	mol/g éch. sec
c'_f	Concentration en chlorures libres par gramme d'échantillon	mol/g éch.
c_B	Quantité de chlorures liés	mol/ m ³ sol.
c_F	Quantité de chlorures libres	mol/ m ³ sol.
c_i	Concentration de l'espèce ionique, « i », en solution	mol/L
$c_{m,T}$	Quantité de chlorures totaux	mol/kg solide
c_L	Concentration du diffusant à la surface aval de l'éprouvette	mol/L
$c_{s,T}$	Quantité de chlorures totaux	mol/ m ³ sol.
c_{st}	Constante relative à la matrice adsorbante	
c_T	Concentration en chlorures totaux par gramme d'échantillon sec	mol/g éch. sec
c'_T	Concentration en chlorures totaux par gramme d'échantillon	mol/g éch.
c_x	Concentration du diffusant dans l'échantillon à la position x	mol/L
c^0	Concentration de l'ion dans une région où l'énergie potentielle est zéro	mol/L
c_0	Concentration du diffusant à la surface de l'échantillon	mol/L
c_1	Concentration en chlorures libres dans la solution à l'équilibre	mol/L
c_2	Concentration en chlorures libres dans la solution à l'équilibre après l'essai de désorption	mol/L
c_s	Concentration initiale du diffusant dans l'échantillon	mol/L
C_{ij}	Terme qui tient compte des interactions à courte distance entre trois ions de charge différente	
C^{ϕ}_{ij}	Terme empirique	
d	Épaisseur de la double couche	m
D	Coefficient de diffusion de l'ion chlore dans l'eau	m ² /s
D_a	Coefficient de diffusion apparent	m ² /s

D_{aex}	Coefficient de diffusion mesuré par la méthode d'immersion NT Built 443	m^2/s
D_e	Coefficient de diffusion effectif de l'ion chlore à travers le béton	m^2/s
D_f	Coefficient de diffusion	m^2/s
D_i	Coefficient de diffusion de l'espèce « i »	m^2/s
D_O	Coefficient de diffusion de l'ion chlore dans l'eau	m^2/s
D_x	Coefficient de diffusion de l'ion chlore à travers la solution des pores	m^2/s
$D_{+, -}$	Coefficients de diffusion pour les espèces chargées positivement et négativement	m^2/s
D_{0i}	Coefficient de diffusion intrinsèque	m^2/s
e_0	Charge élémentaire	coulomb
E	Champ électrique	volt/cm
f	Coefficient de forme: 3/2	
f_c	Teneur en ciment d'un mélange	
f'	Terme qui tient compte des interactions à longue distance et reposant sur la théorie de Debye-Hückel	
F	Constante de Faraday	c/mol
F_m	Force de migration	kg.m/s ²
G	Énergie libre (énergie de Gibbs)	joule
i	Densité de courant	A/m ²
I	Force ionique	mol/L
I_e	Courant transporté par les électrons de l'électrode	A
I_i	Courant transporté par les ions présents dans l'électrolyte du circuit	A
I_t	Courant total	A
J	Flux de chlorures à travers l'ensemble du matériau	mol/m ² .s
J_{elec}	Flux d'ions causé par la conduction	mol/m ² .s
J_i	Flux d'ions d'espèce « i »	mol/m ² .s
J_x	Flux d'ions chlore dans l'ensemble du béton	mol/m ² .s
J^*	Flux de chlorures à travers le liquide contenu dans le matériau	mol/m ² .s
k	Constante de Boltzmann	joule/K
k_f	Constante relative à la matrice adsorbante	
K_{Cl}	Coefficient de perméabilité des chlorures	m^2/s
K_{sp}		
L	Épaisseur de l'éprouvette	m
m	Coefficient empirique relié à l'hydratation	
m_i	Molalité du constituant « i »	mol/kg sol
m_s	Masse sèche du matériau	g
n_i	Nombre de moles d'espèce « i »	mol
N	Nombre de mole équivalente par litre de solution	mol équ/L
N_A	Constante d'Avogadro	mol ⁻¹
p	Porosité	
q	Charge de l'ion	coulomb
Q_e	Quantité d'électricité transportée par les électrons	coulomb
Q_i	Quantité d'électricité transportée par les ions	coulomb

r_i	Rayon atomique	m
R	Constante des gaz parfaits	joule/K.mol
R_i	Résistance	Ω
R_O	Résistance de la solution	Ω
S	Surface de l'éprouvette en contact avec la solution de chlorures	m^2
t	Temps	s
t_{ex}	Âge du matériau au moment de l'essai NT Built 443	s
t_i	Nombre de transport	
T	Température	K
U'	Énergie potentielle d'un ion dans le champ électrique	volt
$u_{+,-}^0$	Mobilités ioniques de référence	$cm^2/volt.s$
u_{abs}	Mobilité électrochimique absolue	$cm^2/N.s$
u_{conv}	Mobilité électrochimique conventionnelle	$cm^2/volt.s$
v	Vitesse de migration des ions chlore dans une solution concentrée	m/s
v_{eau}	Volume d'eau	ml
$v_{electro}$	Vitesse de freinage due à l'effet d'électrophorèse selon Stokes	m/s
v_{Henry}	Vitesse de freinage due à l'effet de relaxation selon Henry	m/s
v_{relax}	Vitesse de freinage due à l'effet de relaxation selon Coulomb	m/s
v'_{ij}	Correction apportée pour l'effet de relaxation	m/s
v_{ij}	Vitesses respectives du cation et de l'anion	m/s
v_{ij}^0	Vitesse des ions dans une solution infiniment diluée	m/s
v_m	Vitesse de migration des ions chlore dans une solution infiniment diluée	m/s
V	Volume de solution	ml
V'	Volume de solution retiré lors de l'essai de désorption	ml
V''	Volume de solution dépourvue de chlorures ajouté lors de l'essai de désorption	ml
W	Masse d'un échantillon de matériau cimentaire	g
W_{gel}	Masse de gel de ciment	g
W_n^0	Constante	
x_d	Profondeur de pénétration des chlorures	m
x_f	Point d'inflexion	m
y	Constante relative à la matrice adsorbante	
z_i	Valence de l'ion de référence	
ΔE	Champ électrique de relaxation	volt/cm
Δv_{ij}	Corrections apportées aux vitesses de l'anion et du cation associé	m/s
α	Constante de valeur 2 pour les électrolytes de type 1:1	
α_h	Degré d'hydratation d'un mélange de béton	
α'	Coefficient empirique qui tient compte du temps	
β_i	Terme empirique	
β_0	Facteur de correction	
δ	Surface de cisaillement	
ε	Constante diélectrique de l'eau	$c^2.s^2/kg.m^3$
ε_s	Constante diélectrique du solvant	$c^2.s^2/kg.m^3$

ϵ_0	Constante diélectrique du milieu sous vide	c/volt.m
γ_i	Coefficient d'activité de la solution	
η	Viscosité du solvant	kg/m.s
η^0	Viscosité de l'eau à 25°C	kg/m.s
κ^{-1}	Longueur de Debye (épaisseur du nuage ionique)	m
λ_i^0	Conductivité équivalente de référence d'un ion	cm ² /Ω équ
λ_j^0	Conductivité équivalente de l'ion associé	cm ² /Ω équ
Λ	Conductivité équivalente d'une solution	cm ² /Ω équ
Λ^0	Conductivité de référence d'une solution	cm ² /Ω équ
Λ_m	Conductivité molaire d'une solution	cm ² /Ω.mol
μ_{0i}	Potentiel chimique de référence de l'espèce « i »	joule/mol
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce « i »	joule/mol
θ_{ij}	Terme qui tient compte des interactions à courte distance	
θ'_{ij}	Terme qui tient compte des interactions à longue distance	
ρ	Résistivité	Ω.m
ρ_c	Densité de charge	
ρ_m	Résistivité du matériau	Ω.m
ρ_l	Résistivité de la solution des pores du matériau	Ω.m
ρ_s	Masse volumique du matériau sec	kg/m ³
σ	Conductivité spécifique	Ω ⁻¹ .m ⁻¹
σ_0	Conductivité de la solution initiale	Ω ⁻¹ .m ⁻¹
τ	Tortuosité	
τ'	Facteur qui prend compte la tortuosité et la connectivité de la structure poreuse	
T	Constrictivité	
ω	Correction d'Onsager	
ω_0	Densité de charge fixe dans le domaine	
ψ'	Potentiel électrostatique	volt
ψ	Potentiel électrique	volt
ψ_{ij}	Terme qui tient compte des interactions à courte distance	
ζ	Potentiel zêta de la particule	volt

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure 1.1 - Évolution typique du dégagement de chaleur, dQ/dt lors de l'hydratation du C_3S

Figure 1.2 - Schématisation du processus de l'hydratation des silicates, a) et des aluminates, b) d'après VERNET, (1992b)

Figure 1.3 - Modèle tridimensionnel représentant les surfaces d'équilibre de solubilité dans le diagramme $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$, d'après DRON (1973)

Figure 1.4 - Évolution de la composition de la solution des pores en fonction du temps d'après LONGUET et coll. (1973)

Figure 1.5 - Schéma représentant le modèle de FELDMAN et SEREDA (1968)

Chapitre 2

Figure 2.1 - Schéma des processus de dégradation des bétons par l'eau de mer (d'après MEHTA, 1986)

Figure 2.2 - Schéma de la cinétique du comportement des armatures et du béton d'enrobage, (d'après TUUTTI, 1982).

Figure 2.3 - Mécanisme de la corrosion électrochimique (d'après DUVAL, 1992)

Figure 2.4 - Mécanisme de la corrosion électrochimique en présence de chlorures (d'après DUVAL, 1992)

Chapitre 3

Figure 3.1 - Schéma de l'effet de relaxation dans une solution ionique (d'après BOCKRIS et REDDY, 1977)

Figure 3.2 - L'effet d'électrophorèse créé par le nuage ionique (tiré de MARCHAND et coll., 1996)

Figure 3.3 - Variation de la longueur de Debye en fonction de la concentration (1:1 électrolyte de valence $z_+ = z_-$; 1:2 électrolyte de valence $z_+ = 2z_-$) [ZHANG et GJORV, 1995]

Figure 3.4 - Variation du nombre de transport en fonction de la température pour un sel de chlorure de potassium (tiré de Robinson et Stokes, 1960)

Figure 3.5 - Variation du produit $\lambda^0 \eta^0$ avec la température (tiré de Robinson et Stokes, 1960)

Chapitre 4

Figure 4.1 - Représentation de la double couche électrique d'une particule chargée négativement (tiré de ZHANG et GJORV, 1995)

Figure 4.2 - Variation du potentiel sur une particule chargée en fonction de la force de la solution, [HIEMENZ, 1986]

Figure 4.3 - Représentation tridimensionnelle du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C d'après DAMIDOT et GLASSER (1997)

Figure 4.4 - Représentation tridimensionnelle du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C pour, a) une concentration en chlorures de 0,2 mol/L, et b) pour 4,5 mol/L d'après DAMIDOT et GLASSER (1997)

Chapitre 5

Figure 5.1 - Illustration du flux qui pénètre et qui sort de l'élément de volume dx

Figure 5.2 - Allure générale de la variation de la concentration en chlorures liés en fonction des chlorures libres en solution

Chapitre 6

Figure 6.1 - Schéma d'une cellule de diffusion

Figure 6.2 - Évolution de la concentration cumulée en ions chlore dans le compartiment aval en fonction du temps

Figure 6.3 - Principe de l'essai de migration

Figure 6.4 - Réactions résultant de l'application d'un champ électrique lors d'un essai de migration (d'après ANDRADE, 1993)

Figure 6.5 - Schéma illustrant le montage de TANG et NILSSON

Figure 6.6 - Profil des concentrations en chlorures à travers une éprouvette selon l'équation (6.16) (tiré de TANG, 1996)

Chapitre 8

Figure 8.1 - Représentation du montage de l'essai de migration

Figure 8.2 - Échantillonnage type d'une éprouvette ayant subi un essai de migration

Chapitre 9

Figure 9.1 - Appauvrissement en chlorures de la solution du compartiment amont

Figure 9.2 - Comparaison des résultats obtenus d'essais de migration menés avec ou sans renouvellement de la solution amont

Figure 9.3 - Variation du courant au cours d'un essai de migration

Figure 9.4 - Variation du nombre de transport de tous les ions en solution en fonction de la concentration en chlorures

Figure 9.5 - Illustration de la variation du nombre de transport en fonction de la concentration en chlorures pour 2 types de solution de base

Figure 9.6 - Variation du pH dans les solutions amont et aval d'un essai de migration avec renouvellement régulier des solutions

Figure 9.7 - Illustration de la chute de potentiel à travers une cellule de migration

Figure 9.8 - Représentation d'une cellule de migration à travers un système électrique en série

Figure 9.9 - Influence du champ électrique sur le coefficient de diffusion

Figure 9.10- Variation du coefficient de diffusion en fonction du rapport eau/liant

Figure 9.11 - Variation du coefficient de diffusion en fonction du type de ciment pour un rapport eau/liant constant de 0,45

Figure 9.12 - Distribution de la tailles des pores pour les mélanges de pâte de ciment

Chapitre 10

Figure 10.1 - Distribution de la taille des pores pour les 6 mélanges de pâte de ciment avant (TO) et après (MIG) l'essai de migration

Figure 10.2 - Microphotographie au MEB de grossissement 200X illustrant la section transversale de la surface amont d'une éprouvette ayant subi un essai de migration

Figure 10.3 - Microphotographie au MEB à grossissement 7000X d'une section de l'éprouvette

Figure 10.4 - Microphotographie au MEB à grossissement 200X de la structure des hydrates d'une éprouvette témoin de rapport eau/liant de 0,45, fabriqué avec un ciment de type 50

Figure 10.5 - Microphotographie au MEB à grossissement 200X de la section supérieure du côté amont d'une éprouvette ayant subi un essai de migration (pour un mélange de rapport eau/liant de 0,45, fabriqué avec un ciment de type 50)

Figure 10.6 - Évolution de la concentration en calcium dans les solutions amont et aval d'un essai de migration pour deux types de solution

Figure 10.7 - Évolution de la concentration en calcium au cours de deux essais de migration

Figure 10.8 - Évolution de la concentration en ions potassium au cours de deux essais de migration

Chapitre 11

Figure 11.1 - Comparaison des coefficients de diffusion obtenus des essais de diffusion et de migration

Figure 11.2 - Distribution de la taille des pores des mélanges de pâte de ciment de type 10, 30 et 50 pour un rapport eau/liant constant de 0,45

Figure 11.3 - Variation du coefficient de diffusion en fonction du rapport eau/liant

Figure 11.4 - Variation du coefficient de diffusion en fonction du type de ciment

Figure 11.5 - Effet de la membrane électronégative sur le profil de chlorures [ZHANG et BUENFELD, 1997]

Chapitre 12

Figure 12.1 - Distribution de la taille des pores pour 1 mélange de pâte de ciment témoin (TO), après un essai de diffusion (DIFF) et après un essai de migration (MIG)

Figure 12.2 - Résultats des essais de caractérisation par DRX sur les éprouvettes de diffusion et de migration

Figure 12.3 - Microphotographies au MEB à grossissement 200X représentant l'état de la surface amont d'éprouvettes testées en diffusion et en migration

Figure 12.4 - Variation du rapport C/S à l'intérieur d'éprouvettes ayant subi des essais de diffusion à différentes concentrations en chlorures

Figure 12.5 - Évolution de la concentration en ions Na^+ dans les compartiments amont et aval au cours d'un essai de diffusion

Figure 12.6 - Évolution de la concentration en ions K^+ dans les compartiments amont et aval au cours d'un essai de diffusion

Figure 12.7 - Évolution de la concentration en ions Ca^{2+} dans les compartiments amont et aval au cours d'un essai de diffusion

Chapitre 13

Figure 13.1 - Résultats des essais d'immersion pour trois répartitions granulométriques

Figure 13.2 - Courbe d'interaction sur une pâte de ciment de type 50, de rapport e/c de 0,45

Figure 13.3 - Courbes d'interaction déterminées selon deux méthodes de mesure

Figure 13.4 - Diagrammes de DRX représentant les phases d'ettringite et de chloroaluminates pour différentes concentrations en chlorures

Figure 13.5 - Diagrammes de DRX mettant en évidence la phase cristalline de la calcite

Figure 13.6 - Courbes d'interaction de Freundlich d'une pâte de ciment fabriquée avec un ciment de type 10 et de rapport eau/ciment de 0,35 pour deux solutions alcalines différentes

Figure 13.7 - Courbes d'interaction pour une pâte de ciment de type 50 de rapport eau/ciment de 0,45, pour deux solutions différentes

Figure 13.8 - Courbes d'interaction sur le mélange M2 pour deux solutions différentes

Figure 13.9 - Courbes d'interaction de Freundlich sur le mélange M1 pour trois solutions de base différentes

Figure 13.10 - Photo de MEB illustrant les cristaux d'ettringite et de chloroaluminates à la surface des grains de ciment hydraté

Figure 13.11 - Calcium lixivié en fonction de la concentration en chlorures des solutions d'immersion

Figure 13.12 - Courbes d'interaction de Freundlich sur pâtes de ciment de type 30 et 50, de rapport eau/ciment de 0,45

Figure 13.13 - Interactions mesurées sur 2 types de mortier, de rapport eau/ciment de 0,50

Figure 13.14 - Courbes d'interaction de Freundlich sur les mélanges de pâtes de ciment de type 30 et 50, où les chlorures liés sont exprimés en fonction de la quantité de gel

Figure 13.15 - Résultats des essais d'immersion en fonction de l'âge du matériau

Chapitre 14

Figure 14.1 - Profils des concentrations en chlorures à travers une éprouvette pour trois différences de potentiel

Figure 14.2 - Profils des concentrations en chlorures totaux et libres à travers l'éprouvette

Figure 14.3 - Profils des concentrations en chlorures liés à travers l'éprouvette

Figure 14.4 - Courbe d'interaction issue d'essais de migration à différentes concentrations

Figure 14.5 - Interactions mesurées sur des éprouvettes issues d'un essai de diffusion

Figure 14.6 - Comparaison des interactions issues des essais de migration et de diffusion

Figure 14.7 - Comparaison des courbes issues des essais d'immersion et de migration

Figure 14.8 - Comparaison des courbes d'interaction obtenues d'un essai d'immersion et d'essais de migration à différentes concentrations en chlorures

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1

Tableau 1.1 - Formule chimique et abréviation des quatre principaux constituants du ciment

Tableau 1.2 - Composition chimique et minéralogique d'un ciment Portland ordinaire

Tableau 1.3 - Transformations des composés du ciment Portland

Tableau 1.4 - Influence de la fumée de silice sur la composition de la solution interstitielle [PAGE et VENNESLAND, 1983]

Chapitre 2

Tableau 2.1 - Détérioration du béton par l'eau de mer (d'après REGOURD, 1981)

Chapitre 3

Tableau 3.1 - Valeurs obtenues par la loi de Kohlrausch pour la migration des ions dans un milieu infiniment dilué et pour différentes températures (tiré de ROBINSON et STOKES, 1960)

Tableau 3.2 - Nombres de transport observés et calculés pour un électrolyte aqueux à 25°C (tiré de ROBINSON et STOKES, 1960)

Chapitre 8

Tableau 8.1 - Analyse chimique et composition minéralogique des ciments utilisés dans la fabrication des pâtes de ciment

Tableau 8.2 - Analyse chimique et composition minéralogique des ciments utilisés dans la fabrication des mortiers

Tableau 8.3 - Proportions des mélanges de mortier

Chapitre 9

Tableau 9.1 - Caractéristiques des essais de migration pour deux conditions d'essai différentes

Tableau 9.2 - Conductivité de quelques ions dans l'eau à 25°C

Tableau 9.3 - Résistivité lue lors de prélèvements de solution dans un essai de migration

Tableau 9.4 - % de perte de potentiel aux bornes du béton pour le mélange mortier M1

Tableau 9.5 - Résultats des essais de migration pour 2 mélanges de pâte de ciment de type 10 et 50, de rapport eau/liant respectivement de 0,35 et 0,45

Tableau 9.6 - Résultats des essais de migration pour les mélanges de mortier

Tableau 9.7 - Comparaison des coefficients de diffusion pour deux solutions basiques différentes

Tableau 9.8 - Coefficients de diffusion pour les mélanges fabriqués avec un ciment de type 10, pour différents rapports eau/liant

Tableau 9.9 - Coefficient de diffusion pour différents mélanges pour un rapport eau/liant fixe de 0,45

Tableau 9.10 - Valeurs de porosité totale mesurées par porosimétrie au mercure

Chapitre 10

Tableau 10.1 - Caractéristiques des éprouvettes avant et après l'essai de migration

Chapitre 11

Tableau 11.1 - Résultats des essais de diffusion pour différentes concentrations en chlorures dans le compartiment amont

Tableau 11.2 - Résultats des essais de diffusion pour différentes concentrations en chlorures dans le compartiment amont

Tableau 11.3 - Coefficients de diffusion pour différents rapports eau/liant

Tableau 11.4 - Coefficients de diffusion pour différents types de ciment et pour un rapport eau/liant constant

Tableau 11.5 - Résultats de porosimétrie au mercure sur les éprouvettes avant et après les essais de diffusion

Tableau 11.6 - Valeurs de potentiel aux bornes d'une éprouvette de mortier dans un essai de diffusion

Tableau 11.7 - Valeurs des coefficients de diffusion corrigés avec l'équation de Nernst-Planck

Chapitre 12

Tableau 12.1 - Caractéristiques des mélanges avant et après un essai de diffusion et un essai de migration

Tableau 12.2 - Résultats des essais de porosité à l'eau

Chapitre 13

Tableau 13.1 - Description de la répartition granulométrique de chacun des échantillons

Tableau 13.2 - pH des solutions d'immersion avant et après l'essai

Tableau 13.3 - Comparaison entre la concentration en ions OH^- expulsés et les chlorures liés lors d'un essai d'immersion

Tableau 13.4 - Proportion des constituants à base d'aluminates et teneur en alcalis dans les ciments testés

Tableau 13.5 - Résultats des simulations: la quantité de chlorures liés en fonction de la concentration en chlorures libres pour deux degrés d'hydratation

Tableau 13.6 - Résultats des simulations: la composition de la solution interstitielle et la quantité de phases formées pour deux degrés d'hydratation

Chapitre 14

Tableau 14.1 - Capacité de fixation pour différentes concentrations en chlorures

Tableau 14.2 - Capacité de fixation déterminée avec la concentration en chlorures libres de la solution amont de l'essai de migration

Chapitre 15

Tableau 15.1 – Coefficients de diffusion issus des deux méthodes de calcul

Tableau 15.2 – Degré d'hydratation des phases constituant les mélanges M1 et M2 après 24 mois de mûrissement

Tableau 15.3 – Composition de la solution interstitielle des mélanges M1 et M2 obtenue des simulations effectuées avec le programme SIMUL [REARDON, 1992]

Tableau 15.4 – Composition de la solution interstitielle du mélange M2 selon SCHMIDT et ROSTASY (1993)

Tableau 15.5 – Résultats des simulations effectuées avec les données des essais de migration pour les deux mélanges de mortier

Tableau 15.6 – Résultats des simulations effectuées avec les données des essais de migration sur le mortier M2 avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

Tableau 15.7 – Comparaison des coefficients de diffusion pour deux solutions interstitielles différentes, pour le mélange de mortier M2 _ CPA CEM I 52,5

Tableau 15.8 - Résultats des simulations pour différentes valeurs de potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette

INTRODUCTION

Depuis quelques années, on observe une augmentation marquée des problèmes liés à la pénétration des ions chlore dans les ouvrages en béton. La pénétration des chlorures est, par exemple, à l'origine de la corrosion prématurée de l'armature d'acier dans les structures de béton armé et de l'écaillage des surfaces en béton. Ces phénomènes sont dus plus particulièrement à l'augmentation de l'utilisation de sels fondants et à l'augmentation de constructions en béton dans les environnements marins comme les zones portuaires et les piliers de pont. Aujourd'hui, les coûts élevés des opérations de reconstruction ou de maintenance des ouvrages endommagés justifient les recherches pour l'amélioration de la résistance du béton à la pénétration des chlorures.

L'amélioration de la durabilité des ouvrages de béton armé requiert cependant une bonne connaissance des caractéristiques du béton. À l'heure actuelle, il existe des méthodes expérimentales qui permettent d'estimer la résistance des bétons à la pénétration des ions chlore. Cependant, malgré plusieurs efforts de recherche, il n'existe toujours pas d'essais normalisés permettant d'estimer, de façon précise, la durée de vie du béton exposé à un environnement salin. Les difficultés que rencontrent les méthodes de mesure utilisées pour calculer la profondeur de pénétration des chlorures dans le béton résident dans l'identification des mécanismes à l'origine des dégradations. La simulation du mécanisme de pénétration des chlorures par diffusion est aussi très longue, ce qui rend difficile l'interprétation des résultats et restreint les données disponibles.

Ces dernières années, plusieurs travaux de recherche ont porté sur la compréhension des mécanismes de transport sous champ électrique dans les matériaux cimentaires, dans le but de proposer un outil permettant de caractériser la diffusivité du matériau sur une période de temps réaliste [EL-BELBOLD, 1990, DHIR et coll. 1991 et 1994, ANDRADE, 1993, MISRA et coll.,

1994, ANDRADE et coll.1995, TANG et NILSSON, 1992, ZHANG et GJORV, 1994, MARCHAND et coll., 1996, CHATTERJI, 1994a)b)c)]. Les techniques utilisant comme accélérateur un champ électrique ont d'ailleurs connu un important développement au cours des dernières années. Cet élément expérimental permet d'amplifier les phénomènes responsables de la dégradation des ouvrages et d'identifier plus rapidement les caractéristiques du béton. Cependant, le manque de données à long terme rend difficile l'établissement d'une corrélation entre le mécanisme de migration et le mécanisme de diffusion qui est le processus responsable de la dégradation en milieu naturel.

Ce projet de recherche s'inscrit dans le contexte général de l'étude de la durabilité des ouvrages en béton exposés à des environnements agressifs. Ce projet a été soutenu en majeure partie par le Ministère des Transports du Québec, mais aussi par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs de France. La recherche porte sur les propriétés de transport des ions chlore dans le béton, processus ayant une influence directe sur la prévision de la pénétration des chlorures dans le béton d'enrobage, cause de la corrosion des armatures dans les ouvrages en bordure de mer. En raison de la complexité du phénomène, cette étude s'est aussi limitée exclusivement aux cas des matériaux saturés. Même si, dans certains cas, le transport des chlorures est influencé par un mouvement d'eau sous gradient de pression, soit la perméabilité, ce travail s'est intéressé aux principaux mécanismes reliés au phénomène de diffusion des ions dans les matériaux cimentaires.

Pour garantir la prédiction de la durée de vie d'un ouvrage exposé aux chlorures, il faut non seulement connaître la diffusivité du matériau, mais également pouvoir mesurer correctement la capacité de fixation des chlorures par la pâte de ciment, ce phénomène influençant directement la quantité de chlorures libres dans le béton. Notre travail a porté plus spécifiquement sur la mise au point d'un essai de migration pour mesurer de façon fiable la diffusivité des chlorures dans le béton, et quantifier les interactions entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté.

Cette thèse présente les résultats d'un programme de recherche effectué dans le cadre d'une cotutelle entre l'Université Laval au Canada et l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse en France. Ce travail comporte six parties distinctes. La première partie consiste en une revue de la documentation scientifique décrivant les propriétés fondamentales du béton, le comportement du béton et des armatures en présence des chlorures et le transport des chlorures dans le béton. La deuxième partie fait un bref rappel des méthodes expérimentales proposées pour estimer la diffusivité des chlorures dans le béton et la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire. La troisième partie présente le programme de recherche ainsi que la description des matériaux utilisés. Dans les quatrième et cinquième parties de la thèse on présente tous les résultats obtenus de l'étude de la migration des ions chlore et l'analyse des interactions entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté. Enfin, comme il est essentiel de décrire correctement les mécanismes de transport des chlorures dans le béton pour en prédire la durée de vie utile, la dernière partie rend compte, à l'aide d'un modèle numérique, de l'interprétation des résultats des essais de migration et de diffusion.

PARTIE I

REVUE DE LA DOCUMENTATION

CHAPITRE 1

MICROSTRUCTURE ET PROPRIÉTÉS FONDAMENTALES DU BÉTON

1.1 Introduction

Le béton de ciment Portland peut sembler un matériau banal en apparence, mais il possède une structure interne très complexe. Malgré cette complexité, sa versatilité, sa durabilité et son économie en font un des matériaux de construction les plus largement utilisés au monde. On le constate d'ailleurs par la variété de ses applications dans les routes et trottoirs, les ponts, les bâtiments et les barrages, et même en sculpture.

Au cours de sa vie utile, le béton sera fort probablement soumis à divers types de sollicitations autant physiques que chimiques, comme par exemple, l'action des marées, des cycles répétés de gel et de dégel, et les attaques d'agents agressifs provenant de l'environnement. Dans ces conditions, la protection de ce matériau sera assurée en grande partie par ses caractéristiques microstructurales.

Pour mieux comprendre le comportement du béton soumis à divers types d'agressions selon l'environnement où il est utilisé, il paraît important de bien connaître les principales caractéristiques de la microstructure du béton qui pourront influencer sa durabilité en particulier sa résistance à la pénétration des ions chlore, caractéristique traitée dans ce travail. Ce chapitre propose une brève description des mécanismes qui gouvernent l'hydratation du ciment, ainsi qu'un rappel sur les principales caractéristiques microstructurales du béton.

1.2 Composition du ciment

Avant de décrire les mécanismes de l'hydratation du ciment il semble nécessaire de faire un rappel sur la nature et la composition du ciment le plus couramment utilisé et qui a d'ailleurs été utilisé dans ce projet de recherche, le ciment Portland.

Le ciment Portland est obtenu de la cuisson d'un mélange principalement composé de pierre calcaire et d'argile. Ces matériaux doivent contenir respectivement des proportions appropriées de chaux (provenant de la pierre calcaire) et de fer, de silice et d'alumine (apportés par l'argile) [KOSMATKA et coll., 1991].

Les matières premières sélectionnées sont broyées, moulues et dosées pour obtenir un mélange de composition chimique donnée. Le procédé de fabrication employé est sec ou humide; dans le procédé par voie sèche, le broyage, l'homogénéisation et le chargement du four se font avec des matériaux secs, alors que dans le procédé par voie humide, de l'eau est ajoutée et les mêmes opérations sont faites sur une pâte liquide. Après homogénéisation, les matières premières broyées sont introduites dans la partie supérieure d'un four. Dans la partie inférieure du four, la température est maintenue entre 1450°C et 1650°C pour transformer chimiquement la matière première en clinker de ciment. Le clinker est ensuite refroidi et réduit en poudre. Au cours de cette dernière opération, on ajoute une faible quantité de gypse afin de régulariser le temps de prise du ciment. Le produit pulvérisé ainsi obtenu constitue le ciment Portland. Le diamètre des particules de ciment est compris entre 1 et 80 μm et elles ont une surface spécifique mesurée avec l'appareil Blaine, de près de 300 m^2/kg [MALHOTRA, 1987], et une densité de l'ordre de 3,15.

Les ciments Portland sont normalement constitués à 95% de leur masse de quatre composants principaux qui sont présentés, avec leur formule chimique, au tableau 1.1.

Tableau 1.1 - Formule chimique et abréviation des quatre principaux constituants du ciment

Constituant	Formule chimique	Abréviation
Silicate tricalcique	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S
Silicate bicalcique	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S
Aluminate tricalcique	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Aluminoferrite tétracalcique	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

De façon approximative, les silicates bicalcique et tricalcique représentent généralement plus de 75% des composés du ciment Portland, la plus grande proportion étant occupée par le silicate tricalcique (environ 60%). Les aluminates représentent environ 20% des composés, le reste étant occupé par d'autres constituants, comme le gypse (4 à 6%), les alcalis et la magnésie. Leurs proportions respectives et la taille des particules de clinker jouent également un rôle déterminant sur la réactivité des constituants et sur les propriétés du béton.

Il est possible d'obtenir le pourcentage de chacun des quatre constituants du ciment à partir d'une analyse chimique de la teneur en oxydes des différents éléments du ciment et des relations de BOGUE. Le tableau 1.2 donne un exemple de la composition chimique et minéralogique d'un ciment typique, ainsi que les équations de BOGUE qui permettent d'estimer la proportion des principales phases du clinker.

Tableau 1.2 - Composition chimique et minéralogique d'un ciment Portland ordinaire

oxyde	%	oxyde	%
Perte au feu	1,08	MgO	1,31
SiO_2	21,1	SO_3	0,93
Al_2O_3	5,11	K_2O	1,02
Fe_2O_3	3,31	Na_2O	0,21
TiO_2	0,21	P_2O_5	0,04
MnO	0,04	SrO	0,08
CaO	65,5	Total	99,9

Équations de BOGUE:

$$C_3S = 4,07 C^* - 7,60 S^* - 6,72 A - 1,43 F$$

$$C_2S = 8,60 S^* + 1,08 F + 5,07 A - 3,07 C^*$$

$$C_3A = 2,65 A - 1,69 F$$

$$C_4AF = 3,04 F$$

$$\text{Avec } A = Al_2O_3$$

$$C^* = CaO(\text{total}) - CaO(\text{libre}) - 1,27 CO_2 - 0,7 SO_3$$

$$F = Fe_2O_3$$

$$S^* = SiO_2(\text{total}) - SiO_2(\text{non combinée})$$

1.3 L'hydratation du ciment

Lorsque les constituants du ciment sont mis en contact avec l'eau, il se produit une dissolution des particules anhydres pour former de nouveaux composés appelés hydrates. Cette réaction porte le nom d'hydratation et contrôle la prise et le développement de la structure interne de la pâte de ciment. Les prochains paragraphes résument les principes de base gouvernant l'hydratation du ciment.

1.3.1 Produits de l'hydratation

En présence d'eau, les quatre composés identifiés au tableau 1.1 s'hydratent pour former de nouveaux produits qui vont constituer la structure de la pâte de ciment durcie dans le béton. Les silicates de calcium, C_3S et C_2S , s'hydratent pour former l'hydroxyde de calcium et les silicates de calcium hydratés, aussi appelés gels de tobermorite ou C-S-H. Le ciment hydraté contient, en masse, environ 25% d'hydroxyde de calcium et 50% de silicates de calcium hydratés. La résistance et les autres propriétés du ciment hydraté sont attribuées aux C-S-H qui sont des particules extrêmement petites, amorphes et dont la structure est fonction du degré d'avancement de l'hydratation. La portlandite ($Ca(OH)_2$), qui possède une structure essentiellement cristalline, semble contribuer peu à la résistance de la pâte de ciment hydraté. Toutefois, certains aspects de la durabilité des bétons sont intimement liés à la présence de la portlandite. La portlandite est aussi la phase la plus soluble des hydrates et peut être lessivée lorsque le béton est en contact avec des solutions agressives.

Par ailleurs, le C_3A réagit avec l'eau et l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) pour former l'aluminate tétracalcique hydraté, et contrôle les propriétés du béton à l'état frais. Le C_3A peut aussi réagir avec le gypse et l'eau pour donner du sulfoaluminate de calcium hydraté peu soluble. Le sulfoaluminate de calcium hydraté le plus connu est l'ettringite ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$). Lorsque le gypse a réagi complètement, l'ettringite se combine avec le C_3A encore disponible pour former des monosulfoaluminates ($C_3A.CaSO_4.12H_2O$) [REGOURD, 1986]. Le C_3A encore disponible après l'épuisement de la quantité de gypse peut également s'hydrater pour donner des aluminates hydratés, un produit qui se présente sous forme de plaquettes hexagonales soudées pouvant rigidifier la pâte [REGOURD, 1986]. Le C_4AF réagit avec l'eau pour former l'aluminoferrite de calcium hydraté. Ces transformations fondamentales des composés sont résumées au tableau 1.3.

Tableau 1.3 - Transformations des composés du ciment Portland

$2(3CaO.SiO_2)$	+ $6H_2O$	= $3CaO.2SiO_2.3H_2O$	+ $3Ca(OH)_2$
		gel de tobermorite	hydroxyde de calcium
$2(2CaO.SiO_2)$	+ $4H_2O$	= $3CaO.2SiO_2.3H_2O$	+ $Ca(OH)_2$
		gel de tobermorite	hydroxyde de calcium
$3CaO.Al_2O_3$	+ $12H_2O$	+ $Ca(OH)_2$	= $3CaO.Al_2O_3.Ca(OH)_2.12H_2O$
			aluminate tétracalcique hydraté
$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	+ $10H_2O$	+ $2(Ca(OH)_2)$	= $6CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3.12H_2O$
			aluminoferrite de calcium hydraté
$3CaO.Al_2O_3$	+ $10H_2O$	+ $CaSO_4.2H_2O$	= $3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$
			monosulfoaluminate de calcium hydraté

1.3.2 Processus d'hydratation

L'hydratation du ciment est caractérisée par une dissolution des solides anhydres suivie d'une précipitation de produits hydratés qui forment, avec le temps, une structure rigide mécaniquement stable. Les C-S-H se développent essentiellement sous la forme d'une couche entourant les grains anhydres, alors que les cristaux de portlandite précipitent à partir de la solution interstitielle. L'hydratation est également un processus exothermique dans lequel le dégagement de chaleur est proportionnel au niveau d'activité à l'intérieur du système. La figure 1.1 illustre les variations de chaleur au cours de l'hydratation.

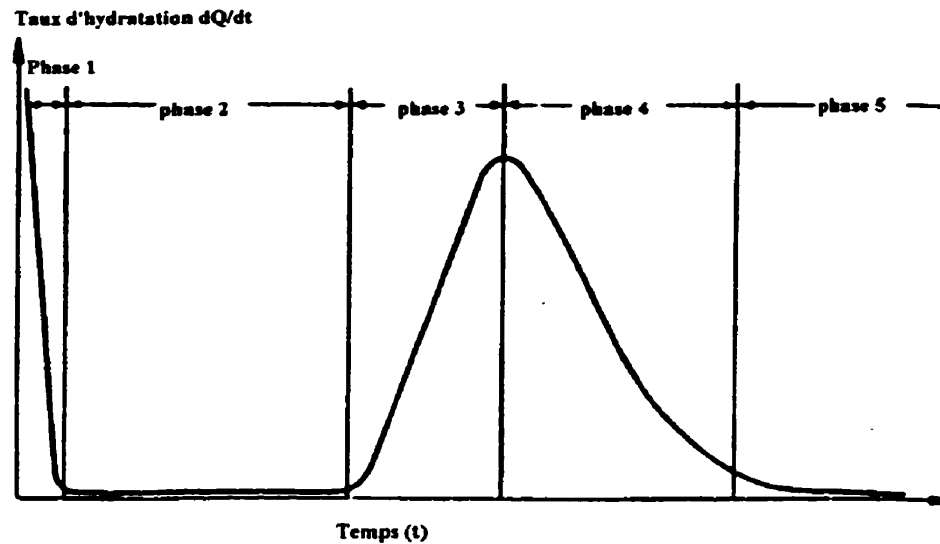


Figure 1.1 - Évolution typique du dégagement de chaleur, dQ/dt lors de l'hydratation du C_3S

Comme on peut le voir sur cette figure, on distingue généralement 5 phases au cours du processus d'hydratation:

1 Pré-induction

Cette phase ne dure que quelques minutes, pendant lesquelles la dissolution de certaines phases est immédiate et est accompagnée d'un dégagement de chaleur très violent; le C_3S se dissout superficiellement dès le gâchage en fournissant des ions silicates $H_2SiO_4^{2-}$, OH^- et des ions Ca^{2+} qui passent en solution. Au bout de quelques secondes, la solution est sursaturée par rapport au silicate de calcium hydraté, qui précipite rapidement. Cet hydrate est appelé C-S-H ou gel de tobermorite. Pendant cette période, l'aluminate tricalcique et le gypse se dissolvent rapidement, produisant un dégagement thermique important. Les ions qui sont formés se combinent pour donner des cristaux d'ettringite généralement bien cristallisés [VERNET, 1992b].

2 *Période d'induction (dormante)*

Cette période a une durée de une à quelques heures pendant lesquelles les réactions précédentes se poursuivent au ralenti. C'est la période pendant laquelle le béton est maniable. À la fin de cette phase, la sursaturation par rapport à la portlandite est atteinte, déclenchant ainsi la précipitation de cet hydrate. Il y a aussi une accélération de la dissolution des grains de ciment, favorisant la formation de C-S-H [VERNET, 1992b].

3 *Période d'accélération*

D'une durée variant de quelques heures à quelques jours, c'est dans cette phase qu'il y a dissolution, nucléation et précipitation. Les cristaux de portlandite et les fibres de C-S-H s'enchevêtrent et remplissent petit à petit les pores. Le matériau devient de plus en plus dense. C'est la période de prise, où le matériau solide acquiert une certaine rigidité par la formation de liens.

4 *Période de décélération*

Cette période s'étend sur plusieurs jours. La formation de portlandite et de C-S-H diminue car la couche d'hydrate qui enrobe les grains devient de plus en plus épaisse réduisant ainsi la diffusion des ions et de l'eau. La chaleur d'hydratation est également réduite. Pendant cette période on peut encore observer des grains de C_3A , tandis que le gypse est normalement totalement consommé. La solution devient alors sous-saturée par rapport à l'ettringite, qui va se dissoudre et donner une nouvelle source d'ions sulfate pour former, avec l'aluminate, un nouveau composé appelé monosulfoaluminate de calcium hydraté (MSA). La figure 1.2 schématise l'hydratation des silicates, a) et des aluminates, b) au cours des phases décrites ci-dessus.

5 *Phase de consolidation*

Pendant cette phase d'une durée de quelques années, le matériau se structure lentement. Bien que le taux de diffusion soit très faible, l'hydratation se poursuit tant qu'il reste du ciment anhydre et de l'eau dans les pores capillaires (l'humidité relative dans la structure poreuse doit être supérieure à 80% pour que l'hydratation se poursuive). La résistance mécanique s'améliore de façon progressive, mais de plus en plus lentement.

Il convient d'ajouter que la durée de chacune de ces étapes dépend de plusieurs paramètres, comme les caractéristiques du ciment utilisé (finesse des particules, composition chimique), l'utilisation d'ajouts minéraux et la température.

Période	dormante	prise	durcissement
Aspect			
Phases	C-S-H	C-S-H + Portlandite	

a)

Aspect			
Phases	$C_3A + C\bar{S}\text{-}H_2 + TSA$	$C_3A + TSA + MSA$	$C_3A + MSA + C_4AH_{13}$

b)

Figure 1.2 - Schématisation du processus de l'hydratation des silicates, a) et des aluminates, b) d'après VERNET, (1992b)

1.3.3 Stabilité des phases hydratées

Comme il a été mentionné ci-dessus, l'hydratation du ciment se produit selon un processus de dissolution et de précipitation, où les différentes phases produites cherchent à être en équilibre avec leur milieu. La stabilité des hydrates dans le béton s'explique par des mécanismes régulateurs internes liés à l'équilibre chimique respectif de chacun des hydrates. Donc, pour prédire le comportement des hydrates, il faut connaître la solubilité de toutes les espèces en solution.

Il est possible de classer tous les sels par ordre de produit de solubilité pour permettre de prévoir le sens des réactions de dissolution/précipitation qui peuvent se produire dans un système cimentaire. L'état ultime du béton correspond à des espèces en équilibre avec leur environnement. La définition chimique de cet état peut être déterminée par les lois de la thermodynamique, et, grâce aux moyens informatiques sans cesse croissants, il est possible de calculer les courbes d'équilibre en résolvant les systèmes d'équations constitués de l'équation d'électroneutralité, des équations de formation de complexes et des produits de solubilité [REARDON, 1992]. La figure 1.3 illustre un exemple de courbe obtenue de la résolution de ces équations.

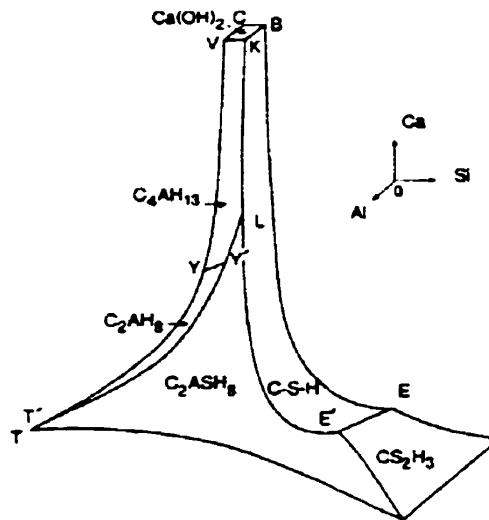


Figure 1.3 - Modèle tridimensionnel représentant les surfaces d'équilibre de solubilité dans le diagramme $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, d'après DRON (1973)

1.3.4 La composition de la solution interstitielle

La composition de la solution interstitielle est le résultat du passage en solution des composés anhydres du ciment lors de l'hydratation de celui-ci. La composition de la phase aqueuse est fonction du degré d'hydratation, puisque les produits de l'hydratation continuent de se former à partir des ions en solution jusqu'à ce que l'équilibre entre les hydrates et la solution des

pores soit atteint. La figure 1.4 représente l'évolution de la composition de la solution interstitielle d'une pâte de ciment de rapport eau/ciment de 0,50 en fonction du temps [VERNET, 1992a]. Cette figure démontre que la variation de la composition de la solution interstitielle se stabilise après environ 28 jours d'hydratation, soit à partir du moment où la solution est saturée par rapport à chacun des hydrates présents dans le système.

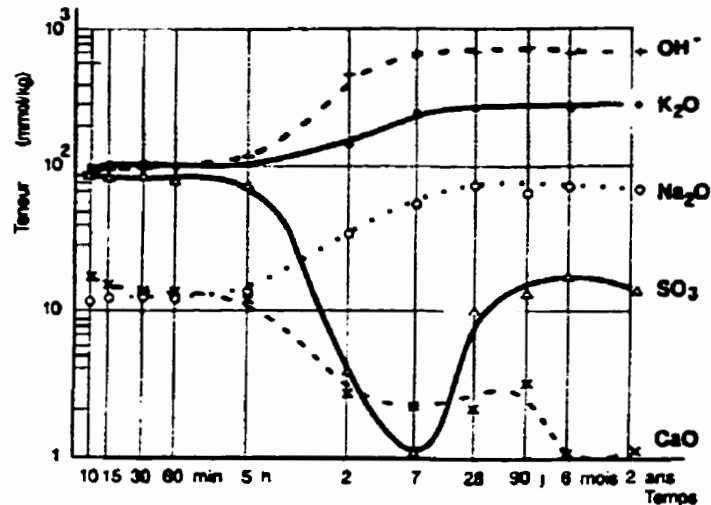


Figure 1.4 - Évolution de la composition de la solution des pores en fonction du temps d'après LONGUET et coll. (1973)

Encore là, la composition de la solution interstitielle est influencée par plusieurs paramètres, comme le rapport eau/liant, la composition du ciment, et l'utilisation d'ajouts minéraux [DIAMOND, 1983 et HORNAIN, 1993].

Enfin, la phase interstitielle à l'équilibre est une solution basique de pH compris entre 13 et 13,5. Il est cependant très rare que l'on rencontre un environnement aussi basique dans le milieu naturel, et cette situation risque d'avoir d'importantes conséquences sur la durabilité de l'ouvrage. Ce problème sera abordé au chapitre 2.

1.4 Microstructure de la pâte de ciment hydraté

La composition chimique et la morphologie de la matrice cimentaire influencent de façon significative les propriétés du béton. Ces caractéristiques de la pâte de ciment sont particulièrement déterminantes dans la durabilité des bétons exposés à des environnements agressifs. Les prochains paragraphes présentent brièvement ces caractéristiques.

1.4.1 Structure des hydrates

La composition chimique et la morphologie de certains hydrates restent, encore aujourd'hui, mal connues surtout en raison de l'absence de techniques expérimentales permettant de caractériser certains hydrates de très petite taille comme les C-S-H. On sait toutefois que ces particules sont essentiellement amorphes, qu'elles ont une surface spécifique d'environ 700 m²/g [WINSLOW et DIAMOND, 1974], et que leur densité varie entre 2,1 et 2,6 [BENSTED, 1991]. On sait également que le rapport chaux sur silice (C/S) des C-S-H dans une pâte de ciment Portland est généralement compris entre 1,7 et 2,0 [REGOURD, 1986].

Selon DIAMOND (1976), le type de morphologie de la particule de C-S-H que l'on retrouve le plus couramment dans les pâtes de ciment hydraté, se présente sous forme de particules aplaties au contour plus ou moins bien défini. Des chercheurs ont également proposé des modèles qui décrivent l'assemblage des hydrates [POWERS et BROWNYARD, 1946 et FELDMAN et SEREDA, 1968] et certains d'entre eux permettent même de prédire certaines propriétés du béton [POWERS et BROWNYARD, 1946 et TAYLOR, 1986]. En général, ces modèles décrivent la pâte de ciment comme un gel solide constitué de particules colloïdales de C-S-H. Ce gel est aussi appelé « gel de ciment » et se présente sous forme de feuillets. On admet également que l'eau peut se trouver intercalée entre les feuillets ou adsorbée sur les feuillets. Enfin, tous ces modèles s'accordent pour assimiler les C-S-H à une structure en feuillets. Ils reconnaissent également que l'eau est intimement liée à la structure des hydrates et qu'elle a une influence prépondérante sur les propriétés de ces hydrates. La figure 1.5 illustre le modèle proposé par FELDMAN et SEREDA (1968).

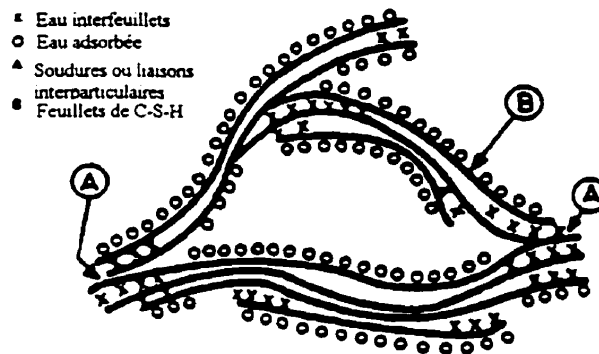


Figure 1.5 - Schéma représentant le modèle de FELDMAN et SEREDA (1968)

Par ailleurs, l'hydroxyde de calcium, ou portlandite, est un produit bien cristallisé qui se présente sous la forme de cristaux hexagonaux dont les dimensions varient entre 0,01 et 0,1 mm. La densité de ces particules est de l'ordre de 2,24 [BENSTED, 1991].

On sait également que les principales phases produites par les aluminates sont les AFt (ettringite) et AFm (monosulfoaluminate) qui ont toutes deux une structure essentiellement cristalline. L'ettringite est caractérisée par des aiguilles prismatiques dont les dimensions sont d'environ 10 μm par 1 μm , tandis que le monosulfoaluminate se présente sous forme de fines plaquettes hexagonales mesurant environ 1 μm par 0,1 μm . Les densités sont respectivement de 1,75 et de 1,95 [BENSTED, 1991].

1.4.2 Porosité de la pâte de ciment

Bien qu'il n'existe, à l'heure actuelle, que très peu de méthodes permettant d'étudier la porosité des hydrates, certains chercheurs [WINSLOW et DIAMOND, 1974 et PEARSON, 1983] prétendent que le gel de ciment possède une porosité intrinsèque indépendante du rapport eau/ciment et que cette porosité serait de forme plus ou moins sphérique. Au-delà de cette porosité, il existe des pores qui sont des espaces initialement occupés par l'eau de gâchage non

comblés par les produits de l'hydratation. Cette porosité est appelée « porosité capillaire » et les pores qui la constituent n'ont pas de forme particulière. Ces capillaires ont également une influence prépondérante sur les mécanismes de transport dans le béton.

La porosité capillaire va se modifier avec la progression de l'hydratation, processus selon lequel il y a de plus en plus d'hydrates formés qui se déposent dans les vides capillaires. L'avancement de l'hydratation se traduit donc par une diminution de la quantité de grains de ciment anhydres, une diminution de la porosité capillaire et une augmentation du volume d'hydrates [MEHTA et MANMOHAN, 1980].

En plus d'être fonction du degré d'hydratation, la porosité capillaire est fonction du rapport eau/ciment: le volume des pores capillaires augmente avec le rapport eau/ciment. De plus, d'après les travaux de POWERS et coll. (1959), le réseau de capillaires qui est continu au jeune âge, est coupé par le remplissage progressif des capillaires par les produits de l'hydratation.

1.5 Ajouts cimentaires

Il existe également des ajouts cimentaires qui, comme le ciment Portland, ont des propriétés liantes. Ces ajouts portent le nom de pouzzolanes et réagissent avec l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) libéré par les silicates de calcium pour former de nouveaux C-S-H. Cette réaction s'appelle réaction pouzzolanique et se schématise de la façon suivante:



Les C-S-H issus de la réaction pouzzolanique se présentent essentiellement sous la forme de particules aplaties. De façon générale, le rapport C/S de ces C-S-H est compris entre 0,9 et 1,3 [MALHOTRA, 1987, et SELLEVOLD et NIELSEN, 1987].

Les pouzzolanes sont utilisées en combinaison avec le ciment Portland et modifient les propriétés du béton frais et durci en raison de leurs propriétés hydrauliques ou pouzzolaniques.

Les ajouts que l'on rencontre le plus souvent sont la fumée de silice, les cendres volantes et les laitiers de haut fourneau. Cette section se limitera à la description de la fumée de silice car il est le seul ajout cimentaire à avoir été utilisé dans ce programme de recherche.

1.5.1 La fumée de silice

Les particules de fumée de silice sont en moyenne 100 fois plus petites que les grains de ciment. Leur surface spécifique varie entre 13000 et 30000 m²/kg [MALHOTRA, 1987] et leur densité se situe entre 2,00 et 2,25 [REGOURD, 1986]. Ces particules ont une structure vitreuse, ce qui en fait un produit hautement pouzzolanique. Elles sont utilisées en remplacement du ciment et sont souvent utilisées dans les bétons à haute performance.

Selon les observations de REGOURD (1986), les pâtes de ciment avec fumée de silice ont une apparence plus compacte associée à l'augmentation de la proportion de C-S-H et à la réduction de la quantité de portlandite. La présence de fumée de silice a aussi pour conséquence de modifier la composition de la solution interstitielle; on rapporte, entre autres, un effet significatif sur la teneur en alcalis et sur le pH. Le tableau 1.4 donne un exemple de l'évolution de la composition de la solution interstitielle en fonction de la teneur en fumée de silice.

Tableau 1.4 – Influence de la fumée de silice sur la composition de la solution interstitielle
[PAGE et VENNESLAND, 1983]

Ions (mmol/L)	Teneur en silice			
	0	10	20	30
Na ⁺	891	542	515	466
K ⁺	573	322	224	151
Ca ²⁺	2	2	-	-
OH ⁻	807	207	38	2,9
SO ₄ ²⁻	53	35	-	-
Cl ⁻	464	585	636	695
pH	13,91	13,32	12,58	11,46

De leur côté, MEHTA et MANMOHAN (1980) ont observé que la fumée de silice avait pour effet de réduire la taille des pores. On suppose que le raffinement de la porosité est dû, entre autres,

à l'effet de remplissage lorsqu'on ajoute une certaine quantité de particules très fines, comme la fumée de silice, à un mélange granulaire. L'addition de particules plus fines permet d'augmenter la densité du matériau en réduisant simplement le nombre de vides.

SELLEVOLD et coll. (1985) ont effectivement démontré que la fumée de silice raffine de manière significative la porosité des pâtes de ciment. Mais ils ont également remarqué que l'ajout de fumée de silice ne permet pas de réduire la porosité totale des pâtes de ciment hydraté.

Malgré les caractéristiques qui assurent la bonne tenue des ouvrages en béton, on observe parfois des problèmes de durabilité sur les structures de béton armé. Ces problèmes sont souvent reliés à l'attaque des agents agressifs, processus qui est d'ailleurs le centre d'intérêt de ce travail de recherche. Afin de bien comprendre le comportement du béton face à ce type d'agression, le prochain chapitre propose de décrire les effets de ces agents agressifs sur la durabilité des bétons.

Chapitre 2

AGENTS AGRESSIFS ET LEURS EFFETS SUR LA DURABILITÉ DES ARMATURES DANS LE BÉTON

2.1 Introduction

Aujourd'hui, on observe de plus en plus de problèmes de dégradation prématurée sur les structures de béton armé en contact avec des agents agressifs comme l'eau de mer ou des sels fondants.

En fait, la dégradation du béton exposé à des environnements agressifs peut provenir de plusieurs causes, comme par exemple, des cycles répétés de gel et de dégel, la lixiviation de produits de l'hydratation du béton ou la pénétration d'agents agressifs à l'intérieur de la matrice cimentaire. Au Canada et en Amérique du Nord, le processus de dégradation le plus couramment observé est la corrosion des aciers d'armature provoquée par la pénétration d'agents agressifs. Or, depuis quelques années plusieurs travaux de recherche ont été consacrés à la compréhension des mécanismes à l'origine de ce phénomène.

Une brève revue des mécanismes à l'origine de la dégradation prématurée des armatures et ses conséquences sur les structures de béton armé est présentée dans ce chapitre. Elle permettra d'établir un lien entre les problèmes de durabilité des bétons exposés à ce type d'environnement et l'objectif principal de notre programme de recherche, à savoir une meilleure compréhension des mécanismes de migration des chlorures dans la matrice cimentaire.

2.2 Durabilité des bétons dans les environnements agressifs

Il est d'abord important de souligner que, dans les ouvrages de béton armé et précontraint, la durabilité de la structure repose sur le béton qui protège physiquement et chimiquement l'acier de la corrosion. En effet, le béton de recouvrement empêche la pénétration des chlorures et protège les aciers contre la corrosion grâce à l'alcalinité de la solution interstitielle qui maintient un film d'oxyde sur les barres d'acier.

Il existe cependant, sur les sites naturels, des phénomènes qui peuvent altérer la protection normalement assurée par le béton comme:

- la carbonatation du béton, où les hydrates de la pâte de ciment réagissent avec le dioxyde de carbone contenu dans l'air; ce phénomène provoque des variations de la composition de la solution interstitielle et des modifications de la phase hydratée du béton;
- la pénétration des ions chlore jusqu'au droit des armatures, qui peut également détruire le film d'oxyde lorsque la concentration en chlorures à la surface de barres dépasse un certain seuil.

La pénétration d'agents agressifs au sein d'une structure de béton peut aussi être à l'origine de dégradations de la pâte de ciment ou des granulats. Ces détériorations, quoique lentes à se manifester, peuvent également mettre en danger la stabilité de l'ouvrage. Il est donc important de connaître les mécanismes de dégradation des structures en présence d'agents agressifs ainsi que le comportement des constituants du béton dans ces environnements.

2.2.1 Mécanismes de dégradation

Les dégradations qui sont normalement observées sur les structures de béton exposées à des environnements salins (voir schéma figure 2.1) peuvent être de nature physique ou chimique. Si la structure est complètement immergée, l'attaque de l'eau de mer sera essentiellement chimique. Ces conditions d'exposition peuvent entraîner la formation de composés expansifs comme le trisulfoaluminate de calcium ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$) ou ettringite, qui peut

éventuellement causer des gonflements et de la fissuration à l'intérieur de la structure du béton [REGOURD et coll., 1980]. Si la structure n'est que partiellement saturée par des cycles d'immersion, la nature des dégradations sera physique et chimique: l'action mécanique des vagues, la marée, le gonflement et le retrait causés par les cycles de mouillage-séchage, les conditions atmosphériques (le gel, le vent, le soleil) et la corrosion électrochimique des aciers s'ajoutent aux problèmes d'ordre chimique.

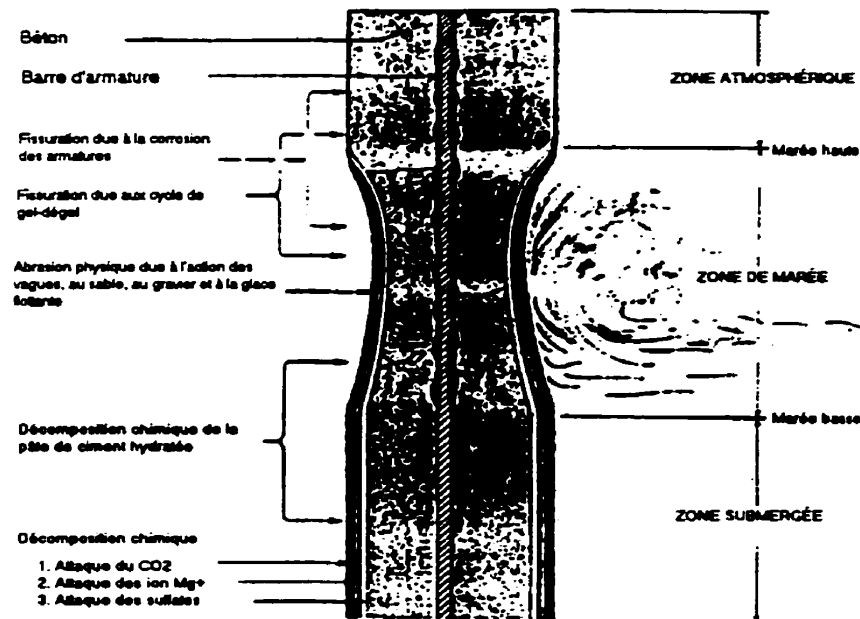


Figure 2.1 - Schéma des processus de dégradation des bétons par l'eau de mer
(d'après MEHTA, 1986)

Dans le cadre de ce programme de recherche, on s'intéresse plus particulièrement aux phénomènes de transport par diffusion qui n'entraînent que des dégradations de type chimique. Ainsi, les prochains paragraphes traiteront exclusivement des problèmes liés aux processus de dégradation chimique.

2.2.2 L'attaque chimique par l'eau de mer

Jusqu'au milieu du XIX^e siècle, les chercheurs attribuaient la dégradation chimique des bétons immergés dans l'eau de mer à l'action des sulfates de magnésium qui sont, avec les chlorures de magnésium, les principaux sels dissous dans l'eau de mer. Le mécanisme d'attaque par les sulfates de magnésium s'explique par le processus suivant: les ions magnésium (Mg^{2+}) de l'eau de mer pénètrent par diffusion dans la structure interne du béton et se substituent aux ions Ca^{2+} de la portlandite et des C-S-H pour former du $Mg(OH)_2$ (de la brucite) et des silicates de magnésium hydratés (M-S-H). Cette dernière phase (M-S-H) transforme le réseau fibreux des C-S-H en un réseau réticulé plus volumineux. D'autre part, les ions sulfate se combinent au calcium dissous pour former du gypse secondaire ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), qui peut réagir, par la suite, avec l'alumine du ciment pour précipiter sous forme d'ettringite secondaire ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$). Cette dernière phase peut éventuellement induire de la fissuration dans le béton [REGOURD et coll., 1980].

L'état actuel des connaissances nous apprend que le processus de dégradation de la pâte de ciment du béton est également relié en grande partie à la présence des ions chlore dans la solution interstitielle du béton [DUVAL, 1992 et MARCHAND, 1997]. La diffusion des ions chlore dans la porosité du béton a pour effet de modifier l'équilibre thermodynamique du système solution interstitielle/phase solide; on peut observer, entre autres, la diffusion d'une certaine quantité d'ions OH^- de la solution interstitielle vers le milieu externe pour rééquilibrer les charges de la solution des pores lorsque les ions chlore pénètrent dans la matrice cimentaire. Le départ des ions OH^- diminue alors le pH de la solution interstitielle, favorisant ainsi la décalcification des hydrates et la lixiviation de ces produits. Le phénomène de décalcification se manifeste d'abord et avant tout par la dissolution de la portlandite. Beaucoup moins solubles que la portlandite, les C-S-H se dégraderont uniquement lorsqu'il n'y aura plus assez de Ca^{2+} ou de OH^- pour équilibrer la solution interstitielle des pores. La lixiviation du calcium a pour conséquence d'augmenter la porosité, de diminuer la résistance mécanique et d'abaisser le niveau d'alcalinité de la solution interstitielle [DUVAL, 1992 et MARCHAND, 1997].

Par surcroît, si les chlorures sont présents en quantité suffisante dans la structure poreuse du béton, ils peuvent participer à la formation de produits expansifs, comme par exemple, des oxychlorures ou des chlorures de magnésium ($MgCl_2$) qui peuvent causer d'importantes détériorations par microfissuration. Ils peuvent également se lier aux aluminates du ciment pour former des monochloroaluminates de calcium hydratés ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$), lesquels cristallisent sous forme de plaquettes hexagonales et sont instables en présence de sulfates. Les chlorures sont aussi susceptibles de s'intercaler dans le réseau cristallin des C-S-H, avec la conséquence que les fibres de C-S-H se transforment en un réseau réticulaire plus poreux [REGOURD, 1980].

En contrepartie, le CO_3^{2-} présent dans l'eau de mer peut aussi réagir avec la portlandite, et contribuer à la formation d'une couche protectrice de carbonate de calcium, de calcite et d'aragonite à la surface du béton d'enrobage. Une carbonatation précoce dans une structure complètement immergée peut contribuer à améliorer la résistance mécanique du béton et la résistance à la pénétration d'agents agressifs. Toutes ces réactions sont résumées dans le tableau 2.1 [REGOURD, 1980].

La dissolution des composés riches en calcium et la formation d'ettringite secondaire expansive sont toutes deux des causes importantes de dégradation des bétons immergés dans l'eau de mer. Cependant, le problème de corrosion est la principale cause de dégradation des bétons exposés dans les environnements salins. C'est un phénomène très complexe qui fait intervenir un certain nombre de paramètres que nous traiterons dans la prochaine section de ce chapitre.

Tableau 2.1 - Détérioration du béton par l'eau de mer (d'après REGOURD, 1981)

<u>Action du CO₂</u>	
$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	
précipité	
aragonite calcite	
PROTECTION	
<u>Action des sulfates</u>	
• Substitution du Mg ²⁺ → Ca ²⁺	$\text{MgSO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Mg(OH)}_2$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>soluble</p> <p>ÉROSION</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>CaSO₄</p> <p>Gypse secondaire cristallisé</p> <p>PROTECTION</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>+ Mg(OH)₂</p> <p>précipité</p> <p>EXPANSION</p> </div> </div>
• Action du gypse secondaire	$\text{CaSO}_4 + \text{C}_3\text{A} + 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Ettringite</p> <p style="text-align: center;">EXPANSION</p>
<u>Action des chlorures</u>	
• Substitution Mg ²⁺ → Ca ²⁺	$\text{MgCl}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Mg(OH)}_2$ <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>soluble</p> <p>ÉROSION</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>+ Mg(OH)₂</p> <p>précipité</p> <p>PROTECTION</p> </div> </div>
• Action du CaCl ₂	$\text{CaCl}_2 + \text{C}_3\text{A} + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Chloroaluminate</p> <p style="text-align: center;">EXPANSION + SO₃</p> $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Ettringite</p> <p style="text-align: center;">EXPANSION + CO₂ + SiO₂</p> $\text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaSiO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: center;">Thaumasite</p> <p style="text-align: center;">EXPANSION</p>

2.3 Mécanisme de corrosion des armatures

Comme il a été mentionné dans la section précédente, la pénétration d'agents agressifs au sein de la structure de béton peut provoquer plusieurs modifications au niveau de la structure des hydrates de la pâte de ciment. La pénétration d'agents agressifs peut également provoquer des déséquilibres significatifs dans la solution interstitielle du béton pouvant initier la corrosion des aciers d'armature. Ce processus peut avoir pour conséquence la détérioration du béton d'enrobage et la diminution de la capacité portante de la structure. La prochaine section présente donc les principaux mécanismes qui sont susceptibles d'induire la corrosion des aciers d'armature, ainsi qu'une description du processus de corrosion.

2.3.1 Carbonatation

La carbonatation est une réaction chimique qui se produit lorsque le dioxyde de carbone contenu dans l'air se dissout dans l'eau et vient en contact avec les hydrates de la pâte de ciment. Cette réaction s'effectue principalement avec la portlandite, pour donner du carbonate de calcium ($\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$). Les bases (NaOH et KOH) peuvent également se carbonater au contact du dioxyde de carbone dissous, mais c'est la portlandite qui se carbonate le plus rapidement. Par ailleurs, comme c'est la chaux qui confère au béton sa basicité et qu'elle est consommée par la carbonatation, le pH de la solution interstitielle du béton se trouve alors réduit.

L'humidité relative joue un rôle important dans le processus de carbonatation, car le dioxyde de carbone doit être dissous dans l'eau pour réagir avec les différents produits de l'hydratation. Cependant, comme le taux de diffusion du dioxyde de carbone est dix mille fois plus faible dans l'eau que dans l'air, la carbonatation sera alors presque inexistante dans un milieu complètement saturé; par contre, dans un milieu très sec, la quantité d'eau est insuffisante pour dissoudre le dioxyde de carbone [DUVAL, 1992].

Le phénomène de carbonatation dépend également de la quantité de chaux hydratée dans la matrice cimentaire, de la qualité du béton de recouvrement, ainsi que de la concentration en CO_2 . La composition du ciment et le rapport eau/liant, qui sont des facteurs directement reliés à la porosité, peuvent aussi influencer la quantité de CO_2 présente dans la structure interne du béton et, par conséquent, influencer le taux de carbonatation.

Enfin, la carbonatation du béton diminue la stabilité des nouveaux produits formés à partir des chlorures et des hydrates de la pâte de ciment, accroissant alors la quantité de chlorures libres dans la solution interstitielle, et, par conséquent les risques de corrosion des aciers.

2.3.2 Pénétration des chlorures

Les chlorures que l'on retrouve dans la structure interne des bétons peuvent provenir de trois sources différentes:

- 1) ils peuvent être ajoutés aux constituants d'un mélange lors du malaxage sous forme de CaCl_2 , dans le but d'accélérer l'hydratation. Ce type d'ajout est très utilisé dans les pays où le climat est rigoureux. Par exemple, au Québec, on utilise cet accélérateur lors de malaxage par temps froid;
- 2) ils peuvent être présents sous forme de contaminants dans les granulats ou dans l'eau de gâchage, si, lors de l'entreposage, ils sont exposés à un milieu marin;
- 3) ils peuvent également pénétrer dans la structure de béton si celle-ci est exposée à des sels fondants ou à de l'eau de mer.

Pour que les chlorures puissent contribuer à la corrosion des armatures, ils doivent être libres dans la solution et avoir accès aux barres d'acier. Les chlorures qui ne sont donc pas fixés chimiquement ou physiquement aux hydrates peuvent migrer à l'intérieur du béton par l'intermédiaire de sa porosité, sous l'effet des variations d'humidité consécutives aux alternances de cycles de séchage mouillage ou sous l'effet de gradients de concentration entre la structure interne du matériau et l'eau de mer, par exemple. Ces chlorures sont ainsi susceptibles d'atteindre, en quantité suffisante, l'armature pour la dépassiver.

La vitesse de pénétration des ions chlore jusqu'au droit des armatures dépend de la porosité de la pâte de ciment. Elle décroît avec le rapport eau/liant et est fonction de la concentration en sels de la solution environnante.

2.3.3 Seuil de dépassivation

Pour que la corrosion soit initiée, il faut qu'il y ait dépassivation de l'armature d'acier et présence d'eau et d'oxygène. Par ailleurs, la dépassivation des armatures peut provenir soit de la présence d'une certaine quantité de chlorures au droit des armatures, ou d'une diminution du pH causée par le phénomène de carbonatation. La dépassivation de l'acier causée par la carbonatation est induite à partir du moment où le pH descend sous la valeur de 9,5 [UKRAINCİK et BJEHOVIÉ, 1992].

D'autre part, pour dépassiver l'acier, la teneur en chlorures doit être d'autant plus importante que le pH de la solution interstitielle est lui-même plus élevé. Selon HAUSMANN (1967), le seuil critique de dépassivation à partir duquel s'amorce la corrosion correspond à un rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ de 0,6. Selon RAHARINAIVO et coll. (1986), le seuil de dépassivation est associé à un changement de nature des produits d'oxydation à la surface de l'acier. Lorsque la concentration en chlorures est inférieure à la concentration en ions hydroxydes, il se forme de l'hydroxyde ferreux stable, et lorsque la concentration en chlorures est supérieure à la concentration en ions hydroxydes, l'hydroxyde formé est instable et contient du chlore qui se transforme en un composé intermédiaire, dit rouille verte, avant de donner finalement de la lépidocrocite (oxyde ferrique hydraté), contenant du chlore.

Le niveau critique de la concentration en chlorures est difficile à déterminer, car il dépend de plusieurs facteurs comme le type de ciment, le rapport eau/liant, la teneur en sulfates, les conditions de cure, l'âge et l'environnement dans lequel se trouve le béton, la température, l'humidité relative du béton, etc.

Les normes américaines considèrent qu'une concentration en chlorures totaux de 0,30% en poids de ciment peut être dangereuse pour l'armature, alors que certains auteurs [UKRAINCİK et BJEGOVIÉ, 1992] suggèrent une valeur de 0,40% comme seuil critique dans la détermination des risques de corrosion.

2.3.4 L'amorçage et la propagation de la corrosion

Selon TUUTTI (1982), la dégradation du béton d'enrobage et de l'armature d'acier peut être illustrée en deux étapes successives représentées par le schéma de la figure 2.2.

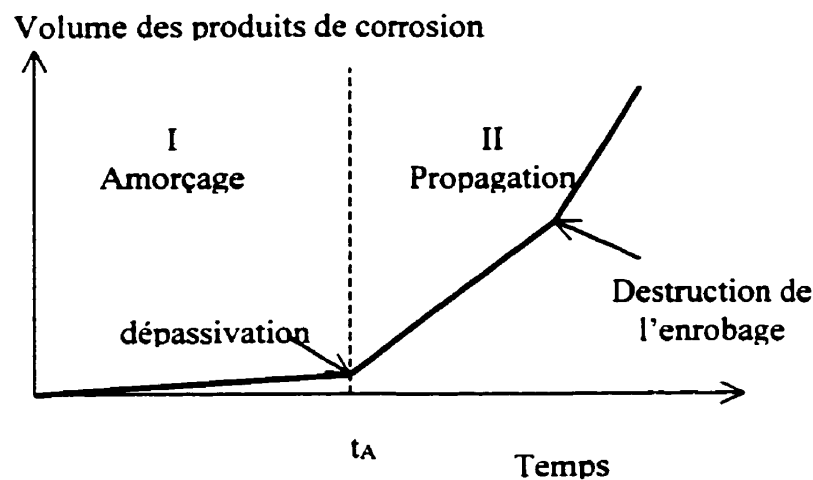


Figure 2.2 - Schéma de la cinétique du comportement des armatures et du béton d'enrobage, (d'après TUUTTI, 1982)

Initialement, l'armature d'acier est passivée par les propriétés de la solution interstitielle du béton. Par la suite, à la fin d'une première phase dite d'amorçage, les conditions nécessaires à la rupture de cette stabilité sont rassemblées. La durée de cette étape est fonction des mécanismes de transformation comme la carbonatation, auxquels peuvent s'ajouter l'acidification et la pénétration des chlorures.

La période d'amorçage se termine par la dépassivation du métal, et initie la phase de la propagation de la rouille par le développement des réactions d'oxydation à la surface des

armatures. Les produits d'oxydation vont alors affecter le béton d'enrobage et diminuer la capacité fonctionnelle de la structure.

Comme la durée de la phase d'amorçage t_A est primordiale pour la conservation des armatures, les bétons d'enrobage doivent être conçus pour retarder ou empêcher la dépassivation des aciers.

La durée t_A d'amorçage dépend d'un certain nombre de paramètres comme la perméabilité du béton et l'épaisseur du béton d'enrobage. L'humidité relative et les effets thermiques sont aussi des facteurs importants. D'autres facteurs comme la diffusivité des espèces agressives ou la capacité de fixation des chlorures par la pâte de ciment hydraté peuvent également influencer la durée de la période d'amorçage.

2.3.5 Processus électrochimique de la corrosion

Le phénomène de corrosion des armatures s'initie par la destruction de la couche passive et l'attaque du métal s'effectue selon un processus comparable au mécanisme de pile électrochimique. La corrosion électrochimique implique donc l'existence d'une anode, d'une cathode et d'un milieu électrolytique au droit des armatures pour constituer une pile. La formation des régions anodique et cathodique peut être due soit à une hétérogénéité à la surface de l'acier, provenant d'une ségrégation métallurgique ou soit à un déséquilibre ionique de la solution des pores. Le milieu électrolytique est constitué par la solution contenue dans les pores du béton.

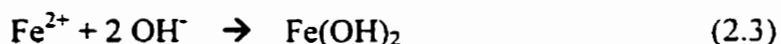
Le processus de dissolution du métal qui s'effectue à l'anode est le suivant:



Dans un milieu alcalin, les électrons libérés par la réaction anodique sont consommés à la cathode par réduction de l'oxygène:



L'anode et la cathode à la surface du métal sont reliées par le métal conducteur qui permet le passage des électrons, tandis que le milieu électrolytique environnant assure le transport des ions par conduction et referme le circuit de la pile. Les ions ferreux réagissent ensuite avec les ions OH^- pour former de l'hydroxyde ferreux légèrement soluble:



Les réactions se poursuivent en présence d'oxygène pour donner $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et Fe_2O_3 , puis une oxydation lente produit des oxydes hydratés $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de la magnétite Fe_3O_4 . La « rouille » est constituée d'un mélange de ces trois constituants. Le processus est illustré à la figure 2.3.

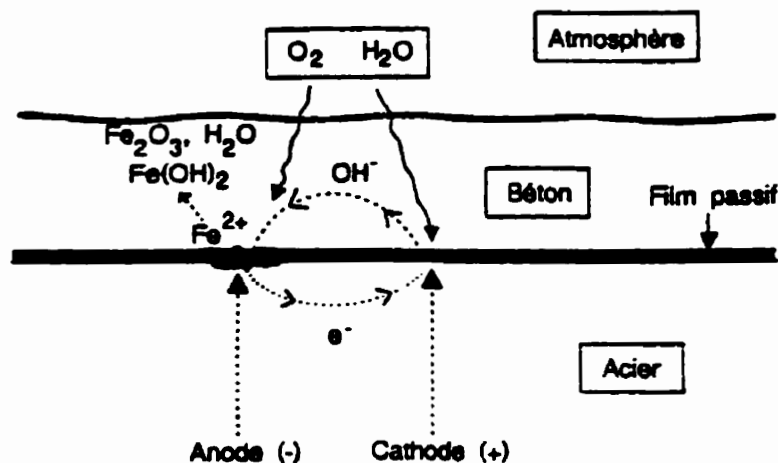
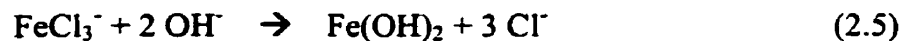


Figure 2.3 - Mécanisme de la corrosion électrochimique (d'après DUVAL, 1992)

L'oxygène et l'eau sont nécessaires à la réaction cathodique; donc, même si la couche protectrice des aciers est détruite, la corrosion est très lente si le béton est sec ou totalement immergé dans l'eau.

2.3.6 Rôle des chlorures dans le processus de corrosion

Lorsque les ions chlore sont en quantité suffisante à la surface du métal, le phénomène de corrosion s'amorce et se développe en fonction de paramètres qui ne sont pas encore tous identifiés, aujourd'hui. Dans la plupart des publications sur ce sujet, on attribue la dépassivation à la migration des chlorures à travers le film d'oxyde, et on établit qu'une concentration à peine supérieure à 0,01% est suffisante pour modifier la morphologie de la couche passive, en favorisant la formation du composé FeOOH et en formant des complexes instables FeCl_3^- qui consomment les ions OH^- présents selon les réactions suivantes:



Les électrons libérés par la réaction d'oxydation se déplacent à travers le métal jusqu'aux sites cathodiques. D'après ces réactions, le processus conduit à une diminution du pH, car les ions OH^- produits à la cathode sont consommés, et à un recyclage des ions chlore. La figure 2.4 illustre le mécanisme.

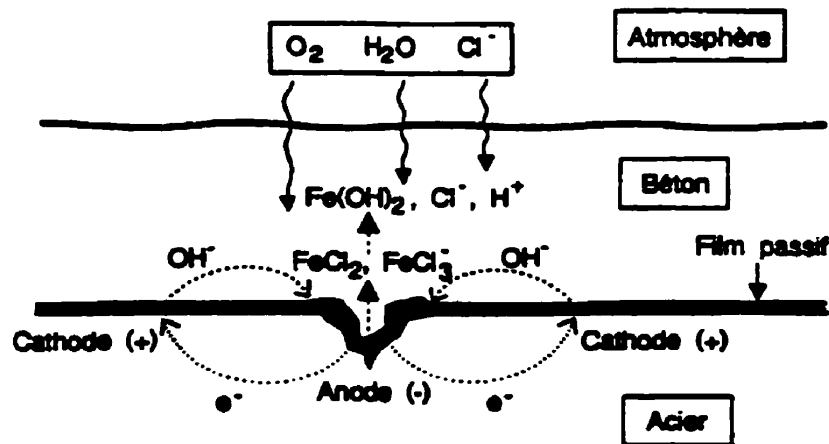


Figure 2.4 - Mécanisme de la corrosion électrochimique en présence de chlorures
(d'après DUVAL, 1992)

Au niveau des aires cathodiques, la production des ions OH^- relève le pH, ce qui réduit la possibilité d'attaques ultérieures sur ces surfaces. Pour que les réactions se poursuivent, il faut que les ions Cl^- soient toujours en concentration plus forte que les ions OH^- afin de maintenir le rapport $[\text{Cl}^-]/[\text{OH}^-]$ au-dessus de la valeur critique de dépassivation.

La corrosion peut se propager pour un pH de l'ordre de 11,4 dans un béton carbonaté, tandis qu'en présence de chlorures, la corrosion peut même avoir lieu à un pH très basique, soit aux alentours de 12.

2.3.7 Conséquences de la corrosion

Les réactions d'oxydation avec le métal produisent une augmentation de volume par rapport au métal de base. Les variations volumiques peuvent induire des contraintes dans le béton d'enrobage, et causer l'apparition de petites fissures et des problèmes d'écaillage. Les produits de la corrosion peuvent également migrer à l'intérieur du système poreux et même apparaître à la surface du béton.

Enfin, l'altération des aciers peut être assez importante pour diminuer la capacité portante de la structure.

2.3.8 Prévention

La protection offerte par le béton est fonction de la qualité du béton de recouvrement et de l'épaisseur de recouvrement. Ainsi, dans la mesure où l'on veut améliorer la tenue des ouvrages de béton armé, il faut porter une attention particulière lors de la fabrication d'un béton. Il faut également respecter l'épaisseur d'enrobage exigée par la norme.

Il existe aussi des moyens pour prévenir la détérioration du béton dans les environnements agressifs comme, par exemple, l'utilisation de la protection cathodique, les inhibiteurs de corrosion, l'utilisation d'armatures galvanisées ou le revêtement des armatures avec de

l'époxy. Cependant, le coût de ces techniques est relativement élevé et n'est pas toujours justifiable. Par ailleurs, l'utilisation de ces méthodes de protection demande beaucoup de précautions: par exemple, l'utilisation d'armatures recouvertes d'époxy demande une manipulation très méticuleuse car un simple défaut de la surface de recouvrement peut annuler la protection et amplifier la dégradation due à la corrosion. En conclusion, quel que soit le type de protection contre la corrosion utilisé, il est difficile d'en prédire la performance [DUVAL, 1992 et MARCHAND, 1997].

2.4 Conclusion

Les conséquences de la corrosion peuvent être importantes. Comme on l'a vu plus haut, les produits oxydés du fer sont expansifs et peuvent causer des problèmes de fissuration et d'écaillage du béton. De plus, la corrosion peut diminuer l'adhérence entre le béton et l'armature.

Normalement, le béton est un matériau durable et résistant aux agressions. Dans la plupart des cas, il suffit de prendre quelques précautions pour assurer cette durabilité. Le béton doit être un matériau compact, c'est-à-dire qu'il doit avoir une porosité minimale. Cette qualité est fonction d'une composition optimale qui est influencée par le dosage en ciment, la taille des granulats et la teneur en eau. Certaines exigences doivent également être respectées impérativement lors de la mise en œuvre du béton: la vibration, la protection des armatures, et les délais de mise en charge.

Il convient cependant de souligner qu'il n'existe pas de solution fiable permettant de protéger totalement les armatures contre la corrosion. Le cas de l'eau de mer illustre la complexité des réactions chimiques dans un béton en milieu agressif. Même si les études répertoriées au cours de la dernière décennie sur la microstructure du matériau ont réussi à expliquer certains mécanismes de dégradation par l'identification et la localisation de phases nouvelles, il demeure évident que les efforts de recherche sont encore nécessaires pour bien comprendre le phénomène de corrosion des armatures dans le béton.

Il faut également améliorer les connaissances dans le domaine des propriétés de transport dans le béton afin de pouvoir prédire correctement la pénétration des agents agressifs dans le béton. Il convient d'estimer le seuil critique de dépassivation et d'initiation de la corrosion.

Le prochain chapitre propose une revue de la documentation bibliographique sur les mécanismes de transport dans les milieux saturés, phénomènes qui sont à l'origine des dégradations chimiques dans le béton.

Chapitre 3

LES MÉCANISMES DE TRANSPORT DES IONS CHLORE DANS UNE MATRICE CIMENTAIRE SATURÉE

3.1 Introduction

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent, la dégradation des structures de béton armé exposées à des milieux agressifs est en grande partie liée à la pénétration des ions chlore. Comme les dommages résultant de ce phénomène sont très importants financièrement, il paraît essentiel d'améliorer la résistance du béton à la pénétration de cet agent agressif. L'amélioration de la durabilité des ouvrages en béton requiert cependant une bonne connaissance des mécanismes à l'origine des dégradations.

Dans le cas de ce travail de recherche consacré exclusivement aux matériaux saturés, le mécanisme qui gouverne le transport des ions chlore dans la matrice cimentaire est la diffusion. La connaissance de la diffusivité du béton est donc indispensable à la prédiction de la pénétration des chlorures.

Il existe aujourd'hui des méthodes expérimentales qui permettent d'estimer la diffusivité des ions chlore dans les matériaux cimentaires; certaines de ces méthodes proposent de simuler le processus naturel de diffusion tandis que d'autres suggèrent d'accélérer le processus de diffusion en appliquant un champ électrique à l'intérieur du montage expérimental. Il reste cependant encore quelques incertitudes quant aux mécanismes qui doivent être pris en compte lors de l'interprétation des résultats expérimentaux de ces deux types d'essais.

Pour permettre une meilleure compréhension du transport ionique et pour simplifier l'approche du problème de l'interprétation des résultats expérimentaux, ce chapitre décrit les principes de base ainsi que les principales relations qui gouvernent la diffusion et le transport ionique accéléré par un champ électrique, communément appelé la migration.

Comme il existe plus d'une façon pour décrire le transport ionique accéléré par un champ électrique, une section du chapitre traitera de la migration des ions chlore en terme de conductivité des solutions, caractéristique pouvant éventuellement permettre de connaître la diffusivité du béton.

3.2 Transport de la matière en milieu saturé

En l'absence de gradient de pression s'exerçant sur le système, le transport de la matière à travers un matériau poreux saturé se fait principalement selon le mécanisme de diffusion. La diffusion est définie comme le mouvement de particules causé par une différence de potentiel chimique entre deux points, les particules se déplaçant pour rétablir l'équilibre chimique dans le milieu.

La diffusion des ions chlore dans un matériau cimentaire peut en général être décrit par des équations déduites des lois de la thermodynamique. À l'aide de ces relations et d'un essai expérimental à partir duquel on mesure le flux de chlorures traversant une éprouvette, on peut caractériser la diffusivité du matériau. La connaissance de la diffusivité permet alors d'étudier le comportement du matériau comme barrière à la pénétration des chlorures.

La première partie de ce chapitre porte donc sur l'étude des principes du transport de la matière dans les milieux saturés, ainsi que sur la revue des principales équations qui décrivent le transport ionique dans le béton et qui permettent d'évaluer la diffusivité d'un matériau.

3.2.1 Diffusion moléculaire

Avant de parler de diffusion, il est essentiel de noter que, comme pour les molécules de gaz, les ions ou les molécules en solution sont en mouvement continu. L'agitation aléatoire des particules va provoquer des collisions entre les particules, collisions qui vont changer leur direction et leur vitesse initiale. Ce phénomène est connu sous le nom de mouvement Brownien, et il est à l'origine de l'explication du transport par diffusion. De même, s'il existe une différence de concentration entre deux points du milieu, ce phénomène engendre un transport global du constituant de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée [BOCKRIS et REDDY, 1977].

Vu la grande complexité de la prise en compte du mouvement de chaque particule, la diffusion est généralement étudiée d'un point de vue macroscopique, c'est-à-dire qu'on décrit plutôt le mouvement des particules par l'évolution de la concentration du constituant en fonction du temps.

Le mécanisme de diffusion peut être défini à partir de notions de thermodynamique. En effet, il a été démontré que l'on peut appliquer les principes de la cinétique des gaz parfaits au cas des particules en solution. Ainsi, d'un point de vue théorique, le mouvement des molécules et des ions dans une solution peut être exprimé en fonction de leur énergie libre. Dans une solution, cette énergie libre (énergie de Gibbs) est équivalente au potentiel chimique (μ_i) [BOCKRIS et REDDY, 1977]:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \mu_{0i} + RT \ln(a_i) \quad (3.1)$$

où μ_{0i} est le potentiel chimique standard de l'espèce « i », c'est-à-dire le potentiel chimique de « i » dans une solution infiniment diluée, R est la constante des gaz parfaits, T , la température (en °K), a_i est l'activité égale à « $\gamma_i c_i$ » où c_i est la concentration de l'espèce « i » en solution et γ_i est le coefficient d'activité de la solution. Pour une solution idéale, soit dans le cas d'une

solution infiniment diluée, le coefficient d'activité de la solution est égal à 1 et l'équation 3.1 devient:

$$\mu_i = \mu_{oi} - RT \ln (c_i) \quad (3.2)$$

Comme on peut le voir le potentiel chimique est directement relié à la concentration de l'espèce diffusante.

D'autre part, s'il existe une différence de concentration de l'espèce « *i* » dans une solution, les molécules se déplacent sous l'effet du gradient de concentration de la région la plus concentrée vers la région la moins concentrée. On peut dire alors que les molécules diffusent sous l'effet d'une force de potentiel chimique qui peut être exprimée comme suit:

$$F_i = -c_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (3.3)$$

En appliquant le second principe de la thermodynamique (où l'énergie de dissipation due au mouvement des particules est toujours positive ou égale à zéro), le flux, J_i de l'espèce moléculaire « *i* » dans une solution idéale peut être exprimée par la relation suivante:

$$J_i = - D_{oi} c_i \text{grad} (\mu_i) \quad (3.4)$$

où D_{oi} est un coefficient de diffusion intrinsèque. En remplaçant 3.2 dans 3.4, on trouve la première relation de Fick de la diffusion en régime stationnaire:

$$J_i = - D_i \text{grad} (c_i) \quad (3.5)$$

où D_i est le coefficient de diffusion et il est constant pour une solution idéale.

3.2.2 Diffusion ionique

Dans une solution électrolytique, l'étude du transport des ions en solution est plus complexe que la diffusion moléculaire. Contrairement aux molécules, les ions sont des particules chargées électriquement, donc, en plus de la résistance due à la viscosité de leur environnement, les ions subissent des forces électrostatiques provenant des interactions entre eux et des interactions entre eux et le solvant. Alors, pour que l'électroneutralité de la solution soit préservée, tous les ions présents dans cette solution s'écoulent dans une direction spécifique, sinon un courant électrique est induit. Les ions en solution n'ont cependant pas tous la même mobilité, ce qui implique que, pour préserver l'électroneutralité, les ions qui se déplacent rapidement sont ralentis par les ions les plus lents et inversement, les ions les plus lents sont accélérés par les ions les plus rapides. Le champ électrique local assurant l'égalité des flux est à la base de la diffusion ionique et porte le nom de potentiel de diffusion électrique [BOCKRIS et REDDY, 1977].

Alors, s'il existe un gradient de concentration dans la solution, le flux de l'espèce ionique est contrôlé par un potentiel électrochimique. Le flux unidirectionnel d'ions à travers une unité de surface de solution s'écrit alors comme suit:

$$J_i = -D_i c_i \left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial x} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} \right) + c_i u_i \frac{\partial \psi'}{\partial x} = -D \frac{\partial c_i}{\partial x} \left(1 + \frac{c}{\gamma_i} \frac{\partial \gamma_i}{\partial c_i} \right) + c_i u_i \frac{\partial \psi'}{\partial x} \quad (3.6)$$

où u_i est la mobilité de l'ion et ψ' est le potentiel électrique local.

Cette expression décrit la diffusion des ions en considérant l'effet du gradient de concentration, l'effet de l'activité de la solution et l'effet du potentiel électrique local [NEWMANN, 1991]. Si on néglige les termes d'activité et de potentiel électrostatique, on retrouve l'équation de Fick:

$$J_i = D \frac{dc_i}{dx} \quad (3.7)$$

Laquelle équation (3.7) est basée sur les hypothèses suivantes:

- la diffusion s'effectue dans un milieu infiniment dilué où l'activité de la solution est égale à 1;
- le potentiel électrostatique est nul, c'est-à-dire qu'on traite les ions comme des particules non-chargées.

Ces hypothèses sont cependant remises en questions dans le cas de la pénétration des chlorures dans le béton, car les ions chlore sont des particules chargées et de plus, la solution interstitielle du béton est loin d'être une solution idéale [CHATTERJI, 1995a]. Ainsi, comme la solution interstitielle du béton n'est pas une solution idéale, l'expression du flux de diffusion doit être exprimée suivant l'équation 3.6. De plus, pour résoudre le système d'équation, on doit prendre en compte le flux de tous les cations, i et anions, j présents dans la solution. Pour compléter le système d'équations, on peut poser, par exemple, les hypothèses d'électroneutralité et de courant nul, ou celle qui décrit le potentiel électrique en fonction de la distribution de charge dans l'espace, soit l'équation de Poisson-Boltzman:

$$\frac{\partial \psi'}{\partial x} = \frac{N_A e_0}{\epsilon_0 \epsilon} \left(\sum z_i c_i + \sum z_j c_j \right) \quad (3.8)$$

où e_0 est la charge élémentaire, ϵ_0 est la constante diélectrique du milieu sous vide, ϵ est la constante diélectrique du milieu et N_A est la constante d'Avogadro. On doit également vérifier que le courant est nul à l'intérieur du système:

$$\sum z_i J_i + \sum z_j J_j = 0 \quad (3.9)$$

où z_{ij} est la valence de l'ion.

La résolution de ce système d'équations étant relativement complexe, aucune solution analytique n'a été développée. Cependant, l'utilisation d'outils informatiques permet de résoudre numériquement le problème.

3.2.3 Mouvement ionique causé par un champ électrique

En plus d'être relativement complexe, la diffusion des ions chlore à travers le béton est un processus très lent. Or, pour pallier le problème de durée, on a souvent recours à des techniques accélérées pour mesurer la diffusivité aux ions chlore d'un matériau cimentaire. Ces méthodes accélérées consistent à appliquer un champ électrique à travers une éprouvette de béton afin d'accélérer le transport des ions dans le matériau. Dans ces conditions, le mouvement aléatoire des ions est influencé par un champ électrique externe, et le transport ionique est défini comme étant la migration.

Alors, lorsqu'un champ électrique est induit à l'intérieur d'un système électrolyte/produits de l'hydratation, la force de migration F_m qui agit sur un ion est égale à la charge de l'ion multipliée par le champ électrique E à un point donné:

$$F_m = q E = z_i e_0 E \quad (3.10)$$

où q est la charge de l'ion. Lorsque le champ électrique est suffisamment grand pour vaincre la résistance du milieu au mouvement des ions, la vitesse de migration des ions v_m est proportionnelle et dans la même direction que la force de migration F_m . Alors, le flux de migration des ions est aussi proportionnel au champ électrique appliqué E .

$$\text{Flux}(J) \propto F_m \propto v_m \propto E \quad (3.11)$$

La vitesse de migration d'une espèce ionique soumise à une force de migration dépend de sa mobilité, laquelle est définie comme la vitesse de migration d'un ion (v_m) sous une unité de force de migration (F_m):

$$u_{abs} = v_m / F_m \quad (3.12)$$

où u_{abs} est la mobilité absolue.

Dans la documentation scientifique, la mobilité des ions n'est pas toujours exprimée sous sa forme absolue. Des chercheurs définissent la mobilité d'un ion par le rapport de la vitesse de migration d'un ion au champ électrique. On l'appelle la mobilité électrochimique conventionnelle, et elle s'exprime ainsi:

$$u_{conv} = \frac{v_m}{E} = \frac{v_m}{F_m} z_i e_0 = u_{abs} z_i e_0 \quad (3.13)$$

À la force de migration exprimée dans l'équation (3.10), créée par un champ électrique extérieur, peut se superposer une force créée par un gradient de concentration, F_d . Le mouvement résultant des ions sera alors fonction de l'effet combiné du champ électrique et de la force chimique.

3.2.4 Relation entre le processus de migration et le coefficient de diffusion

Comme il a été discuté précédemment, le processus de diffusion résulte d'un déplacement aléatoire des ions et le processus de migration résulte de la vitesse acquise par les ions lorsque qu'une force électrique extérieure s'exerce sur eux. En fait, ces deux mécanismes sont intimement liés et Einstein a établi une relation qui lie la mobilité absolue, u_{abs} , laquelle est une caractéristique quantitative de la migration, au coefficient D , qui est une caractéristique quantitative du déplacement aléatoire.

Ainsi, Einstein [BOCKRIS et REDDY, 1977] suppose un pseudo-équilibre entre les processus de diffusion et de migration et déduit les équations suivantes:

si
$$v_m = u_{abs} F_m \quad (3.12')$$

le flux d'ions causé par le champ électrique J_{elec} est égal à:

$$J_{elec} = c v_m \quad (3.14)$$

Et, en introduisant l'expression de la vitesse de migration dans l'expression (3.14), le flux devient:

$$J_{elec} = cv_m = cu_{abs} F_m = cu_{conv} E \quad (3.15)$$

Si la force électrique s'oppose à la force de diffusion et que l'intensité du champ électrostatique s'ajuste de façon à ce que la conduction compense le flux de diffusion, c'est-à-dire :

$$J_D + J_C = 0 \quad (3.16)$$

alors

$$\frac{dc}{dx} = \frac{cu_{abs} F_m}{D} \quad (3.17)$$

Dans ces conditions d'équilibre, la concentration en ions, à n'importe quelle distance x , est donnée par la relation de Boltzmann:

$$c = c^0 e^{-U'/kT} \quad (3.18)$$

où U' est l'énergie potentielle d'un ion dans le champ électrique et c^0 est la concentration de l'ion dans une région où l'énergie potentielle est zéro et k est la constante de Boltzmann.

En différentiant l'équation 3.18 selon l'axe des « x » et à partir des équations précédentes, sachant que k est équivalent à R/N_A ($N_A = e_0/F$, où F est la constante de Faraday), EINSTEIN exprime la relation entre la diffusion et la migration par l'équation suivante:

$$u_{abs,+} = \frac{D_+}{kT} = \frac{D_+ F}{RTe_0}; u_{abs,-} = \frac{D_-}{kT} = \frac{D_- F}{RTe_0}$$

ou

$$u_{conv,+} = \frac{D_+ z_+ e_0}{kT} = \frac{D_+ z_+ F}{RT}; u_{conv,-} = \frac{D_- z_- e_0}{kT} = \frac{D_- z_- F}{RT} \quad (3.19)$$

où D_+ et D_- sont les coefficients de diffusion pour les espèces chargées positivement et négativement.

Alors, lorsqu'un potentiel électrique et un gradient de concentration coexistent, PLANCK définit le flux de chaque espèce ionique, en termes de diffusion et de migration, comme suit:

$$J_i = D_i \frac{\partial c_i^+}{\partial x} + u_{conv,i} c_i^+ E \quad (3.20a)$$

et

$$J_j = -D_j \frac{\partial c_j^-}{\partial x} + u_{conv,j} c_j^- E \quad (3.20b)$$

où c_i^+ est la concentration en ions positifs pour $i = 1$ à n , c_j^- est la concentration en ions négatifs pour $j = 1$ à m , et $u_{conv,i,j}$ est la mobilité ionique conventionnelle de l'ion considéré.

Si on remplace le terme $u_{conv,i,j}$ par la relation d'EINSTEIN, on obtient les équations suivantes:

$$J_i = D_i \frac{\partial c_i^+}{\partial x} - \frac{D_i F z_i c_i^+ E}{RT} \quad (3.21a)$$

$$J_j = -D_j \frac{\partial c_j^-}{\partial x} - \frac{D_j F z_j c_j^- E}{RT} \quad (3.21b)$$

Les équations (3.19a) et (3.19b) sont aussi connues sous le nom de relations de Nernst-Planck. L'équation de Nernst-Planck peut également être écrite sous une forme plus générale, si on tient compte de l'effet de l'activité de la solution en plus des forces chimique et électrique:

$$J = -D \left(\text{grad}(c_i) + c_i \text{grad}(\ln \gamma_i) + \frac{zF}{RT} c_i \text{grad}(\psi) \right) \quad (3.22)$$

Soulignons que cette dernière équation est en fait l'équation 3.6 présentée plus haut dans ce chapitre. Les termes u_i et ψ' de l'équation 3.6 ont été remplacés respectivement par la relation

de Einstein et par le potentiel électrique externe, ψ . L'équation de Nernst-Planck est donc une relation qui décrit aussi bien le transport ionique par diffusion que par migration.

Enfin, les termes de potentiel chimique et de potentiel électrique, qui décrivent aussi bien la diffusion que la migration dans un milieu ionique, ont été définis dans les paragraphes précédents. Il existe également le terme de l'activité des solutions qui n'a pas encore été très bien défini, et qui occasionne des écarts entre les lois de diffusion écrites pour les solutions réelles et les solutions idéales infiniment diluées. La prochaine section propose donc de décrire brièvement l'activité chimique de la solution, ainsi que quelques modèles développés dans le but de décrire ce phénomène. On présente également quelques corrections supplémentaires pour tenir compte de l'activité des solutions ioniques dans le cas où un potentiel électrique externe agit sur les particules du système.

3.2.5 Activité des solutions

L'activité chimique de la solution peut être décrite par deux types d'interactions; les interactions entre les ions et les interactions entre les ions et le solvant [REARDON, 1994].

1) Interaction ion/ion

Dans une solution électrolytique, chaque ion se trouve au centre d'un nuage ionique de charge opposée possédant une symétrie sphérique. Le rayon de la sphère sera fonction de la température, de la valence des ions, de la dilution et de la constante diélectrique du solvant. En présence de différence de potentiel locale, l'ion central va se déplacer dans le sens du champ tandis que le nuage ionique va migrer dans le sens opposé. L'atmosphère ionique va donc tendre à se déformer devant l'ion central. Cette perturbation produira alors un effet de freinage appelé « **effet de relaxation** » illustré sur la figure 3.1.

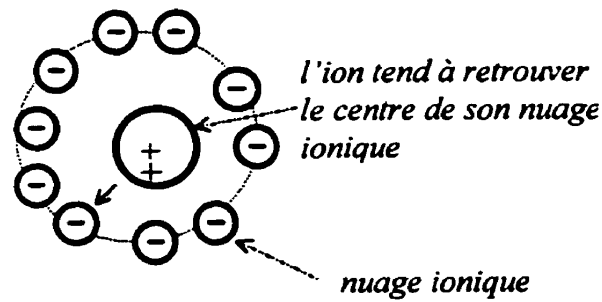


Figure 3.1 - Schéma de l'effet de relaxation dans une solution ionique
(d'après BOCKRIS et REDDY, 1977)

2) Interaction ion/solvant

La vitesse des ions sera aussi perturbée par les forces de frottement causées par les amas de molécules de solvant fixées sur le nuage ionique des ions. Ces interactions entre les ions et le solvant sont appelées « effet d'électrophorèse » [BOCKRIS et REDDY, 1977, ROBINSON et STOKES, 1960 et MARCHAND et coll., 1996]. La figure 3.2 illustre l'effort que subit l'ensemble ion/nuage ionique lorsqu'il existe un gradient de potentiel électrique dans le système.

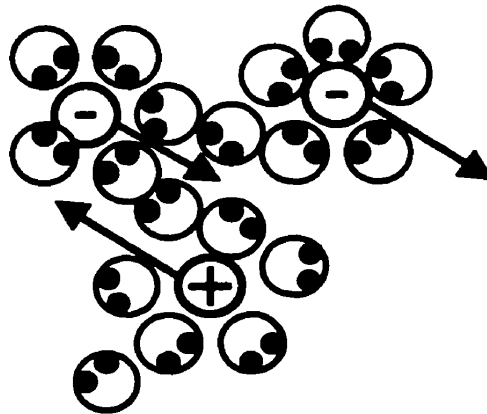


Figure 3.2 - L'effet d'électrophorèse créé par le nuage ionique
(tiré de MARCHAND et coll., 1996)

L'ensemble de ces interactions est pris en compte sous la forme d'un coefficient d'activité. Au cours des dernières décennies, plusieurs modèles semi-empiriques ont été développés pour prédire l'évolution de l'activité chimique d'une espèce ionique en solution. Certains de ces modèles sont décrits dans les paragraphes suivants.

• *Modèle de Debye-Hückel*

Debye et Hückel ont été les premiers à proposer une équation semi-empirique décrivant l'activité ionique des solutions. Le principe de leur théorie est d'assimiler la variation du potentiel chimique entre deux états, état idéal et état réel, au travail qui permet de passer de l'état idéal, sans interactions, à l'état réel, où l'on rencontre des interactions entre les ions et les ions et le solvant [TRUC, 1997]. L'expression finale de la relation de Debye-Hückel est la suivante:

$$\log \gamma_i = \frac{A|z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (3.23)$$

$$\text{où} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

$$A = \frac{N_a (z_i e_0)^2}{8\pi \epsilon_0 RT}; \quad (3.24)$$

$$B = \left(\frac{8\pi N_a e_0^2}{500 \epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2}$$

où a est le diamètre ionique moyen (entre 3 et 9 Angströms suivant les ions considérés) et I est la force ionique.

Cette expression permet de calculer l'activité d'électrolytes simples. Elle est très pertinente, mais ses applications sont restreintes car elle ne s'applique qu'à des solutions de très faible concentration. Pitzer a, de son côté, proposé une équation empirique qui décrit mieux le comportement des électrolytes. Notons que son modèle repose sur la loi et les hypothèses de Debye-Hückel. Il a cependant ajouté des termes supplémentaires pour tenir compte des forces à courte distance entre deux ou trois ions donnés [ZEMAITIS, 1994].

• **Modèle de PITZER**

Selon Pitzer, l'expression du coefficient d'activité peut être décrite en fonction de l'enthalpie libre d'une solution [PITZER, 1973 et 1979]:

$$\ln \gamma_i = \frac{1}{RT} \frac{\partial G}{\partial n} \quad (3.25)$$

À partir de cette considération, Pitzer a développé une équation semi-empirique:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{cA} = & |z_+ z_-| f^r + \frac{2v_+}{v} \sum_a m_a \left[B_{Ca} + \left(\sum m z \right) C_{Ca} + \frac{v_-}{v_+} \theta_{Aa} \right] \\ & + \frac{2v_-}{v} \sum_c m_c \left[B_{cA} + \left(\sum m z \right) C_{cA} + \frac{v_+}{v_-} \theta_{Cc} \right] \\ & + \sum_c \sum_a m_c m_a \left[|z_+ z_-| B'_{ca} + \frac{1}{v} (2v_+ z_+ C_{ca} + v_+ \psi_{Cca} + v_- \psi_{caa}) \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left[\frac{v_-}{v} \psi_{cc'A} + |z_+ z_-| \theta'_{cc'} \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left[\frac{v_+}{v} \psi_{Caa'} + |z_+ z_-| \theta'_{aa'} \right] \end{aligned} \quad (3.26)$$

où m_i est la molalité du constituant, f^r est un terme qui tient compte des interactions à longue distance proposé par Debye-Hückel:

$$f^r = -A_\phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I}) \right] \quad (3.27)$$

où A_ϕ est un terme empirique et $b = 1,2$. B_{ij} , B'_{ij} sont des termes qui tiennent compte des interactions à courte distance entre deux ions de charge différente:

$$\begin{aligned}
 B_{ij} &= \beta_0 + \frac{2\beta_1}{\alpha^2 I} \left\{ 1 - (1 + \alpha\sqrt{I}) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right\} \\
 B_{ij} &= \frac{2\beta_1}{\alpha^2 I^2} \left\{ -1 + \left(1 + \alpha\sqrt{I} + \frac{1}{2} \alpha^2 I \right) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right\}
 \end{aligned}
 \tag{3.28}$$

où $\alpha = 2$ (sauf pour les électrolytes 2:2, où les équations sont légèrement différentes et où un β_1 et β_2 sont des termes empiriques. C_{ij} est un terme qui tient compte des interactions à courte distance entre trois ions de charges différentes:

$$C_{ij} = \frac{C_{ij}^\phi}{2\sqrt{z_+ z_-}}
 \tag{3.29}$$

où C_{ij}^ϕ est un terme empirique. Les termes θ_{ij} , θ'_{ij} et ψ_{ijk} tiennent compte des interactions à courte distance entre deux ions identiques, ou entre deux ions identiques et un ion de charge différente. On ne les décrit pas ici car ils n'influencent que très peu les résultats.

C et A sont des indices qui représentent le cation et l'anion du sel contenu dans la solution et dont on veut calculer le coefficient d'activité moyen. Les lettres minuscules (c , a , c' et a') représentent l'ensemble des anions et des cations présents dans la solution et dont il faut tenir compte dans les calculs.

Comme on le voit, l'activité des solutions est un phénomène très complexe dont la prise en compte dans les équations de transport est très lourde. Certains chercheurs ont toutefois proposé des démarches simplifiées qui tiennent compte des propriétés ioniques de la solution dans le mécanisme de diffusion. Quelques un de ces modèles sont présentés dans les paragraphes suivants.

- *Théorie du nuage ionique*

La démarche de la théorie du nuage ionique consiste à définir l'activité « $c_i \gamma_i$ » pour une solution plus concentrée: la théorie définit la solution électrolytique comme un milieu où les ions sont entourés d'une atmosphère ionique de charge contraire à l'ion central. Cette théorie

attribue une partie des variations du potentiel chimique aux interactions ion/ion dans la solution et propose l'équation suivante pour le coefficient d'activité γ_i [ZHANG et GJORV, 1995]:

$$\ln \gamma_i = -\frac{N_a (z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 RT\epsilon} \left(\frac{\kappa}{1+a\kappa} \right) = -A \frac{1}{\epsilon} \cdot \frac{\kappa}{1+a\kappa}$$

où

$$A = \frac{N_a (z_i e_0)^2}{8\pi\epsilon_0 RT}; \kappa = \left(\frac{8\pi N_a e_0^2}{500\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2} I^{1/2} = BI^{1/2} \quad (3.30)$$

$$B = \left(\frac{8\pi N_a e_0^2}{500\epsilon_0 \epsilon kT} \right)^{1/2}; I = 0,5 \sum z_i^2 c_i$$

où κ^{-1} est la longueur de Debye (épaisseur du nuage ionique).

La longueur de Debye est fonction de plusieurs paramètres tels que le type de solution, la concentration de la solution et la valence de l'ion. La figure 3.3 montre la relation entre la longueur de Debye et la concentration de l'électrolyte. On peut également y constater l'influence du type d'électrolyte sur le nuage ionique; pour l'électrolyte de type 1:1, la valence de l'anion et du cation associé est 1, tandis que pour le type 1:2, la valence de l'anion est différente de la valence du cation, comme c'est le cas pour le CaCl_2 , où la valence du calcium est de 2 et celle du chlore est de 1.

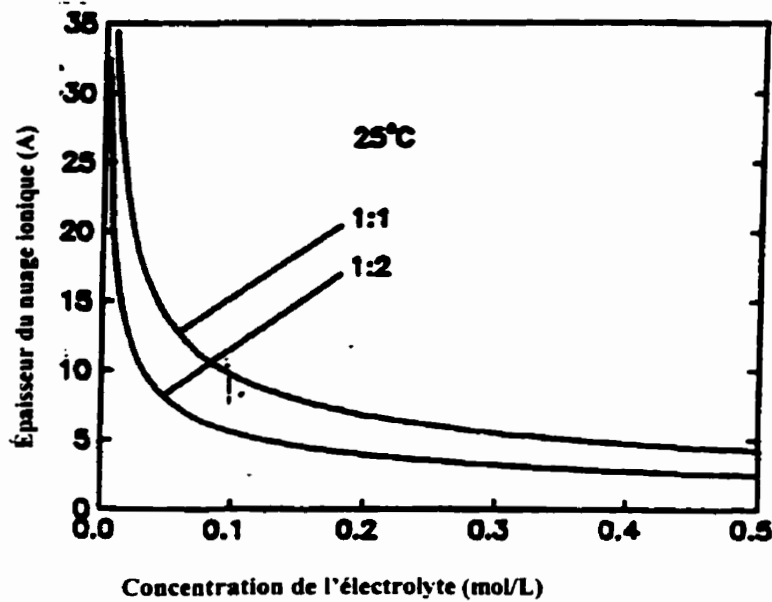


Figure 3.3 - Variation de la longueur de Debye en fonction de la concentration (1:1 électrolyte de valence $z_+ = z_-$; 1:2 électrolyte de valence $z_+ = 2z_-$) d'après ZHANG et GJORV, (1995)

La constante diélectrique du milieu, ϵ , est aussi fonction de la concentration de la solution. Pour certaines solutions aqueuses, comme le NaCl, il existe une relation approximativement linéaire pour les faibles concentrations:

$$\epsilon = \epsilon_s - \beta c \quad (3.31)$$

où ϵ_s est la constante diélectrique du solvant pur; β est un paramètre empirique et c est la concentration. L'équation 3.28 montre que le coefficient d'activité d'une espèce ionique dépend de plusieurs paramètres, comme par exemple, κ et ϵ , lesquels traduisent l'effet des interactions ioniques dans le système. L'utilisation de ce modèle permet ainsi une évaluation quantitative des interactions ioniques dans les solutions électrolytiques. Cette théorie est intéressante dans la mesure où elle tient compte de l'effet de la concentration dans le calcul de la longueur de Debye. Par contre, elle ne tient pas compte de l'effet d'électrophorèse.

- *Relation de Davies modifiée*

Récemment, Samson et coll., (1999) ont proposé un terme d'activité qui tient compte de solutions de concentration supérieure à 500 mmol/L. L'équation est basée sur la loi de Davies [ADAMSON, 1976], modifiée pour de plus fortes concentrations. L'équation est la suivante:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{-Az_i\sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + \frac{(-4,5E - 5I + 0,2)Az_i^2 I}{\sqrt{1000}} \quad (3.32)$$

où ils posent arbitrairement $a = 3 \Delta$ pour les ions Na^+ et OH^- , $a = 3,3 \Delta$ pour le K^+ et $a = 1,8 \Delta$ pour les ions Cl^- .

Malgré la précision relative du coefficient a , les résultats sont très proches de ceux calculés avec le modèle de Pitzer. L'équation de Davies modifiée devient donc très intéressante pour sa simplicité, et sa facilité d'implantation dans un modèle numérique.

3.2.6 Corrections de la vitesse de migration pour tenir compte des effets de l'activité

- *L'effet de relaxation*

En général, lorsque le mouvement des ions est influencé par des forces externes, la distribution symétrique de l'atmosphère ionique est perturbée et provoque une diminution de la vitesse des ions. Par exemple, en présence d'un champ électrique, l'ion central se déplace vers l'électrode de signe opposé tandis que le nuage ionique migre dans le sens contraire ; il y a alors réarrangement de l'atmosphère ionique par les efforts de restauration (effet de relaxation), avec la conséquence que la vitesse ionique est modifiée. Des chercheurs ont proposé de prendre en compte cet effet dans les équations qui décrivent la vitesse de migration des ions; les premiers travaux sur l'effet de relaxation ont été conduits par DEBYE et HÜCKEL [TRUC, 1997]. ONSAGER [ROBINSON et STOKES, 1960] a proposé une équation plus réaliste décrivant la vitesse de l'ion:

$$v_j = v_j^0 \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (3.33)$$

où v_j^0 est la vitesse de l'ion dans une solution infiniment diluée, ΔE est le champ électrique de relaxation, E est le champ électrique externe, et

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{3\epsilon k T} \cdot \frac{q' \kappa}{1 + \sqrt{q'}}$$

où

$$q' = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \cdot \frac{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}{|z_1| \lambda_2^0 + |z_2| \lambda_1^0} \quad (3.34)$$

alors

$$v_j = v_j^0 \left(1 + \frac{z_1 z_2 e_0^2}{3\epsilon k T} \cdot \frac{q' \kappa}{1 + \sqrt{q'}} \right)$$

L'expression de Onsager de la vitesse de l'ion est donc corrigée pour tenir compte de l'effet de relaxation. Il définit cependant la valeur du potentiel en supposant qu'il est en milieu infiniment dilué. En 1952, FALKENHAGEN [ROBINSON et STOKES, 1960] a revu l'équation de Onsager et a proposé la distribution de Eigen-Wicke à la place de la distribution de Boltzmann. Plus récemment, Falkenhagen a introduit d'autres conditions aux limites à son équation et a proposé l'équation suivante pour évaluer l'effet de relaxation:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{e_0^2}{3\epsilon k T} \cdot \frac{q'}{1 + \sqrt{q'}} \cdot \frac{\kappa}{(1 + \kappa a) \left[1 + \kappa a \sqrt{q'} + \frac{\kappa^2 a^2}{6} \right]} \quad (3.35)$$

pour un électrolyte 1:1, avec $q' = 0.5$.

Il existe d'autres relations qui décrivent ce phénomène. En effet, la vitesse de freinage due à l'effet de relaxation peut être évaluée selon la loi de Coulomb, ou la loi de Henry, selon les relations suivantes:

La loi de Coulomb :

$$v_{RELAX} = \frac{u_0 \cdot e_0^2 \cdot \omega}{12 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot k \cdot T \cdot \kappa^{-1}} \cdot E \quad (3.36)$$

où u_0 est la mobilité de l'ion, κ^{-1} est la longueur de Debye et E (ψ/L) est le champ électrique externe.

La loi d'Henry:

$$v_{HENRY} = \frac{2 \cdot \epsilon \cdot \zeta \cdot f}{3 \cdot \eta} \cdot E \quad (3.37)$$

où η est la viscosité de l'eau, f est le coefficient de forme et ζ est le potentiel zêta de la particule.

• *L'effet d'électrophorèse*

Les ions se déplacent dans un milieu visqueux où ils traînent autour d'eux des molécules de solution. La vitesse des ions, sous l'effet d'un champ électrique, est également perturbée par les forces de frottement créées par les interactions entre les ions et le solvant (effet d'électrophorèse). La figure 3.2 illustre aussi l'effort que subit l'ensemble ion-nuage ionique lorsqu'un champ électrique est appliqué dans le système.

Il existe, là aussi, des relations qui traduisent le phénomène décrit ci-dessus. La loi de Stokes permet, entre autres, de calculer la vitesse de freinage, $V_{electro}$ due à l'effet d'électrophorèse, à partir d'une relation qui prend en compte la taille des particules et la viscosité de la solution.

Loi de Stokes:

$$v_{electro} = \frac{z_i \cdot e_0}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i} \cdot E \quad (3.38)$$

où r_i est le rayon atomique. Si on remplace le rayon atomique par la longueur de Debye on a l'équation suivante:

$$v_{electro} = \frac{z_i \cdot e_0}{6\pi \cdot \eta \cdot \kappa^{-1}} \cdot E \quad (3.39)$$

L'utilisation de la longueur de Debye comme rayon du nuage ionique pourra permettre de comprendre l'importance de la concentration sur l'effet d'électrophorèse. En effet, la longueur de Debye permet d'avoir une idée de l'espacement des ions en solution et donc de l'atmosphère ionique. On remarque également que la vitesse de freinage due à l'effet électrophorétique est inversement proportionnelle à la viscosité de la solution ainsi qu'au rayon de l'atmosphère ionique de la particule, est proportionnelle à la charge de la particule ainsi qu'au champ électrique appliqué.

Cette loi est malheureusement très contestée lorsqu'elle est appliquée à l'échelle nanoscopique.

3.2.7 Conclusion

La description du transport ionique à l'intérieur d'un matériau cimentaire saturé peut être faite à partir du système d'équation de Nernst-Planck/Boltzman-Poisson, c'est-à-dire à partir de l'équation 3.20 écrite pour chacun des ions présents dans la solution et de l'équation 3.8. La résolution de ce système d'équations peut cependant être assez difficile, étant donné qu'il existe plusieurs espèces en solution. Plusieurs solutions analytiques ont été développées pour des cas simples. Toutefois, la plupart des cas pratiques requièrent l'application de méthodes numériques.

La prise en compte des effets de la solution ionique rend le traitement du système d'équation encore plus complexe, mais, là encore, l'utilisation d'outils informatiques permet de résoudre les équations les plus complexes. On rencontre effectivement de plus en plus de travaux de recherche sur l'élaboration de programmes informatiques [SAMSON, 1999, GARBOCZI et BENTZ, 1992] ayant pour objectif de décrire de façon précise le transport ionique à l'intérieur d'un matériau cimentaire.

Soulignons, ici, qu'il existe d'autres façons de traiter du transport ionique sous l'action d'un champ électrique. La prochaine section présente une de ces approches.

3.3 Migration des ions en terme de conductivité

Les techniques accélérées appliquées à la mesure de la diffusivité aux ions chlore d'un matériau cimentaire sont de plus en plus utilisées de nos jours. La plupart de ces méthodes proposent de mesurer le flux de chlorures à travers une éprouvette de béton et de calculer la diffusivité à partir du flux de chlorures et des relations présentées à la section précédente. Il existe cependant d'autres façons de calculer la diffusivité d'un matériau cimentaire; par exemple, ANDRADE, (1993) propose de calculer la diffusivité à partir de valeurs de courant électrique et de relations décrivant la migration en termes de conductivité. D'autres chercheurs [STREITCHER et ALEXANDER, 1994 et 1995] vont plutôt calculer la diffusivité à partir des mêmes relations mais avec des mesures de conductivité.

Pour simplifier l'approche de l'interprétation du transport ionique sous champ électrique en termes de conductivité, la prochaine section présente quelques relations théoriques décrivant la migration des ions selon des notions établies dans le domaine de l'électrochimie.

3.3.1 Transport ionique sous l'effet d'un champ électrique

Afin de mieux comprendre les relations de diffusivité en terme de conductivité, il paraît important d'introduire ici quelques notions de base portant sur l'application d'une différence de potentiel à l'intérieur d'une solution ionique à l'aide d'équations utilisées dans le domaine de l'électrochimie [BOCKRIS et REDDY, 1977].

- *Notions de champ électrique et de courant électrique*

Lorsqu'on applique une différence de potentiel dans un électrolyte, on crée un champ électrique, E , grâce auquel les ions se déplacent sous l'action d'une force électrique.

On peut établir un parallèle avec le travail mécanique, qui est la différence de potentiel gravitationnel entre deux positions, soit le travail effectué pour déplacer une charge d'une position initiale à une position finale, le potentiel électrostatique est le travail effectué pour déplacer une unité de charge d'une position initiale " x " à une position finale " $x+dx$ ". En fait, le travail électrostatique est le produit du champ électrique (ou de la force par unité de charge) et de la distance, dx , parcourue par la charge:

$$d\psi = -Edx \quad (3.40)$$

où le signe négatif signifie que la force agit sur une charge positive dans la direction opposée à la direction du gradient de potentiel électrique.

De façon plus spécifique, ce qui constitue le champ électrique, c'est le transport de charges. Le champ électrique constitue le pont entre la partie de courant transporté par les électrons de l'électrode, I_e , et la partie de courant transporté par les ions présents dans l'électrolyte, I_i , du circuit. Lorsqu'un courant permanent est établi dans le circuit, il y a continuité dans le courant à l'interface électrode/électrolyte:

$$I_e = I_i \quad (3.41)$$

Si on multiplie les deux côtés de l'équation précédente par le temps, on obtient:

$$I_e t = I_i t \quad (3.42)$$

qui est la quantité d'électricité transportée, ce qui implique que la quantité d'électricité transportée par les électrons est égale à la quantité d'électricité transportée par les ions:

$$Q_e = Q_i \quad (3.43)$$

- *La Relation entre le champ électrique et la densité de courant*

S'il existe un champ électrique à l'intérieur d'un milieu quelconque, le flux permanent d'ions est considéré comme proportionnel à ce champ:

$$J = BE \quad (3.44)$$

où B est une constante de proportionnalité et J est le nombre de moles d'ions traversant une unité de surface par seconde. On obtient la définition de la densité de courant, i , en reliant le flux à la valence des ions et à la constante de Faraday, F :

$$i = JzF = zBEF \quad (3.45)$$

où zBF est égal à la conductivité spécifique, σ . La relation entre la densité de courant et le champ électrique devient donc la suivante:

$$E = (1/\sigma) i \quad (3.46)$$

où $E = \Delta\psi / L$ (L est la distance entre les 2 électrodes). De plus, le courant total, I_t , est égal à la surface des électrodes A_e multipliée par la densité de courant:

$$I_t = A_e i \quad (3.47)$$

En substituant certaines relations entre elles, on peut écrire:

$$\Delta\psi = L I_t / \sigma A_e \quad (3.48)$$

De plus, selon la loi d'Ohm, les constantes σ , L et A_e déterminent la résistance, R_O , de la solution:

$$R_O = L / \sigma A_e \quad (3.49)$$

donc

$$\Delta\psi = R_O I_t \quad (3.50)$$

Ainsi, un conducteur électrolytique qui obéit à la loi d'Ohm sous des conditions permanentes peut être représenté par une résistance dans un circuit électrique. En réarrangeant l'équation (3.47), on observe que la conductivité spécifique dans une cellule électrolytique augmente avec la longueur du conducteur, L , et diminue avec la surface des électrodes, A_e :

$$\sigma = \frac{1}{R_o} \frac{L}{A_e} \quad (3.49')$$

- *Conductivité molaire et conductivité équivalente*

Dans le cas d'un conducteur métallique, la conductivité spécifique est une définition macroscopique complète du conducteur. Dans le cas de conducteur électrolytique, on demande une caractérisation plus complète de la conductivité de la solution, car ce n'est pas uniquement la concentration de charges qui varie mais aussi la charge de l'ion transporté. Ce qui signifie que même si deux conducteurs électrolytiques ont la même géométrie, ils n'ont pas nécessairement la même conductivité spécifique.

Alors, la conductivité spécifique de deux solutions peut être comparée uniquement si on les exprime en terme de conductivité molaire:

$$\wedge_m = \frac{\sigma}{c} \quad (3.51)$$

où c est la concentration de l'électrolyte, par exemple du NaCl, en mole par litre.

La conductivité molaire de deux solutions ne peut cependant être comparée que si la charge des ions en solution est équivalente, ce qui veut dire qu'on ne peut comparer une solution de BaSO₄ où les ions sont doublement chargés avec une solution de NaCl, où les ions sont simplement chargés.

Dans ce dernier cas il faut comparer la conductivité des ions de charges différentes avec la conductivité molaire équivalente d'une solution:

$$\hat{\Lambda} = \frac{\sigma}{cZ} = \frac{\hat{\Lambda}_m}{z} \quad (3.52)$$

- *La densité de courant associée au mouvement des ions en solution en termes de vitesse de migration*

La densité de courant causé par un flux d'ions est donnée par l'équation suivante:

$$i = zFcv_m \quad (3.53a)$$

et, pour une espèce ionique quelconque:

$$i_j = z_j F c_j v_{mj} \quad (3.53b)$$

La densité de courant totale due à la contribution de tous les ions est:

$$i = \sum i_j = \sum z_j F c_j v_{mj} \quad (3.53c)$$

- *Les conductivités spécifique et équivalente en termes de mobilité ionique*

Si la vitesse de migration est remplacée par la mobilité ionique dans l'équation (3.53), on obtient:

$$i = \sum z_j F c_j (u_{conv})_j E \quad (3.54)$$

d'où l'on peut exprimer la conductivité spécifique de l'électrolyte de la façon suivante:

$$\sigma = i/E = \sum z_j F c_j (u_{conv})_j \quad (3.55)$$

Dans le cas d'un électrolyte où la valence des ions en solution est dans un rapport $z_+ : z_-$ (i.e. que la valence des cations en solution est semblable à la valence des anions en solution, soit $z_+ = z_- = z$, $c_- = c_+ = c$), l'équation peut s'écrire ainsi:

$$\sigma = zFc (u_{conv,+} + u_{conv,-}) \quad (3.56)$$

La conductivité équivalente prend alors la forme suivante:

$$\Lambda = F (u_{conv,+} + u_{conv,-}) \quad (3.57)$$

L'équation précédente révèle que la conductivité équivalente est une constante indépendante de la concentration seulement si la mobilité électrique ne varie pas avec la concentration. Or les interactions entre les ions dépendent de la concentration, avec le résultat qu'il est impossible d'obtenir une mobilité électrique constante pour chaque ion présent en solution. Donc la conductivité équivalente est toujours fonction de la concentration.

- *Le nombre de transport*

Comme il a déjà été mentionné, la densité de courant d'une espèce ionique est reliée à la mobilité selon l'équation (3.54). Si l'on considère un champ électrique unitaire ($E=1$) dans une solution électrolytique contenant un électrolyte de valence $z:z$, mais dont les ions en solution ont une mobilité conventionnelle différente $(u_{conv})_- \neq (u_{conv})_+$, alors:

$$i_+ \neq i_- \quad (3.58)$$

Ceci permet de conclure que, pour un même champ électrique, chaque espèce ionique se déplace selon sa mobilité. Ainsi, certains ions migrent plus rapidement que d'autres. La mobilité ionique sous-entend également que la contribution au transport du courant est différente pour chaque espèce d'ions.

Pour quantifier l'importance relative de chaque ion dans une solution électrolytique, on définit la contribution de chaque espèce ionique au transport de courant à l'intérieur d'un système par le "nombre de transport", t_i . Ainsi, le nombre de transport est la fraction du courant total transporté par une espèce ionique quelconque:

$$t_i = \frac{i_i}{i_T} = \frac{i_i}{\sum i_i} = \frac{z_i F c_i u_i E}{\sum z_i F c_i u_i E} = \frac{z_i c_i u_i}{\sum z_i c_i u_i} \quad (3.59)$$

Il est donc possible d'établir, par exemple, la portion de courant transporté par les chlorures en mesurant le « nombre de transport » du chlore, t_{Cl^-} .

3.3.2 Relation entre le processus de migration et le coefficient de diffusion

Si Einstein suppose un pseudo-équilibre entre les processus de diffusion et de migration, et si:

$$v_m = u_{abs} F_m = u_{conv} E \quad (3.12')$$

et si la densité de courant est donnée par:

$$i = zFcv_m \quad (3.53')$$

le flux d'ions causé par le champ électrique, J_{elec} , est égal à:

$$J_{elec} = cv_m = i/zF \quad (3.60)$$

Si on veut déterminer le flux d'une espèce en particulier, on calcule le nombre de transport de cette espèce afin de connaître la proportion de courant qu'il transporte. L'équation devient alors la suivante:

$$J_i = it_i / zF \quad (3.61)$$

Et, en introduisant l'expression de la vitesse de migration dans l'expression (3.60), le flux devient:

$$J_{elec} = cu_{conv}E \quad (3.62)$$

Considérant le flux d'une espèce ionique, la mobilité ionique peut s'écrire de la façon suivante:

$$u_{conv, i} = it_i / z_i F c_i E \quad (3.63)$$

À partir de la relation d'Einstein (équ. 3.19), la diffusion peut être reliée à la migration par l'équation suivante:

$$D_i = u_{conv} \frac{RT}{Fz_i} = \frac{it_i RT}{F^2 z_i^2 c_i E} \quad (3.64)$$

Il est également possible de relier le transport par diffusion au transport par migration en terme de conductivité des solutions à partir de la relation d'Einstein: partons d'abord de l'équation de base qui relie la conductivité équivalente d'un électrolyte à la mobilité conventionnelle d'un ion, c'est-à-dire, la vitesse de mouvement sous un gradient de potentiel:

$$\Lambda = F (u_{conv,+} + u_{conv,-}) \quad (3.57)$$

et avec la relation de Einstein:

$$D = u_{conv} \frac{RT}{Fz_i} \quad (3.19)$$

l'équation devient la suivante:

$$\Lambda = \frac{z F^2}{RT} (D_+ + D_-) \quad (3.65)$$

Ces dernières relations (équ. 3.64 et 3.65), aussi appelées les équations de Nernst-Einstein, décrivent globalement les phénomènes électrochimiques que l'on retrouve à l'intérieur d'une solution ionique et elles permettent de calculer le coefficient de diffusion à partir de la valeur du courant induit par la différence de potentiel appliqué dans le système de diffusion. Ces relations permettent également de calculer le coefficient de diffusion à partir de valeurs de conductivité des solutions. Cette approche semble relativement intéressante puisqu'elle permet de simplifier la démarche expérimentale. Il en sera discuté plus en détail aux chapitres 9 et 15. Soulignons cependant que l'activité de la solution γ est négligée, ce qui impose certaines limites à ces équations, et oblige à prendre en compte les mécanismes discutés plus tôt dans ce travail, c'est-à-dire les effets d'électrophorèse et de relaxation. Nous proposons donc

d'identifier les limites de la théorie de la conductivité, et de résumer brièvement les paramètres qui peuvent influencer la conductivité.

3.4 Limites concernant la conductivité

Comme il a été vu à la section 3.2, en l'absence de champ électrique ou de gradient de concentration dans la solution, le mouvement des particules est aléatoire et il n'y a pas de direction préférentielle au mouvement des particules. Par contre, la présence d'un champ électrique, ou d'un gradient de concentration, a pour effet de donner aux ions soumis au mouvement Brownien une direction particulière. Cependant, les contraintes imposées par ces deux paramètres n'influence que légèrement le mouvement aléatoire des ions [ROBINSON et STOKES, 1960]. Le parcours d'un ion sous l'effet d'un champ électrique d'intensité normale est alors extrêmement irrégulier. Néanmoins, on procède à une simplification importante en considérant que les ions se déplacent dans la direction du champ électrique. Cette approche a beaucoup de succès car les données expérimentales disponibles sur la conductivité des solutions électrolytiques sont nombreuses et assez précises au moins pour les solutions de faible concentration.

Selon les observations de Kohlrausch [ROBINSON et STOKES, 1960], la conductivité équivalente d'un électrolyte de faible concentration est exprimée par une fonction linéaire décroissante de la racine carrée de la concentration, pour des concentrations allant jusqu'à 0,01N:

$$\Lambda = \Lambda^0 - Ac^{0.5} \quad (3.66)$$

Ainsi, la théorie de la conduction électrolytique doit être en mesure de prédire Λ^0 à partir des dimensions ioniques de la charge, et des autres propriétés des ions et des molécules présents dans le solvant. La théorie doit également nous permettre de prédire la valeur de la constante A de l'équation précédente, et, enfin, de prendre en compte quantitativement les déviations de l'équation précédente pour de fortes concentrations ($c > 0,01N$). De ces trois conditions, la

première est loin d'être solutionnée, la seconde est résolue et la troisième a récemment été améliorée [ROBINSON et STOKES, 1960].

3.4.1 Les valeurs limites des conductivités équivalentes

Dans le cas d'une solution de concentration infiniment diluée de conductivité Λ^0 , le mouvement d'un ion n'est limité que par les interactions avec les molécules de solvant de la solution tant qu'aucun autre ion ne se trouve à une distance finie de cet ion. Dans ce cas là, la loi de Kohlrausch de la « migration indépendante » des ions est presque exacte et chaque espèce d'ion contribue à une quantité définie de la conductivité équivalente totale de la solution. Ainsi, la conductivité d'une solution contenant 2 types d'ions, est:

$$\Lambda^0 = \lambda_i^0 + \lambda_j^0 \quad (3.67)$$

et les valeurs de conductivité ionique de référence, λ_i^0 et λ_j^0 peuvent être déterminées en mesurant le nombre de transport des espèces i et j :

$$\begin{aligned} \lambda_i^0 &= t_i^0 \Lambda^0 \\ \lambda_j^0 &= t_j^0 \Lambda^0 \end{aligned} \quad (3.68)$$

Le tableau suivant présente quelques valeurs de conductivité qui confirment la précision de la loi de Kohlrausch de la « migration indépendante » des ions pour des solutions de chlorure de potassium et de chlorure de sodium [ROBINSON et STOKES, (1960)].

Tableau 3.1 - Valeurs obtenues par la loi de Kohlrausch pour la migration des ions dans un milieu infiniment dilué et pour différentes températures (tiré de ROBINSON et STOKES, 1960)

<u>Temp. (°C)</u>	<u>15°</u>	<u>25°</u>	<u>35°</u>	<u>45°</u>
$\Lambda^0 \text{KCl}$	121,07	149,85	180,42	212,41
$t_{\text{Cl}^-}^0(\text{KCl})$	0,5072	0,5095	0,5111	0,5128
$\lambda_{\text{Cl}^-}^0(\text{KCl})$	61,41	76,35	92,21	108,92
$\Lambda^0 \text{NaCl}$	101,18	126,45	153,75	182,65
$t_{\text{Cl}^-}^0(\text{NaCl})$	0,6071	0,6038	0,5998	0,5961
$\lambda_{\text{Cl}^-}^0(\text{NaCl})$	61,43	76,35	92,22	108,88

$\Lambda^0 \text{KCl} (\text{cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{equiv.}^{-1})$

Le tableau 3.1 illustre bien la validité de la loi de Kohlrausch, si on considère que les valeurs de $\lambda_{\text{Cl}^-}^0$ pour les 2 types de sel sont équivalentes à 0,04% près.

Les valeurs de conductivité ionique pour différents ions dans l'eau à 25°C sont données à l'annexe A [ROBINSON et STOKES, 1954]. Ces valeurs sont généralement obtenues à partir de la conductivité de la solution et de la relation de Kohlrausch.

3.4.2 Interprétation des limites de la conductivité ionique équivalente

Si on se réfère à l'annexe A, la mobilité maximum d'un ion monovalent dans l'eau à 25°C est environ de 75 unités de conductivité équivalente; la mobilité des ions K^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- est à peu près la même, même si la dimension, ou plus précisément le rayon cristallographique de ces ions se trouve dans un intervalle de grandeur assez étendu. Ce phénomène s'explique par le fait que l'ion de plus petite dimension s'hydrate¹ de façon permanente pour se trouver finalement plus large et avec une mobilité réduite, comme pour l'ion sodium et lithium. Par contre, si le rayon ionique est plus grand, la surface de l'ion ne s'hydrate pas nécessairement totalement.

¹ Hydratation : le phénomène par lequel les molécules d'eau se fixent sur le nuage ionique des ions en solution

3.4.3 Variation de la conductivité ionique en fonction de la température

Les valeurs de conductivité des ions données à l'annexe A sont relatives à des solutions à 25°C pour de très faibles concentrations (10^{-3} à 10^{-4} N). D'autres valeurs sont rapportées par WALDEN et LANDOLT-BÖRNSTEIN (1936) pour des solutions à 18°C, qui était la température de référence pour la plupart des études physico-chimiques en Europe jusque dans les années 20, avant que l'on adopte une température normalisée de 25°C. Il existe aussi d'autres valeurs de conductivité pour des températures se situant entre 0°C et 100°C. Cependant, la plupart des nombres de transport disponibles ont été mesurés à des températures de 25°C.

Les informations les plus précises sur la variation de la conductivité des ions en fonction de la température viennent de ALLGOOD et coll.(1940 et 1942). Ceux-ci ont mesuré la conductivité et le nombre de transport du chlorure de potassium, du chlorure de sodium, du chlorure de calcium et du bromide de potassium à 15°, 25°, 35° et 45°C. La figure 3.4 montre la variation du nombre de transport du chlorure de potassium en fonction de la température.

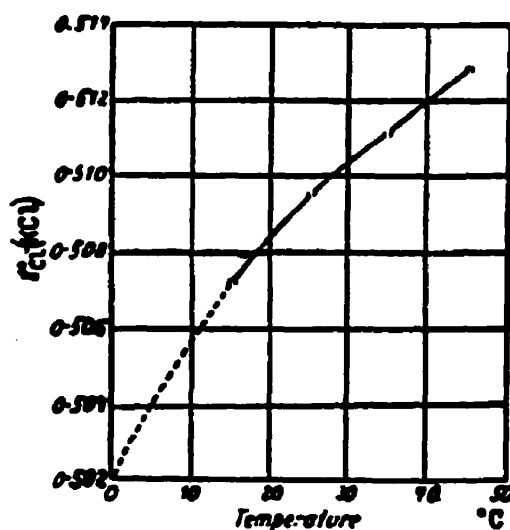


Figure 3.4 - Variation du nombre de transport en fonction de la température pour un sel de chlorure de potassium (tiré de ROBINSON et STOKES, 1960)

La figure 3.5, qui représente la variation du produit $\lambda^0 \eta^0$ (où λ^0 est la conductivité ionique de référence de l'ion et η^0 est la viscosité de l'eau) en fonction de la température, montre que la conductivité de certains ions est fonction de la température.

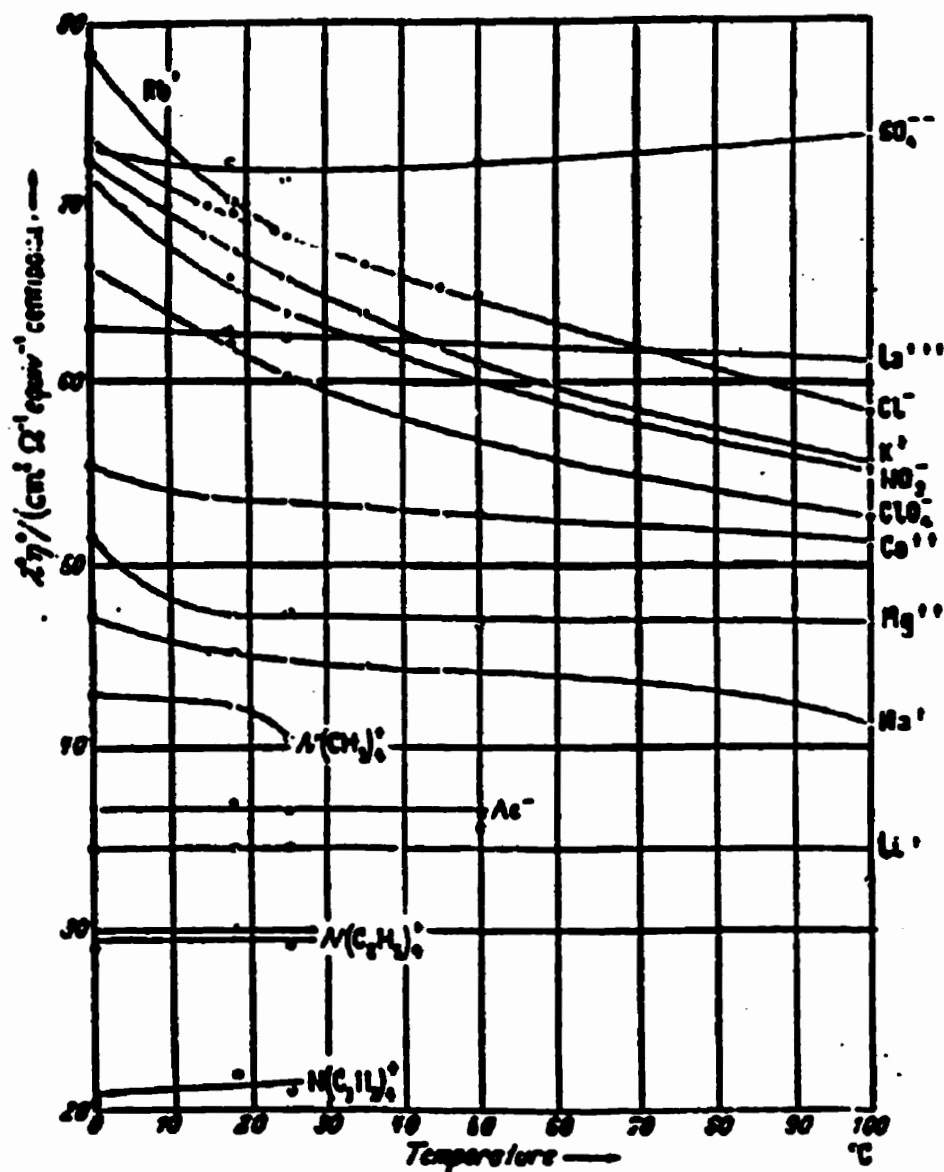


Figure 3.5 - Variation du produit $\lambda^0 \eta^0$ avec la température (tiré de ROBINSON et STOKES, 1960)

Soulignons également que les ions illustrés sur cette figure pour lesquels le produit $\lambda^0 \eta^0$ est approximativement constant sont des ions de grande dimension pour lesquels l'hydratation est considérable. La figure 3.5 montre aussi que le comportement de certains ions monovalents, tels que K^+ , Rb^+ , Cl^- , ClO_4^- et NO_3^- , qui sont à peu près de même mobilité, évolue de la même façon en fonction de la température.

3.5 La variation de la conductivité en fonction de la concentration des solutions

Dans les sections précédentes, la conductivité ionique a été étudiée pour des cas de faible concentration, c'est-à-dire lorsque les ions sont assez éloignés les uns des autres pour ne pas être influencés par aucun d'entre eux. Cependant, dans le cas du béton, la solution des pores est loin d'être diluée. En fait, on a plutôt des solutions fortement concentrées. Il faut alors considérer le cas où la concentration est plus forte, situation où s'applique la théorie des interactions ioniques. Comme il a déjà été mentionné, deux phénomènes principaux traduisent l'activité des solutions: ce sont les effets de relaxation et les effets d'électrophorèse.

ROBINSON et STOKES (1960) ont proposé la correction suivante pour tenir compte de l'effet d'électrophorèse sur la conductivité:

$$\begin{aligned} \Delta v_i &= (E + \Delta E) \epsilon_0 \sum_n A_n \frac{z_i^{2n} - z_i^2 z_j^2}{a^n (z_i - z_j)} \\ \Delta v_j &= (E + \Delta E) \epsilon_0 \sum_n A_n \frac{z_i^2 z_j^2 - z_j^{2n}}{a^n (z_i - z_j)} \end{aligned} \quad (3.69)$$

où Δv_i et Δv_j sont respectivement les corrections apportées aux vitesses de l'anion et du cation associé, et où A_n dépend de la température et des propriétés du solvant. Si l'on considère la correction apportée par ONSAGER pour l'effet de relaxation v'_j (équ. 3.23), en plus de la correction proposée dans l'équation (3.69) Δv_j , la vitesse finale est calculée à l'aide de l'équation suivante:

$$v_j = v_j^i + \Delta v_j = (E + \Delta E) z_i e_0 \mu_j^0 + (E + \Delta E) e_0 \sum_n A_n \frac{z_i^2 z_j^2 - z_j^{2n}}{a^n (z_i - z_j)} \quad (3.70)$$

où la mobilité peut être calculée à partir de la relation suivante:

$$v_j^0 = E z_j e_0 \mu_j^0 \quad (3.71)$$

Si on considère un terme électrophorétique de premier ordre, l'équation de conductivité corrigée devient:

$$\wedge = \left(\wedge_0 - \frac{|z_i z_j| e_0^2}{3 \epsilon k T} \cdot \frac{\wedge^0 q' \kappa}{1 + \sqrt{q'}} - \frac{F^2}{6 \pi \eta N_A} (|z_i| + |z_j|) \right) \left(1 + \frac{\Delta E}{E} \right) \quad (3.72)$$

où

$$\kappa = \left(\frac{8 \pi N_A e_0^2}{1000 \epsilon k T} \right)^{1/2} \sqrt{I'}$$

$$I' = \frac{c}{2} (v_i z_i^2 + v_j z_j^2)$$

Si on remplace les constantes physiques par leur valeur, et que l'on considère le terme $\Delta E/E$ négligeable, on a finalement l'équation suivante pour de très faibles concentrations:

$$\wedge = \wedge_0 - \left(0,7852 |z_i z_j| \cdot \frac{\wedge^0 q'}{1 + \sqrt{q'}} + 30,32 \left(|z_i| + |z_j| \right) \right) \sqrt{I'} \quad (3.73)$$

Pour une température de 25°C, la constante diélectrique ϵ est égale à 6,954E-10 c².s²/kg.m³, T est égale à 298°K et η est égale à 0,008903 poise, pour une conductivité exprimée en cm²Ω⁻¹equi⁻¹.

Les équations que nous venons de présenter sont relativement fiables dans le cas de solutions de faible concentration et ne sont plus valides lorsque les concentrations dépassent 0,001 N. Pour les concentrations dépassant 0,001 N, SHEDLOVSKY (1932) a proposé une équation qui a été largement utilisée:

$$\wedge = \wedge_0 - (B_1 \wedge_0 + B_2) \sqrt{c} \quad (3.74)$$

où B_1 et B_2 sont donnés dans la théorie. Et pour des solutions de concentrations supérieures à 0,1N, l'équation devient:

$$\wedge = \wedge_0 - (B_1 \wedge_0 + B_2) \sqrt{c} + b'c(1 + B_1 \sqrt{c}) \quad (3.75)$$

où b' est choisi pour correspondre aux données expérimentales. La faiblesse de cette équation repose sur la nature empirique de la valeur de b' . Une autre approximation a été proposée par ROBINSON et STOKES (1960) après l'apparition de l'équation de Falkenhagen:

$$\wedge = \wedge^0 - \frac{B_1 \wedge^0 + B_2}{1 + \kappa a} \sqrt{c} \quad (3.76)$$

La dernière équation donne une très bonne approximation de la conductivité des électrolytes de type 1:1.

3.6 La variation du nombre de transport en fonction de la concentration

Comme il a été mentionné à la section 3.3.1 de ce chapitre, le nombre de transport d'une espèce ionique permet de connaître la proportion de courant transportée par cet ion en particulier. De plus, selon les lois de l'électrochimie, si l'on dispose de données sur le courant en plus du nombre de transport de l'espèce considérée, on peut calculer le flux de l'espèce en question (équ. 3.61). Il paraît donc intéressant de présenter les corrections suggérées pour tenir compte de l'activité ionique des solutions.

Alors, pour des solutions moyennement ou fortement concentrées, l'équation du nombre de transport pour un ion donné est [ROBINSON et STOKES, 1960]:

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda} = \frac{\lambda_i^0 - \frac{1}{2}|z_i| B_2 \sqrt{I} / (1 + \kappa a)^{1/2}}{\Lambda^0 - \frac{1}{2}(|z_+| + |z_-|) B_2 \sqrt{I} / (1 + \kappa a)^{1/2}}$$

(3.77)

$$B_2 = \frac{82.5}{\eta(\epsilon T)^{1/2}} \quad \text{et} \quad \kappa a = B a \sqrt{I}$$

et pour un électrolyte univalent (1:1), l'équation devient:

$$t_i = \frac{\lambda_i}{\Lambda} = \frac{\lambda_i^0 - \frac{1}{2} B_2 \sqrt{c} / (1 + \kappa a)^{1/2}}{\Lambda^0 - B_2 \sqrt{c} / (1 + \kappa a)^{1/2}}$$

(3.78)

Selon les résultats présentés au tableau 3.2, les valeurs calculées à partir de l'équation 3.78 correspondent bien au nombre de transport mesuré sur des électrolytes de type 1:1 à 25°C. $B_2 = 60.65$ et $\kappa a = 0.3291 a(c)^{0.5}$.

Tableau 3.2 - Nombres de transport observés et calculés pour un électrolyte aqueux à 25°C
(tiré de ROBINSON et STOKES, 1960)

Conc. (N)	HCl		LiCl		NaCl		KCl	
	t_i obs	t_i calc	t_i obs	t_i calc	t_i obs	t_i calc	t_i obs	t_i calc
0	0,8209	0,8209	0,3363	0,3363	0,3962	0,3962	0,4905	0,4905
0,01	0,8251	0,8249	0,3289	0,3285	0,3918	0,3918	0,4902	0,4901
0,02	0,8266	0,8263	0,3261	0,3258	0,3902	0,3902	0,4901	0,4900
0,05	0,8292	0,8287	0,3211	0,3211	0,3876	0,3875	0,4899	0,4898
0,1	0,8314	0,8310	0,3168	0,3165	0,3854	0,3849	0,4898	0,4895
0,2	0,8337	0,8337	0,3112	0,3112	0,3821	0,3819	0,4894	0,4892
0,5	0,838	0,838	0,303	0,301	-	-	0,4888	0,4887
1,0	0,841	0,841	0,297	0,287	-	-	0,4882	0,4883
2,0	0,843	0,843	-	-	-	-	-	-
3,0	0,843	0,845	-	-	-	-	-	-

Les résultats illustrés dans ce tableau montrent que les valeurs du nombre de transport calculé à partir de la relation 3.78 sont très proches des valeurs mesurées, t_{obs} . Cette relation semble également très précise pour des concentrations allant jusqu'à 3 mol/L, soit des solutions considérées comme fortement concentrées. Soulignons toutefois que la relation 3.78 n'est plus adéquate pour les électrolytes de valence supérieure à 1, comme par exemple, le chlorures de calcium.

3.7 Conclusion

Comme le démontre cette revue sur les mécanismes de diffusion et de migration, le transport ionique dans une matrice cimentaire saturée peut être décrit de façon assez complète par le système d'équations Nernst-Planck/Poisson-Boltzman. Ce système reste néanmoins relativement complexe, mais l'utilisation de l'ordinateur permet d'utiliser efficacement ces équations.

Ce chapitre a également mis en évidence les facteurs pouvant influencer le transport des ions, comme les propriétés de la solution ionique. Ces facteurs peuvent notamment être pris en considération dans le terme d'activité de la solution, lequel est décrit par quelques modèles identifiés dans la documentation scientifique. Encore une fois, la formulation de ces modèles est très lourde, mais l'utilisation de moyens informatiques facilite la résolution de ces équations et réduit grandement les temps de calcul.

Il semble important de souligner, à ce stade-ci, que l'interprétation des résultats obtenus du programme de recherche décrit dans les prochains chapitres, a d'abord été faite à partir d'équations de transport simplifiées afin d'évaluer l'effet de certains facteurs énumérés dans ce travail bibliographique sur la diffusivité des chlorures dans le béton. À la suite de cette étude, les résultats expérimentaux obtenus ont été analysés à partir d'un modèle de transport ionique plus complet [SAMSON, 1999]. Ces résultats sont présentés au chapitre 15.

On a également vu, dans ce chapitre, qu'il existe un certain nombre de relations entre le courant électrique et le flux d'ions. De ces relations, on retient l'équation de Nernst-Einstein qui permet, entre autres, de calculer un coefficient de diffusion à partir de valeurs de courant électrique. Compte tenu de la simplicité d'utilisation, il apparaît intéressant d'étudier le transport ionique à partir de la relation de Nernst-Einstein. Cette démarche est brièvement introduite au chapitre 15.

Chapitre 4

MÉCANISMES D'INTERACTION DES IONS CHLORE AVEC LA PÂTE DE CIMENT HYDRATÉ

4.1 Introduction

Nombre d'études récentes ont démontré que la pénétration des chlorures pouvait provoquer des déséquilibres au sein de la structure interne du béton, entraînant éventuellement des modifications dans l'arrangement et dans la composition des hydrates. Certains travaux, traitant plus spécifiquement des problèmes de corrosion des armatures d'acier (voir chapitre 2), ont également démontré que la pénétration des chlorures dans la structure interne du béton était la principale cause de corrosion dans le béton armé.

Des normes pour les ouvrages de béton exposés à des environnements agressifs, visant à prévenir les problèmes de dégradation prématurée et de corrosion, restreignent la concentration en chlorures dans les structures de béton armé. Cependant, ces normes basées sur les risques de corrosion sont fonction de la teneur en chlorures totaux dans le matériau, sans tenir compte de la capacité de rétention des chlorures par la pâte de ciment, fait que plusieurs travaux de recherche ont mis en évidence. En fait, les chlorures peuvent se présenter sous différents états dans la structure interne du béton, soit liés physiquement ou chimiquement à la pâte de ciment hydraté ou sous forme de chlorures libres dans la solution interstitielle des pores. Ce sont les ions chlore libres qui sont les plus nocifs en ce qui concerne la corrosion des armatures. Malheureusement, le niveau de connaissances sur les mécanismes d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment ne permet pas encore de prévoir et de

quantifier, de façon précise, la nature des liaisons entre les chlorures et les hydrates de la matrice cimentaire.

Bien que la durée de vie d'un ouvrage de béton armé soit principalement affectée par la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle, il faut rappeler que les chlorures liés peuvent avoir un effet non négligeable sur les mécanismes de transport. En effet, en plus de pouvoir modifier la microstructure de la pâte de ciment, les chlorures chimiquement et physiquement liés retardent la diffusion des ions chlore et diminuent la quantité de chlorures libres en solution. Il semble donc nécessaire d'étudier plus à fond les phénomènes d'interaction, dans la mesure où ils ont un effet direct sur les mécanismes de transport ionique dans le béton.

Ce chapitre propose donc un résumé des connaissances sur les mécanismes d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment. On y fera également une brève revue de la documentation scientifique traitant de la capacité de fixation des chlorures par les matériaux cimentaires.

4.2 L'équilibre au sein de la structure poreuse du béton selon la théorie de l'électrochimie des colloïdes

Avant de s'intéresser aux mécanismes d'interaction, il apparaît utile de décrire le phénomène d'équilibre qui existe entre les phases solides et la solution interstitielle du système cimentaire, afin de mieux comprendre l'effet de la pénétration d'agents agressifs à l'intérieur de la solution des pores du béton.

Du point de vue thermodynamique, les hydrates du ciment se forment par précipitation dans les pores capillaires de la pâte qui contiennent une solution très basique de pH supérieur à 13. Ainsi, la matrice cimentaire d'un béton est composée de différentes phases hydratées et d'un réseau poreux généralement saturé d'une solution interstitielle composée principalement d'ions alcalins et d'ions hydroxydes qui donnent un caractère basique à la solution des pores.

Par ailleurs, la microstructure du béton peut s'expliquer par la théorie de l'électrochimie des colloïdes; celle-ci décrit la matrice cimentaire saturée comme un système électrolyte/produit de l'hydratation du ciment, où toute particule solide est entourée d'une solution fortement concentrée en ions de charge contraire à la sienne. La concentration en ions de cette couche de solution à la surface de la particule dépend de la charge de surface de la particule et de la solution interstitielle. L'accumulation de charge à la surface des hydrates vient du processus de dissolution de certaines phases solides au contact d'une solution ionique. Le potentiel de surface est alors déterminé par la force d'adsorption des ions par la surface.

Alors, en partant de la surface de la particule chargée on rencontre une première couche appelée couche stationnaire ou couche de Stern, constituée d'ions de signes opposés à la charge de la particule. À cette couche est juxtaposée la couche diffuse ou la couche de Gouy qui est constituée d'ions et de molécules d'eau, si l'eau est le solvant. L'ensemble des deux couches est illustré à la figure 4.1 [BOCKRIS et REDDY, 1977, ZHANG et GJORV, 1995 et NEWMAN, 1991]. Elle constitue la « double couche électrique ».

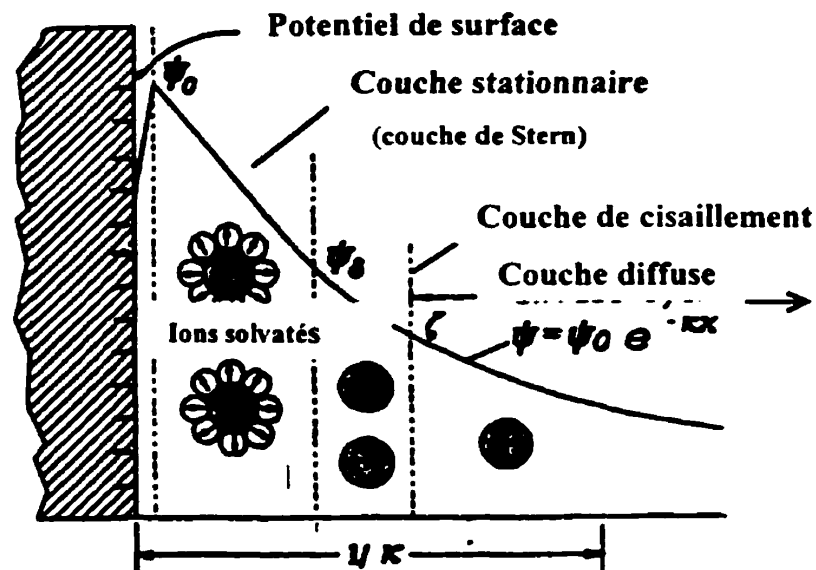


Figure 4.1 - Représentation de la double couche électrique d'une particule chargée négativement (adapté de ZHANG et GJORV, 1995)

Le rayon de l'enveloppe externe de la couche stationnaire s'appelle le rayon de cisaillement. C'est une donnée importante pour déterminer la mobilité de la particule. La différence de

potentiel entre l'enveloppe externe de la couche stationnaire et l'enveloppe externe de la couche diffuse porte le nom de potentiel zêta ζ , ou potentiel électrocinétique, et l'épaisseur effective de la double couche est κ^{-1} , longueur de Debye qui a été définie au chapitre 3. Le mouvement des ions ne peut se faire qu'à une certaine distance à l'extérieur de la couche de Stern.

Or, la surface des hydrates de la pâte de ciment étant majoritairement chargée négativement [CHATTERJI et KAWAMURA, 1992, CHATTERJI, 1998], les cations s'y accumulent, et, en principe, ces ions ne peuvent être déplacés que sous l'effet d'une force qui vienne contrebalancer l'électroneutralité du système, comme par exemple la pénétration des chlorures dans la solution interstitielle. Alors, s'il se produit un déséquilibre au niveau des charges ioniques, les cations vont se déplacer afin de rétablir l'équilibre du système. Dans une pâte de ciment saturée, la concentration en cations sera donc plus riche dans la solution entourant les hydrates que dans la solution interstitielle. Cette portion d'eau libre à la surface des hydrates est connue sous le nom de « solution de la double couche ». L'épaisseur de cette couche est de l'ordre des dizaines d'Angströms. Le reste de l'eau libre constitue la solution interstitielle.

Par ailleurs, la double couche électrique peut aussi engendrer un potentiel de répulsion à l'interface liquide/solide où l'énergie est relativement élevée à la surface de la particule et décroît en s'éloignant de la surface de la paroi vers le centre du capillaire. La distribution du potentiel à l'intérieur d'un capillaire et la grandeur de l'énergie de répulsion sont contrôlées par la force ionique de la solution. Plus la force ionique de la solution est faible, plus grande est l'énergie de répulsion, et vice versa.

La figure 4.2 montre la variation du potentiel de surface en fonction de la force ionique de la solution en termes de longueur de Debye ($1/\kappa = 1/BI^{1/2}$). Ainsi, plus la concentration de la solution est faible, plus la répulsion est dominante, et lorsque la concentration de la solution augmente, le potentiel de répulsion diminue. Quand la force ionique de la solution devient très forte, la répulsion disparaît et le potentiel d'attraction devient dominant [ZHANG et GJORV, 1995].

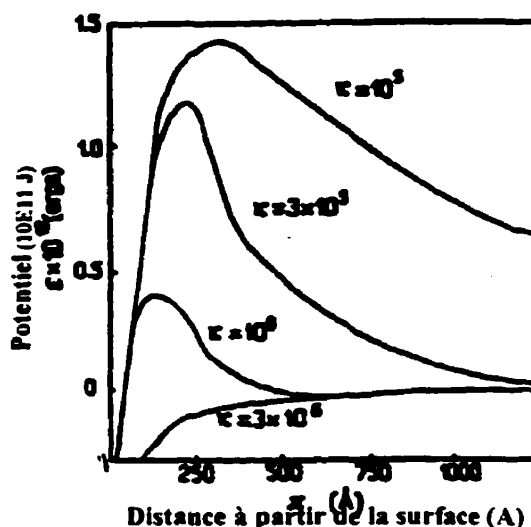


Figure 4.2 - Variation du potentiel sur une particule chargée en fonction de la force de la solution, [HIEMENZ, 1986]

Ainsi, lorsque le nuage ionique a le même signe que la double couche à la surface des pores capillaires, une barrière répulsive peut se former et empêcher les ions de pénétrer dans la porosité. Donc, pour une concentration ionique donnée, les ions ne peuvent pénétrer que dans les capillaires au-dessus d'une certaine taille. Enfin, si la plupart des pores dans le matériau poreux sont suffisamment grands comparativement au rayon de l'ion, le nombre d'ions chlorure passant à travers une section de surface pour un intervalle de temps donné est globalement proportionnel à la porosité (p) mais inversement proportionnel au carré de l'épaisseur du nuage ionique (κ^{-1}).

Dans l'état actuel des connaissances, le potentiel de surface des produits de l'hydratation du ciment reste une valeur très difficile à mesurer. CHATTERJI et KAWAMURA (1992) ont toutefois estimé cette valeur pour les C-S-H. Des mesures de potentiel zêta sur des particules de C_3A et de ciment hydraté en suspension dans différentes solutions ont également été publiées [CHATTERJI et KAWAMURA 1992 et GARTNER et coll., 1994, CHATTERJI, 1998]. Ces travaux de recherche ont permis d'établir le caractère négatif du potentiel zêta des hydrates immergés dans une solution à base d'alcalins. Ces recherches ont également permis de

constater la forte teneur en ions de charge contraire aux produits de l'hydratation dans la « solution de la double couche ».

La théorie de l'électrochimie des colloïdes illustre la complexité du système cimentaire et explique la difficulté à comprendre les effets de la pénétration d'agents agressifs à l'intérieur de celle-ci. Malgré la complexité des mécanismes d'interaction entre les chlorures et les hydrates, certains chercheurs ont tenté de décrire les réactions qui peuvent survenir lorsque les chlorures diffusent à l'intérieur de la matrice cimentaire. La prochaine section présente les différentes théories élaborées pour expliquer les mécanismes d'interaction et décrit les types de liaisons que l'on peut observer entre les chlorures et les hydrates.

4.3 Mécanismes d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté

Bien que l'estimation de la durée de vie d'un ouvrage en milieu agressif soit fonction de la présence de plusieurs agents agressifs dans la structure poreuse du béton, ce programme de recherche se limitera à l'étude des interactions entre les chlorures et les hydrates de la pâte de ciment. La section qui suit résume l'état des connaissances sur les mécanismes d'interaction entre les chlorures et les hydrates de la pâte de ciment.

Dans les années 70-80, plusieurs chercheurs ont mis en évidence la tendance des chlorures à réagir avec les constituants du ciment pour donner un complexe à base de chlorures aussi connu sous le nom de sel de Friedel. Les interactions entre les chlorures et les constituants du ciment ont d'abord été attribuées à la présence du C_3A dans le ciment. Par la suite, d'autres études ont déterminé que la capacité de fixation de la pâte de ciment dépendait de la teneur totale en aluminates, soit du C_3A et du C_4AF . Plus récemment, des travaux de recherche [RAMACHANDRAN et coll., 1971 et 1984, BEAUDOIN et coll., 1990] ont signalé la possibilité de liaisons entre les chlorures et les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Ce phénomène proviendrait d'une substitution ionique dans la structure des gels. BEAUDOIN et coll., (1990) affirment également que plus de 40% des chlorures ajoutés lors du gâchage du béton sont adsorbés sous forme de complexes dans les gels de C-S-H. À l'opposé, LAMBERT et coll.

(1985) ont démontré que la quantité de chlorures fixés dans les amas de gel de C-S-H ne représentait qu'une très faible proportion des chlorures liés.

Les connaissances sur les mécanismes d'interaction sont très limitées et mènent à différentes interprétations du phénomène de formation de liaisons entre les chlorures et les hydrates de la pâte de ciment. Par exemple, selon BEN-YAIR [SURYAVANSHI et coll., 1996], la formation de sels de Friedel serait due à la réaction chimique entre le C_3A du ciment n'ayant pas réagi avec le gypse lors du mûrissement et les ions chlore. D'après SURYAVANSHI et coll. (1996), la formation de sels de Friedel impliquerait plutôt un échange ionique entre les ions OH^- et les Cl^- dans les couches de C_4AH_{13} . Cette dernière réaction assure même l'électroneutralité du système.

Les prochains paragraphes exposent les différentes théories qui décrivent les mécanismes d'interactions entre les ions chlore et les hydrates de la pâte de ciment.

4.3.1 Les différentes formes de chlorures liés

Selon RAMACHANDRAN et coll. (1984), les chlorures liés peuvent se retrouver sous trois formes différentes à l'intérieur de la structure poreuse d'un béton; une partie des chlorures peut être adsorbée à la surface des hydrates, d'autres peuvent se fixer entre les feuillets de gel de C-S-H, et certains vont se lier avec des produits anhydres n'ayant pas réagi lors du mûrissement pour former de nouveaux composés à base de chlorures [MIDGLEY et ILLSTON, 1983]. Plusieurs chercheurs [BEAUDOIN et coll., 1990, SURYAVANSHI et coll., 1996, DIAMOND, 1986 et BLUNK et coll., 1986] ont confirmé ces hypothèses, et ont même tenté de quantifier les différentes formes de chlorures liés.

4.3.2 Formation de complexes à base de chlorures

La plupart des études traitant de la formation de nouveaux composés à base de chlorures identifient le C_3A du ciment comme principal constituant à la base de ces réactions. Le C_3A réagit donc avec les chlorures pour former des chloroaluminates:

	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Monochloroaluminate de calcium hydraté
ou	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaCl}_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Trichloroaluminate de calcium hydraté

La formation de ces composés va toutefois dépendre de la finesse du C_3A , de la teneur en gypse (CaSO_4) dans le ciment, et de la concentration en chlorures. La quantité de gypse est effectivement déterminante dans le mécanisme de formation de chloroaluminates, car les aluminates réagissent préférentiellement avec le gypse. Alors, seulement une fraction du C_3A et C_4AF seront disponibles pour réagir avec les chlorures [RASHEEDUZZAFAR et coll., 1992].

La formation de sel de Friedel s'effectue normalement dans un ciment riche en C_3A . On peut cependant voir la formation d'un composé analogue au sel de Friedel dans un ciment pauvre en C_3A mais riche en C_4AF [THEISSING et coll., 1986]:



La formation de ces deux types de sels est toutefois grandement influencée par le pH de la solution. Par exemple, lorsque le pH diminue à cause de la carbonatation, la solubilité des sels de Friedel augmente et, par conséquent, la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle augmente [ARYA et coll., 1990].

D'autre part, SURYAVANSHI et coll. (1996) prétend que les sels de Friedel se forment selon deux mécanismes distincts: par adsorption ou par échange ionique. Dans le dernier cas, on explique la formation du nouveau composé à base de chlorure par un mécanisme d'échange entre un ion chlore de la solution interstitielle et un ion OH^- intercalé dans les feuillets d'AFm (C_4AH_{13} et ses dérivés). L'ion OH^- étant libre de se déplacer facilement, l'ion chlore se substitue alors à l'ion OH^- dans les espaces interfeuillets assurant ainsi l'électroneutralité du système. Dans le cas de l'adsorption, les chlorures de la solution interstitielle se fixent à la structure de la phase d'AFm ($[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^+$) pour rééquilibrer les charges du système qui ont été modifiées par le remplacement d'un ion calcium, Ca^{2+} par un ion aluminium, Al^{3+} . Ce mécanisme provoque la formation d'un sel de Friedel, mais provoque aussi un déséquilibre

chimique dans la solution interstitielle à cause du départ de l'ion chlore. Dans ce cas, un ion Na^+ quitte la solution interstitielle vers le réseau de gel de C-S-H pour assurer l'électroneutralité du système.

4.3.3 Interaction entre les chlorures et les C-S-H

Certains chercheurs [THEISSING et coll., 1978 et BEAUDOIN et coll., 1990] prétendent qu'en plus de se lier chimiquement avec la phase alumineuse du béton, une quantité significative de chlorures se fixe aux gels de C-S-H. D'après ces chercheurs, ces ions chlore peuvent être adsorbés physiquement à la surface des produits de l'hydratation s'il existe des sites d'adsorption positifs sur les hydrates chargés négativement [DIAMOND, 1986]; ils peuvent également être incorporés dans la structure des amas de C-S-H, dans la mesure où les silicates de calcium hydratés (C-S-H) se trouvent sous forme de feuillets où les ions chlore pourraient être piégés [BEAUDOIN et coll., 1990].

Selon RAMACHANDRAN et coll. (1984), considérant que le principal constituant des hydrates de la pâte de ciment est le silicate de calcium hydraté (C-S-H), la quantité de chlorures qui pénètre dans les espaces interfeuillets est d'environ 40%. Les ions se retrouvant dans ces endroits ne sont pas nécessairement liés fortement à la surface des hydrates, mais ils sont piégés d'une certaine façon. Ce mécanisme n'est malheureusement pas facilement quantifiable.

Selon leurs récents travaux de recherche, BEAUDOIN et coll. (1990) estiment que la plupart des chlorures liés aux C-S-H se trouvent adsorbés sur les parois des hydrates. De plus les résultats de leurs travaux ont démontré que les rapports CaO/SiO_2 et $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ avaient un effet sur la quantité de chlorures adsorbés. Cependant, ils ne notent aucune influence de ces rapports sur la quantité de chlorures liés chimiquement aux produits de l'hydratation sous forme de nouveaux composés.

Les travaux de THEISSING et coll. (1978) effectués sur des phases pures ont effectivement démontré la capacité des phases de C_2S et de C_3S à lier des chlorures supportant ainsi

l'hypothèse de BEAUDOIN et coll. (1990) voulant qu'une certaine quantité de chlorures soient fixés par adsorption aux parois de C-S-H.

THEISSING et coll. (1978) et BLUNK et coll. (1986) présumant également que la proportion de chlorures liés chimiquement est beaucoup plus faible que celle des chlorures liés physiquement. En effet, ils rapportent que dans la plupart des cas, l'observation de chloroaluminates n'a été faite qu'en présence d'une concentration très élevée en CaCl_2 .

D'après SURYAVANSHI et coll. (1996), les ions Al^{3+} et Fe^{3+} pourraient se substituer au Si^{4+} des C-S-H provoquant ainsi le départ de certains cations, par exemple le Na^+ , Ca^{2+} et K^+ , de la solution interstitielle vers le réseau de C-S-H pour rétablir l'électroneutralité du système. Ceci expliquerait le fait que plusieurs auteurs aient noté une diminution de la concentration en cations dans la solution interstitielle en présence de chlorures.

4.4 Facteurs influençant la capacité de fixation

Plusieurs études ont démontré que de nombreux facteurs pouvaient affecter les mécanismes de fixation, comme par exemple, la nature du ciment [ARYA et coll., 1990 et 1995, PAGE et VENNESLAND, 1983, JENSEN et PRATT, 1989, RASHEEDUZZAFAR et coll., 1991, 1992 et THEISSING et coll., 1978], l'âge du matériau [DIAMOND, 1986 et ARYA et coll., 1990], la composition de la solution du milieu environnant [BYFORS, 1986 et ENEVOLDSEN et coll., 1994], etc. Les caractéristiques de la structure poreuse qui permettent au diffusant de pénétrer le matériau peuvent également influencer les diverses interactions. Le type d'ions associé au chlorure et la durée d'immersion sont aussi des facteurs susceptibles d'affecter les interactions. La prochaine section présente une brève revue bibliographique des travaux portant sur l'influence de certains facteurs sur les interactions entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté.

Il est important de souligner que la plupart de ces travaux ont été effectués sur des mélanges dans lesquels une certaine quantité de sels de chlorures a été introduite lors du gâchage afin de

reproduire l'effet des accélérateurs de prise. Quelques chercheurs ont plutôt travaillé sur la capacité de fixation des chlorures de matériaux cimentaires immergés dans des solutions salines, afin de mieux reproduire le mécanisme de diffusion des chlorures observé sur des structures de béton immergées dans l'eau de mer, par exemple. Les résultats observés sur ces deux types d'essais, tout en étant convergents, ne sont cependant pas tout à fait du même ordre de grandeur.

Dans la plupart des publications traitant de ce sujet, on rapporte que la quantité de chlorures liés est plus grande lorsque le sel de chlorures est ajouté lors du gâchage. DEGHANIAN et LOCKE (1981) ont aussi rapporté que la concentration en chlorures totaux dans la matrice était dix fois moins grande dans un béton où les chlorures avaient diffusé, que dans un mélange où les chlorures avaient été ajoutés lors du malaxage. Par contre, la quantité de chlorures libres dans la solution interstitielle est plus grande dans le cas de la diffusion. Au bilan, la quantité de chlorures liés reste quand même plus importante lorsque les chlorures sont ajoutés lors du gâchage.

4.4.1 Influence du rapport eau/liant

Certaines études menées avec des chlorures introduits lors du gâchage rapportent que la quantité de chlorures liés dans les mélanges de ciment Portland ordinaire augmente avec le rapport eau/liant [ARYA et coll., 1990 et MIDGLEY et ILLSTON, 1983]. Cette observation s'explique probablement par la porosité et la perméabilité d'un mélange qui augmentent avec le rapport eau/liant, procurant ainsi une plus grande accessibilité aux chlorures vers les particules de ciment non-hydraté.

Cependant, selon TANG et NILSSON (1993a) et DELAGRAVE et coll. (1997) le rapport eau/liant n'a aucun effet sur la capacité de fixation lorsque l'échantillon de béton est immergé dans une solution saline.

4.4.2 Influence de l'âge

On rapporte [ALONSO et ANDRADE, 1988 et ARYA et coll., 1990] que la majorité des liaisons entre les chlorures et les hydrates se formeraient dans les 28 premiers jours de l'hydratation lorsque les chlorures sont incorporés lors de la préparation du mélange; d'autres travaux signalent que la majeure partie des interactions intervient dans les 10 premiers jours de l'hydratation [DIAMOND, 1986].

Dans le cas où le matériau cimentaire est immergé dans une solution saline, c'est-à-dire dans le cas où l'on désire représenter le phénomène de pénétration, on note des tendances divergentes dans deux études; l'une affirme que la capacité de fixation ne varie plus après 2 jours d'hydratation [ARYA et coll., 1990], tandis que l'autre a observé des variations de la capacité de fixation jusqu'à 33 jours d'hydratation. On peut conclure de ces résultats que la majeure partie des chlorures se fixe pendant le premier mois de l'hydratation. Mais soulignons que, jusqu'à ce jour, aucune explication n'a été proposée, les travaux sur le sujet étant encore trop peu nombreux pour comprendre ce phénomène.

4.4.3 Influence du type de ciment

Les chercheurs ne s'entendent pas tous sur le rôle que peuvent jouer les constituants du ciment sur les mécanismes d'interactions. Certains affirment que l'addition du C₃A augmente la capacité de liaison [RASHEEDUZZAFAR et coll., 1991, MIDGLEY et ILLSTON, 1983], tandis que d'autres sont convaincus que la formation de nouveaux composés est fonction de la quantité totale d'aluminates dans le ciment [THEISSING et coll., 1978].

Parmi les recherches concernant l'effet des aluminates du ciment sur la capacité de fixation, on note, entre autres, celles de BYFORS (1986) et ARYA et coll. (1990), qui ont montré, à l'aide d'études comparatives sur des ciments Portland ordinaires et des ciments résistants aux sulfates, que la teneur en C₃A n'avait que très peu d'influence sur la capacité de fixation de la pâte de ciment hydraté. RASHEEDUZZAFAR et coll. (1992) attribuent cette constatation à la réaction des C₃A avec la totalité des sulfates disponibles lors de l'hydratation; ainsi, la

majeure partie du C_3A ayant déjà réagi avec les sulfates, il ne reste presque plus de C_3A pour réagir avec les chlorures. D'un autre côté, toujours selon l'auteur, les C_4AF réagissent à long terme pendant l'hydratation du ciment comparativement au C_3A , qui réagit très rapidement au début de l'hydratation. Dans ces conditions les réactions entre le C_4AF et les chlorures se feront sur une plus grande période de temps.

Enfin, bien souvent les techniques d'analyse utilisées pour déterminer la composition des hydrates de la pâte de ciment ne permettent de faire la distinction entre les monochloroaluminates ($C_3A.CaCl_2.10H_2O$) et les composés analogues, comme par exemple la chloroferrite ($C_3F.CaCl_2.10H_2O$) [THEISSING et coll., 1986 et JENSEN et PRATT, 1989]. Il est alors difficile de déterminer avec exactitude l'effet du C_3A et du C_4AF sur la capacité de fixation.

FRANCY, (1998) rapportait également récemment un phénomène intéressant sur la capacité de fixation des C_3A ; la quantité de chlorures liés aux hydrates formés par l'hydratation d'une pâte pure de C_3A décroît pour des concentrations en chlorures à l'équilibre supérieures à 0,425 mol/L.

D'autres recherches sur l'effet des ajouts cimentaires sur la capacité de rétention des chlorures ont permis de voir que d'autres constituants que les aluminates du ciment pouvaient affecter les interactions. Par exemple, la fumée de silice diminue significativement la capacité de liaison de la matrice cimentaire, car, selon BÉRUBÉ et CARLES-GIBERGUES (1992), elle diminue l'alcalinité de la solution interstitielle et entraîne une augmentation de la solubilité des chloroaluminates. D'autre part, on rapporte que les cendres volantes [JENSEN et PRATT, 1989] ont une très grande capacité de rétention des chlorures parce que les chlorures s'adsorbent à la surface des grains de cendre.

Comme on a pu le constater ici, les phénomènes d'interaction sont loin d'être totalement éclaircis et davantage de travaux de recherches sont nécessaires pour mieux comprendre ces mécanismes.

4.4.4 Type de cation associé au chlore

Le type de cation associé au chlore est un autre facteur qui influence la capacité de fixation. En effet, nombre de chercheurs [HANSSON et coll., 1985, ARYA et coll. 1990, AL-HUSSAINI et coll., 1990, GONI et ANDRADE, 1990, DELAGRAVE, 1996, DELAGRAVE et coll., 1997b] rapportent que le pourcentage de chlorures liés est plus grand lorsque les chlorures proviennent du CaCl_2 que du NaCl . Une des explications à ce phénomène est l'action du CaCl_2 qui diminue la solubilité de la portlandite et, par conséquent, le pH de la solution. Dans ces conditions, les ions OH^- offrent une moins grande compétition aux chlorures sur les sites d'adsorption à la surface des gels de C-S-H et dans la structure du C_4AH_{13} (et de ses dérivés) menant à la formation des sels de Friedel [SURYAVANSHI et coll., 1996].

Certains travaux ont également souligné que l'addition de CaCl_2 peut causer deux problèmes majeurs à l'intérieur de la structure cimentaire; en plus de réduire le pH de la solution interstitielle, il peut favoriser l'ouverture de la porosité due à l'accélération de l'hydratation permettant ainsi une diffusion plus facile.

4.4.5 Influence de la composition de la solution interstitielle

La composition de la solution interstitielle des matériaux cimentaires est un facteur important dans le mécanisme d'interaction des ions chlore avec la matrice cimentaire; BYFORS (1990) assure qu'une concentration élevée en ions OH^- et en ions SO_4^{2-} dans la solution interstitielle peut réduire significativement la capacité des pâtes de ciment hydraté à lier les chlorures, car les hydroxyles et les sulfates se lient plus facilement à la pâte de ciment hydraté que les chlorures. En effet, les ions sulfates réagissent de préférence aux ions chlore avec le C_3A disponible en formant des sulfoaluminates, diminuant ainsi la capacité de fixation des chlorures [TREADAWAY et coll., 1987]. Ces résultats expliquent pourquoi les ciments à forte teneur en C_3A sont résistants aux milieux chlorés, mais peu à l'eau de mer, à cause de la présence des sulfates.

La compétition qu'offrent les sulfates et les hydroxydes aux ions chlore va donc augmenter la quantité de chlore libre dans la solution interstitielle, accroissant par conséquent le danger de dépassivation de l'acier.

Certaines études [PAGE et VENNESLAND, 1983] ont également démontré qu'une diminution de l'alcalinité de la solution interstitielle provoque une augmentation de la solubilité des chloroaluminates de calcium et ainsi une plus grande proportion de chlorures libres en solution. On retrouve plusieurs avis contradictoires sur ce sujet illustrant encore une fois la complexité du processus d'interaction.

Des chercheurs ont récemment proposé d'étudier les liaisons entre les chlorures et les hydrates à partir des notions d'équilibre thermodynamique.

4.5 Équilibre thermodynamique entre les phases solides et la composition de la solution aqueuse

La formation de nouveaux composés à base de chlorures dépend, entre autres, des produits de solubilité de chacune des phases hydratées que l'on retrouve dans la matrice cimentaire. Par exemple, si le béton est exposé à un environnement différent de son milieu naturel qui est la solution interstitielle, les équilibres chimiques entre les hydrates et la solution interstitielle vont être déplacés et le système va tendre vers un autre équilibre. Cette étape se traduit généralement par la décomposition superficielle d'une partie des hydrates [VERNET, 1992a]. L'utilisation du concept de produits de solubilité permet alors d'expliquer le mécanisme de régulation des concentrations ioniques par la dissolution de certaines phases hydratées dans la solution des capillaires, dissolution qui tend à stabiliser l'interface hydrate/solution interstitielle.

Récemment, des travaux de recherche traitant de l'équilibre thermodynamique des phases solides dans les systèmes $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CaO-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ont permis d'identifier la stabilité de plusieurs phases hydratées à base de

chlorures [DAMIDOT et coll., 1994 et DAMIDOT et GLASSER, 1997]. Ces recherches se sont basées, entre autres, sur le calcul des forces ioniques à partir du modèle de Pitzer et sur la mesure des produits de solubilité de certaines phases dans un milieu aqueux. Enfin, les équilibres thermodynamiques ont été calculés à l'aide d'un programme numérique.

Les résultats de ces études ont, entre autres, permis de connaître la stabilité des hydrates de différents systèmes en fonction de la concentration en chlorures de la solution aqueuse. Par exemple, la figure 4.3 représente le diagramme de phase du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C , où l'on peut y voir la stabilité des 7 phases solides que l'on rencontre dans un tel système. Une étude sur l'influence de l'alcalinité de la solution aqueuse a récemment démontré que, pour une concentration en alcalis inférieure à 1 mol/kg , la stabilité des hydrates n'était pas modifiée, quel que soit le système étudié.

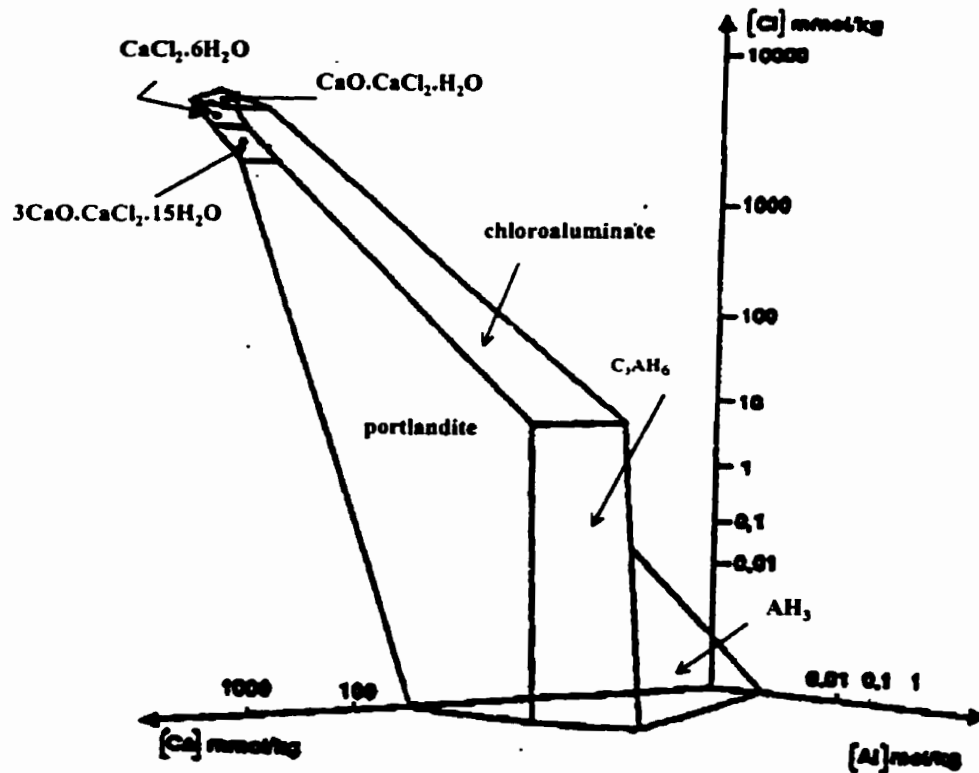


Figure 4.3 - Représentation tridimensionnelle du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C
d'après DAMIDOT et GLASSER (1997)

Dans les années 70, CHATTERJI et JENSEN [DAMIDOT et coll., 1994] et CHATTERJI (1978) ont observé que les monochloroaluminates de calcium ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) formés à partir d'un ajout de 5 à 30% de la teneur en ciment, de CaCl_2 , pouvaient avoir un effet destructeur sur le béton. MONOSI et coll. (1989) a aussi noté la présence d'oxychlorures de calcium ($3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$) pouvant également être dommageables pour le béton. Toutefois, aucune étude n'a encore permis de confirmer l'effet de la présence de ces nouveaux composés.

Ces observations ont pu être raffinées avec les travaux de DAMIDOT et coll. (1994, 1997), lesquels ont permis de constater, entre autres, que certaines phases à base de chlorures, comme par exemple le $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 15\text{H}_2\text{O}$, n'étaient plus stables lorsque la concentration en chlorures libres de la solution aqueuse était inférieure à 3,22 mol/kg ou supérieure à 6,07 mol/kg.

Dernièrement, DAMIDOT et GLASSER (1997) ont étudié le système $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaCl}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-H}_2\text{O}$ et découvert qu'il existait une phase solide entre le monochloroaluminate de calcium et le monosulfoaluminate. En effet, environ 50% du gypse présent dans les monosulfoaluminates pourrait se substituer aux chlorures. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 4.4 pour deux concentrations en chlorures différentes, soit respectivement 0,2 mol/kg et 4,5 mol/kg.

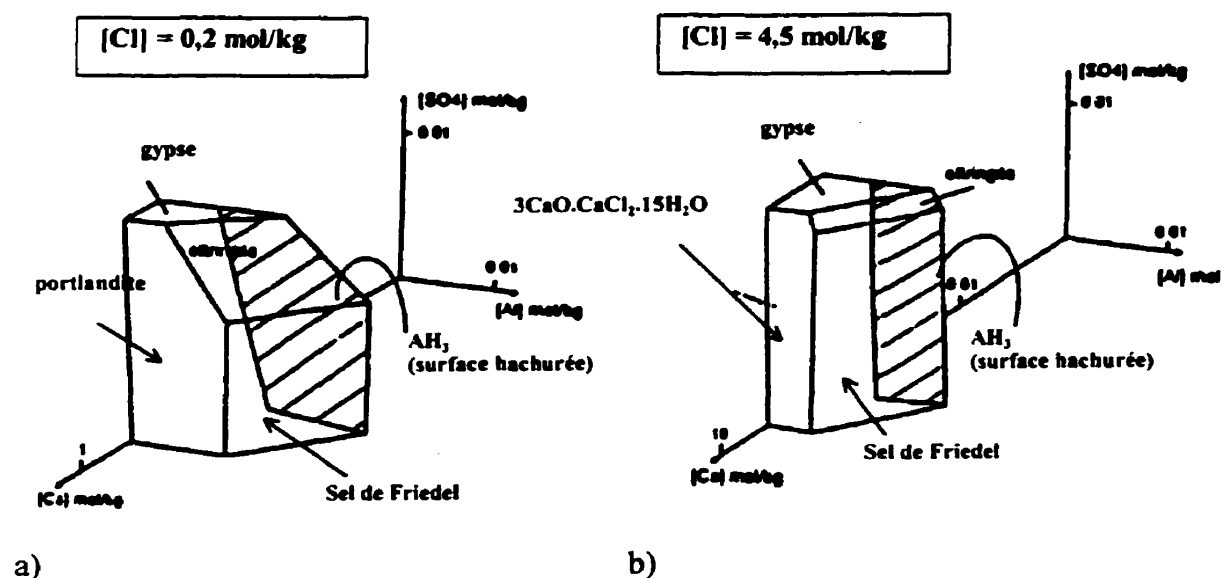


Figure 4.4 - Représentation tridimensionnelle du système CaO-Al₂O₃-CaSO₄-CaSO₄-H₂O à 25°C pour, a) une concentration en chlorures de 0,2 mol/L, et b) pour 4,5 mol/L d'après DAMIDOT et GLASSER (1997)

Le calcul des équilibres thermodynamiques appliqué au système cimentaire proposé par DAMIDOT et GLASSER, ainsi que par REARDON (1992), a démontré la pertinence d'une telle théorie pour identifier les différentes phases solides et la composition de la solution interstitielle qui constituent la matrice cimentaire du béton selon la composition des constituants du mélange, et de leur stabilité dans une solution aqueuse donnée. Les modèles proposés par ces derniers auteurs constituent d'excellents outils pour l'interprétation des mécanismes d'interaction entre les chlorures et les hydrates de la pâte de ciment.

4.6 Conclusion

Les recherches dans le domaine des interactions ont clairement démontré l'aptitude du matériau à lier des chlorures. Des chercheurs ont d'abord mis en évidence la formation de liaisons chimiques à partir des constituants du ciment qui peuvent être expliquées par les réactions de dissolution et de recristallisation qui se produisent dans la matrice cimentaire dans le but de rééquilibrer le système hydrates/solution interstitielle lors de la pénétration d'agents

agressifs. Par la suite, d'autres chercheurs ont signalé l'existence de liaisons physiques entre les chlorures et les C-S-H, où la théorie de l'électrochimie des colloïdes explique comment certaines formes de liaisons physiques peuvent se développer à la surface des hydrates.

On a également mis en évidence les facteurs qui peuvent influencer les interactions entre les chlorures et la pâte de ciment. Cependant, il existe beaucoup de contradictions d'une étude à l'autre. Ces constatations traduisent le manque de connaissances dans le domaine.

Enfin, rien ne permet encore de bien dissocier l'état des chlorures dans la matrice cimentaire, et c'est pourquoi les normes de durabilité des bétons armés exposés à des environnements salins sont sécuritaires en fixant les tolérances en fonction de la quantité de chlorures totaux.

Il paraît important d'ajouter que l'étude des interactions basée sur les modèles d'équilibre thermodynamique et associée à des essais expérimentaux semble être un bon outil de recherche dans le domaine de la quantification des interactions.

Pour terminer, soulignons que toutes les interactions entre le diffusant et le ciment réduisent la cinétique de diffusion. Dans ces conditions, des ajustements devront être apportés aux équations de base qui décrivent le transport ionique. Ces ajustements sont présentés au chapitre 5, alors que les méthodes de mesure permettant d'estimer les interactions entre les ions chlore et la pâte de ciment hydraté sont proposées au chapitre 7.

Chapitre 5

DIFFUSION IONIQUE EN MILIEU POREUX SATURÉ, PRÉDICTION DE LA PÉNÉTRATION DES CHLORURES

5.1 Introduction

La détermination du profil des concentrations en chlorures à l'intérieur de la matrice cimentaire est d'une importance majeure dans la prédiction de la durée de vie des structures de béton armé, car elle permet d'évaluer le temps requis par les chlorures pour atteindre les armatures en quantité suffisante pour dépassiver l'acier.

En principe, la pénétration des chlorures dans les matériaux saturés se fait par diffusion, un processus généralement décrit par des équations basées sur la relation de Nernst-Planck. Ce processus est également accompagné d'un phénomène d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté (phénomène décrit au chapitre 4). La prise en compte de ce phénomène dans les équations de transport est essentielle à la prédiction de la pénétration des chlorures, car les interactions influencent directement la quantité de chlorures libres dans la solution interstitielle du béton et modifient, par conséquent, le mécanisme de transport.

Ainsi, pour prédire la pénétration des chlorures à l'intérieur d'un matériau cimentaire à un instant précis, il faut non seulement connaître la diffusivité du matériau, mais également sa capacité à fixer des chlorures.

Dans ce cas, les équations de transport doivent être corrigées. Ce chapitre présente donc les corrections apportées aux équations pour tenir compte des interactions entre les chlorures et la pâte de ciment.

5.2 Coefficient de diffusion effectif

Avant de prendre en compte les interactions dans les équations de transport, on propose de faire le point sur les coefficients de transport qui définissent la diffusivité des chlorures dans différents milieux.

Alors, si « D » est le coefficient de diffusion de l'ion chlore dans l'eau, le coefficient de diffusion qui caractérise le taux de diffusion des ions chlore à travers la solution des pores sera défini en fonction des caractéristiques de la structure poreuse qui permettent au diffusant de traverser le matériau. Dans ce cas, le coefficient de diffusion est noté:

$$D_x = T/\tau D \quad (5.1)$$

où τ est la tortuosité, et T est un terme décrivant la constrictivité. La relation de Nernst-Planck (équ.3.20) qui est utilisée pour exprimer le flux de chlorures, s'écrit alors de la façon suivante:

$$J^* = -D_x \left(\text{grad}(c_i) + c_i \text{grad}(\ln \gamma_i) + \frac{Fz_i}{RT} c_i \text{grad}(\psi) \right) \quad (5.2)$$

où J^* est le flux d'ions chlore à travers le liquide contenu dans le matériau poreux. D'autre part, si la diffusion s'effectue dans la porosité d'un matériau cimentaire, le coefficient de diffusion devient:

$$D_e = p \tau T D = p D_x \quad (5.3)$$

où D_e est le coefficient de diffusion effectif et p , est la porosité ouverte¹ du matériau.

¹ Porosité ouverte : pores qui sont pénétrés par l'eau. Ces pores sont en principe, tous ceux qui sont en communication avec l'atmosphère soit directement, soit de proche en proche.

Maintenant, en considérant J , le flux de chlorures à travers l'ensemble du matériau, l'équation de Nernst-Planck peut être notée:

$$J = D_c \left(\text{grad}(c_i) + c_i \text{grad}(\ln \gamma_i) + \frac{Fz_i}{RT} c_i \text{grad}(\psi) \right) \quad (5.4)$$

Le coefficient de diffusion effectif est celui que l'on mesure lorsque le flux de chlorures traversant le matériau est en régime stationnaire.

5.3 La prédiction de la pénétration des chlorures

5.3.1 Équation de conservation

La prédiction du profil des concentrations en chlorures à travers la matrice cimentaire se fait à partir de la loi de la conservation de la masse, de la façon suivante: considérant un élément de volume de longueur dx où le flux pénètre par la face de gauche et sort par la face de droite. (figure 5.1);

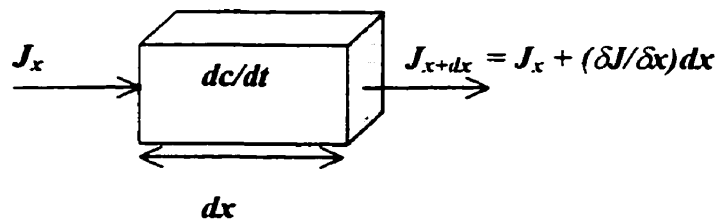


Figure 5.1 - Illustration du flux qui pénètre et qui sort de l'élément de volume dx

et selon la loi de la conservation de la masse, l'accroissement du diffusant en fonction du temps, dc/dt dans l'élément de volume dx , est égale à la quantité de diffusant pénétrant dans le volume moins la quantité de diffusant sortant du volume:

$$\frac{\partial c}{\partial t} dx = J_x - J_{x+dx} = J_x - \left(J_x + \frac{\partial J}{\partial x} \right) dx = - \frac{\partial J}{\partial x} dx \quad (5.5)$$

5.3.2 La prise en compte des interactions

Durant les dernières années, plusieurs études ont démontré que les chlorures pouvaient interagir avec les hydrates de la pâte de ciment. Ces interactions entre les ions chlore et le solide modifient la vitesse de pénétration des chlorures dans le béton. Il est donc essentiel, pour la prévision de la durée de vie des ouvrages, d'être à même de quantifier ces interactions et d'introduire un terme correctif dans l'équation 5.5. Les prochains paragraphes présentent une façon de prendre en compte les interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire dans les équations de transport.

Rappelons d'abord que les chlorures peuvent se trouver sous différentes formes dans les matériaux cimentaires saturés:

- les ions chlore libres dans la solution interstitielle qui correspondent à la quantité c_f , exprimée en kg de Cl^- par m^3 de solution;
- les chlorures liés, ceux qui interagissent avec les composés de la pâte de ciment ou encore ceux qui sont adsorbés sur la surface des C-S-H. Les ions chlore liés à la matrice cimentaire sont immobilisés et ne peuvent donc plus participer au phénomène de diffusion. Cette quantité est notée c_b et s'exprime en kg de Cl^- par kg de phase solide.

Pour prendre en compte la quantité de chlorures liés, considérons d'abord l'équation de l'accroissement de la concentration en chlorures en fonction du temps où $c_{m,T}$ est la quantité de chlorures totaux par m^3 de matériau poreux saturé:

$$\frac{\partial c_{m,T}}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (5.6)$$

Si on veut exprimer la quantité de chlorures pour le volume de solution dans le matériau, $c_{m,T}$ devient $p c_{s,T}$, où p est la porosité:

$$\frac{\partial c_{s,T}}{\partial t} = -\frac{l}{p} \frac{\partial J}{\partial x} \quad (5.7)$$

S'il y a interaction entre les chlorures et la matrice cimentaire, on doit alors dissocier la quantité de chlorures libres, c_F de la quantité de chlorures totaux, c_T pour tenir compte des chlorures liés, c_b , dans le phénomène de diffusion:

$$\frac{\partial c_{s,T}}{\partial t} = \frac{\partial c_F}{\partial t} + \frac{\partial c_b}{\partial t} = \frac{l}{p} \frac{\partial J}{\partial x} \quad (5.8)$$

où c_b est la quantité de chlorures liés à la pâte de ciment hydraté. Pour respecter les unités l'équation (5.8) devient:

$$\frac{\partial c_F}{\partial t} = -\frac{l}{p} \frac{\partial J}{\partial x} - \frac{m_s}{v_{eau}} \frac{\partial c_b}{\partial t} \quad (5.9)$$

où m_s est la masse sèche du solide, v_{eau} est le volume d'eau interstitielle contenu dans le matériau et où m_s/v_{eau} équivaut à $[(1-p)/p]\rho_s$, ρ_s étant la masse volumique du matériau. Après simplification, l'équation peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\frac{\partial c_F}{\partial t} = \frac{l}{p + (1-p)\rho_s} \frac{\partial J}{\partial x} \frac{\partial c_b}{\partial c_F} \quad (5.10)$$

où $\frac{\partial c_b}{\partial c_F}$ est la capacité de fixation du matériau qui est normalement décrite par une courbe d'interaction, où la quantité de chlorures liés est généralement exprimée en unité de masse de matériau sec, et la concentration en chlorures libres est exprimée en unité de volume de solution. Plusieurs travaux de recherche ont démontré que la capacité de fixation de la pâte de

ciment était décrite par une relation non-linéaire [TANG, 1996 et DELAGRAVE et coll., 1997] (voir figure 5.2).

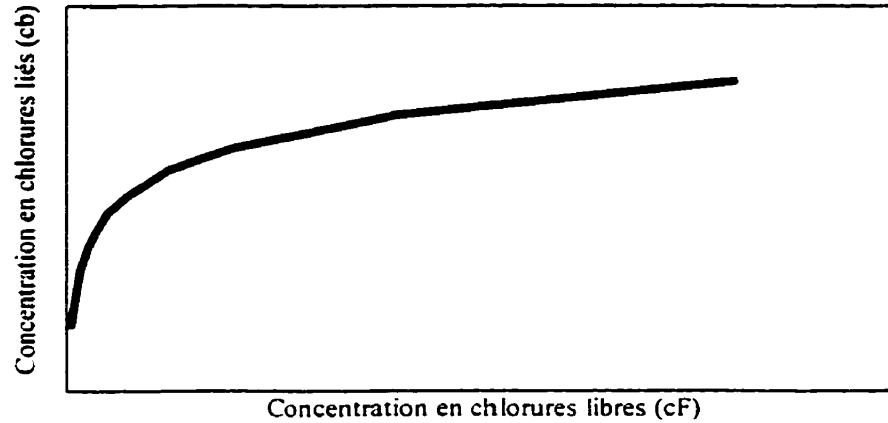


Figure 5.2 - Allure générale de la variation de la concentration en chlorures liés en fonction des chlorures libres en solution

La courbe d'interaction illustrée à la figure 5.2 peut être déterminée à l'aide des différentes techniques expérimentales détaillées au chapitre 7.

Enfin, si on remplace l'expression du flux par l'expression de Nernst-Planck (équ. 5.4) pour un flux unidirectionnel dans le sens des « x », et en négligeant l'effet de l'activité de la solution, l'équation 5.10 peut s'écrire de la façon suivante:

$$\frac{\partial c_F}{\partial t} = \frac{l}{p + (1-p)\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e \left(\frac{\partial c_F}{\partial x} + c_i \frac{\partial \gamma_i}{\partial x} + \frac{Fz_i}{RT} c_i \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \right) \quad (5.11)$$

L'équation 5.11 est une expression corrigée qui tient compte des interactions entre les chlorures et la pâte de ciment.

5.4 Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence la complexité de la prise en compte des interactions dans les équations de transport, et en particulier pour une courbe d'interaction fortement non-linéaire, où la prévision de la pénétration des chlorures ne peut se faire que par voie numérique, à partir de la valeur de D_e et de la connaissance de la fonction $c_b(c_F)$.

Les deux prochains chapitres portent sur les méthodes d'évaluation du coefficient de diffusion des ions chlore dans le béton et sur les techniques de quantification des interactions entre les chlorures et les hydrates de la pâte de ciment.

PARTIE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES POUR ÉVALUER LA DIFFUSIVITÉ ET LA CAPACITÉ DE FIXATION DES CHLORURES DE LA MATRICE CIMENTAIRE

Chapitre 6

MÉTHODES D'ÉVALUATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES IONS CHLORE DANS LE BÉTON

6.1 Introduction

Il existe, à l'heure actuelle, plusieurs méthodes expérimentales qui permettent d'estimer la résistance du béton à la pénétration des ions chlore. Dans la plupart des cas, la capacité du matériau à agir comme barrière à la pénétration des chlorures est caractérisée par la mesure d'un coefficient de diffusion.

Parmi les méthodes proposées, l'essai de diffusion traditionnel a été l'une des premières procédures à être utilisée. Cet essai simule la diffusion des chlorures en milieu naturel et permet de connaître la diffusivité des chlorures dans le matériau cimentaire. La durée de cet essai est généralement très longue. De manière à réduire celle-ci, on propose de diminuer l'épaisseur de l'éprouvette ou d'augmenter la concentration du diffusant pour accélérer le processus de diffusion. Malgré les améliorations apportées, la durée de l'essai demeure généralement très importante, soit en moyenne de quelques mois à quelques années selon le matériau testé.

Plus récemment, des chercheurs ont proposé d'accélérer le transport des ions par l'application d'un champ électrique. Par exemple, WHITING a développé au cours des années 1980, l'essai de perméabilité aux ions chlore. Cet essai est le premier essai de migration qui, par l'application d'un champ électrique, accélère le transport des ions chlore à travers le béton.

Bien que cette technique soit très rapide, elle ne permet de recueillir aucune information quantitative sur le coefficient de diffusion des ions chlore.

Suite aux travaux de WHITING, plusieurs chercheurs ont développé des techniques accélérées permettant de mesurer la diffusivité du béton. Ce chapitre propose une revue des différents types d'essais décrits dans la documentation scientifique, en débutant par les essais de diffusion traditionnels.

6.2 Essais de diffusion traditionnels

Les essais de diffusion sont basés sur le phénomène de diffusion pure. On distingue généralement deux types d'essais, ceux en régime stationnaire, et ceux en régime non-stationnaire.

6.2.1 Diffusion en régime stationnaire

L'essai de diffusion traditionnel en régime stationnaire permet de calculer un coefficient de diffusion effectif. Le principe de cet essai est de placer une éprouvette entre deux réservoirs remplis respectivement d'une solution contenant un diffusant, généralement du NaCl, et d'une solution initialement dépourvue de ce diffusant. On utilise souvent une solution basique comme solution de base pour les compartiments amont et aval de manière à éviter de modifier la microstructure de l'éprouvette lors de l'essai. La figure 6.1 illustre le type de montage qui est utilisé pour calculer le coefficient de diffusion des matériaux cimentaires.

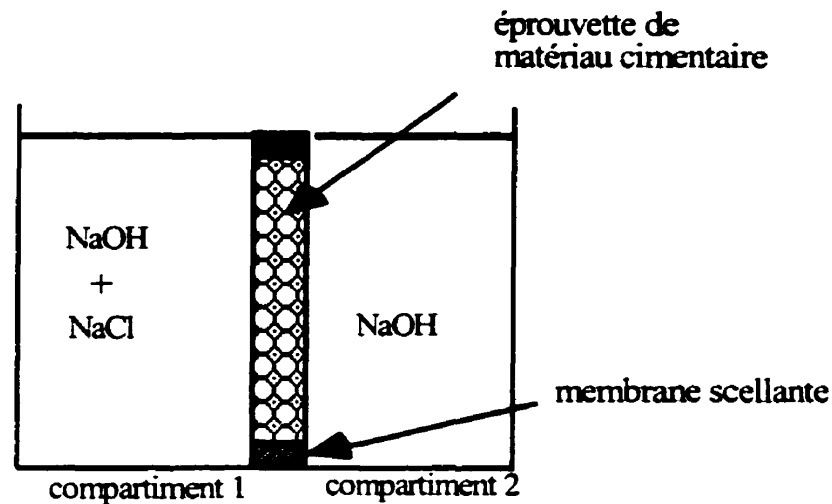


Figure 6.1 - Schéma d'une cellule de diffusion

Sous l'effet du gradient de concentration, les ions chlore du compartiment 1 diffusent vers le compartiment 2. Les concentrations initiales dans les deux réservoirs sont, en principe, maintenues constantes par le renouvellement régulier des deux solutions. La concentration du diffusant est mesurée périodiquement dans le réservoir 2, soit dans la solution aval, et les données sont portées dans un graphique de la concentration cumulée du diffusant de la solution aval en fonction du temps. Les mesures sont effectuées jusqu'à ce que l'on observe un régime stationnaire.

On calcule alors le flux de chlorures traversant l'éprouvette à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe du graphique de la concentration en chlorures de la solution aval en fonction du temps. La figure 6.2 illustre le type de courbe que l'on observe pour un essai de diffusion aux ions chlore.

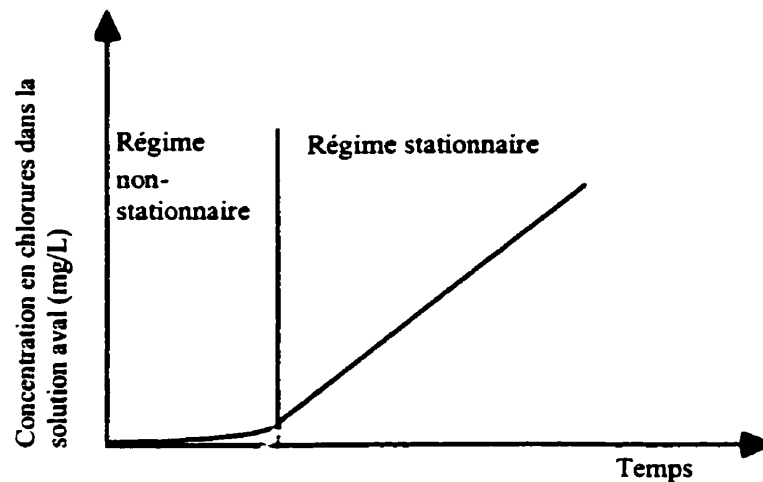


Figure 6.2 - Évolution de la concentration cumulée en ions chlore dans le compartiment aval en fonction du temps

Dans cet essai, le processus de diffusion est généralement décrit par la première loi de Fick (éq. 3.7):

$$J = -D_e \frac{dc_F}{dx} \quad (3.7')$$

Cette méthode a été utilisée par plusieurs chercheurs pour étudier, entre autre, la diffusion de différentes espèces dans les pâtes de ciment durcies [PAGE et coll., 1981]. Cependant, il est important de noter que, compte tenu de la durée qui peut aller jusqu'à quelques années, l'essai est réservé aux pâtes de ciment et aux mortiers pour des raisons de représentativité des éprouvettes. L'interprétation des résultats de ce type d'essai repose également sur quelques hypothèses:

- la différence de concentration entre le compartiment amont (1) et aval (2) reste constante au cours de l'essai;
- il n'y a pas de potentiel local induit par les particules chargées;
- il n'y a pas d'interaction entre les flux des différents ions;
- l'activité ionique de la solution est négligeable.

6.2.2 Diffusion en régime non stationnaire: la technique du profil des concentrations

La technique du profil de concentration est une méthode qui nécessite des conditions d'écoulement en régime non stationnaire, et qui est réalisée à partir d'un essai d'immersion sur une éprouvette massive. Dans ce type d'essai, l'extrémité d'un prisme est exposée à la pénétration unidirectionnelle d'une solution contenant des ions diffusants. Après un certain temps "t", l'éprouvette est coupée en tranches selon son axe longitudinal. Le profil des concentrations du diffusant est tracé après avoir mesuré la quantité de chlorures dans chacune des tranches. Les données recueillies sont souvent analysées à l'aide de l'équation suivante, solution de la deuxième loi de Fick:

$$\frac{c_0 - c_x}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf} \left[\frac{x}{\sqrt{(4D_a t)}} \right] \quad (6.1)$$

où D_a est un coefficient de diffusion apparent qui tient compte des interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire, c_0 est la concentration du diffusant à la surface de l'échantillon, c_x est la concentration du diffusant dans l'échantillon à la position x , c_s est concentration initiale du diffusant dans l'échantillon et erf est la fonction erreur qui peut être trouvée dans plusieurs tables mathématiques.

Le lissage de la courbe expérimentale permet alors de calculer le coefficient de diffusion apparent. Cependant, l'équation 6.1 n'est valide que dans le cas où le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration et si l'isotherme d'interaction est linéaire, ce qui n'est généralement pas le cas, comme on a pu le noter aux chapitres 3 et 5.

D'autres auteurs ont proposé une autre façon d'interpréter les essais d'immersion. Par exemple, COLLEPARDI (1995) suggère une relation empirique entre la diffusivité des chlorures et la profondeur de pénétration des chlorures:

$$x_d = 4 (D_a t)^{0.5} \quad (6.2)$$

où « x_d » est la profondeur de pénétration et « t » la durée d'immersion.

Certains auteurs, comme, BUENFELD et NEWMANN (1987) ont observé que le taux de pénétration des chlorures dans le béton diminuait avec le temps, démontrant que le coefficient de diffusion n'était pas constant. Cette constatation implique que la prédiction de la pénétration des chlorures ne peut être interprétée par la seconde loi de Fick. Des chercheurs ont proposé des ajustements; par exemple, MANGAT et MOLLOY (1994) ont proposé, de leur côté, une relation empirique qui tient compte de la variation du coefficient de diffusion en fonction du temps:

$$D_e = D_i t^{-m} \quad (6.3)$$

où « t » est la durée d'exposition, D_i est le coefficient de diffusion effectif au temps $t = 1$ s et « m » est un coefficient empirique qui est relié à l'hydratation.

POULSEN (1993) a également proposé sa solution:

$$D_a = D_{aex} (t_{ex} / t)^{\alpha'} \quad (6.4)$$

où « D_a » est le coefficient de diffusion apparent au temps « t », « D_{aex} » est le coefficient de diffusion mesuré par la méthode d'immersion NT Built 443 et α' est un coefficient empirique qui tient compte de la variation du coefficient de diffusion en fonction du temps.

De leur côté, NILSSON et coll. (1994 et 1996) se sont attardés à l'effet des interactions entre les chlorures et les phases solides du béton sur le coefficient de diffusion effectif, et ont proposé

une relation entre la diffusivité, D_a calculée à partir d'un essai en régime non-stationnaire dans lequel les interactions sont prises en considération et la diffusivité, D_e calculée à partir d'un essai en régime stationnaire:

$$D_a = \frac{D_e}{p \left(1 + \frac{\partial c_b}{\partial c_f} \right)} \quad (6.5)$$

Malgré ces dernières propositions, le principal problème de ces essais d'immersion est la durée, qui peut s'étaler sur plusieurs mois, selon le matériau soumis à l'essai. Pour pallier ce problème, on augmente, dans certain cas, la concentration en chlorures afin d'accélérer le processus de diffusion, comme par exemple le test standardisé Nordtest, (1995) dans lequel on suggère une concentration en NaCl de 165 g/L, soit environ 3 mol/L de chlorures. La durée de l'essai est ainsi réduite à 35 jours.

Les modèles proposés ci-dessus sont intéressants dans la mesure où ils apportent des améliorations aux méthodes traditionnelles de détermination de la diffusivité. Soulignons, toutefois, qu'il est important de faire une distinction entre les chlorures libres et les chlorures totaux mesurés dans l'éprouvette. De plus, l'utilisation d'équations basées sur les lois de Fick implique, entre autres, que les chlorures ne sont pas des particules chargées et qu'ils ne sont pas influencés par les autres ions présents dans la solution interstitielle. Le transport mesuré à travers le matériau relève également exclusivement de la période pendant laquelle on fait la mesure, c'est-à-dire qu'on ne considère pas l'évolution du matériau dans le temps.

6.3 Essais de Migration

Le principe de l'essai de migration est d'accélérer le mouvement des ions au moyen d'un champ électrique externe. La diffusivité des chlorures dans le matériau cimentaire est calculée à partir de relations entre la diffusion et la migration, et, comme dans le cas de la diffusion

pure, on peut exploiter le régime stationnaire ou le régime non-stationnaire du transport ionique.

6.3.1 Migration en régime stationnaire

Le montage expérimental d'un essai de migration, aussi appelé essai de diffusion accéléré, est illustré à la figure 6.3. Comme dans le cas de l'essai de diffusion traditionnel, le compartiment 1 contient une solution source de chlorures, et le compartiment 2, ne contenant initialement aucun ion chlore, recueille les chlorures. Deux électrodes sont placées de chaque côté de l'éprouvette de béton de façon à pouvoir appliquer un champ électrique dans la cellule.

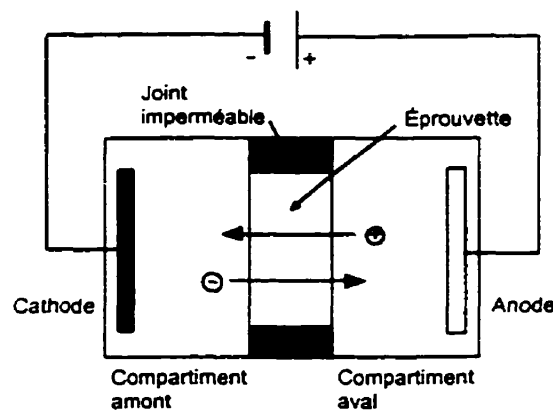


Figure 6.3 - Principe de l'essai de migration

GOTO et ROY (1981) sont parmi les premiers à avoir utilisé un champ électrique pour accélérer le transport des ions chlore à travers une éprouvette de matériau cimentaire. Ils ont proposé d'appliquer un potentiel de 2 V à travers une éprouvette de pâte de ciment, en considérant que la perturbation causée par le champ électrique ne pouvait altérer le processus de diffusion. Ils utilisent alors la première loi de Fick (équ. 3.7) pour calculer le coefficient de diffusion des ions chlore. S'inspirant des essais de GOTO et ROY, DHIR et coll. (1990) ont choisi d'augmenter la différence de potentiel à travers l'éprouvette à 10 V, ce qui permet d'obtenir un régime stationnaire après quelques jours d'essais. Ils proposent également de calculer la diffusivité à partir de la première loi de Fick.

Il est toutefois important de noter que la loi de Fick ne s'applique plus lorsqu'un gradient de potentiel chimique est ajouté un gradient de potentiel électrique, car ces deux mécanismes sont différents. Pour cette raison, les deux interprétations proposées ci-dessus ne sont pas valides.

L'essai ASTM C 1202-91, aussi appelé AASHTO T227-83, est le premier essai normalisé développé dans le but d'accélérer le transport des chlorures dans un béton. C'est un essai de "perméabilité aux ions chlore" accéléré par un champ électrique. Cette méthode est basée strictement sur la mesure de la quantité de courant qui traverse le béton sur une courte période de temps, et il permet d'obtenir des renseignements sur la "perméabilité du béton à la pénétration des ions chlore". L'essai consiste à introduire une éprouvette de béton entre deux électrodes (habituellement des grilles de cuivre) dans un système à deux réservoirs, dont l'un renferme une solution de 3% de NaCl et l'autre, une solution de NaOH à 0,3M. On recommande d'appliquer une différence de potentiel de 60 V entre les deux électrodes, après quoi on mesure la quantité d'électricité (en coulombs) ayant traversé la cellule sur une période de six heures. L'essai associe la "perméabilité aux ions chlore" à la quantité de coulombs ayant traversé le béton. La qualité du béton est déterminée à l'aide d'une échelle qualitative. Cette méthode est encore aujourd'hui le seul essai normalisé en Amérique du Nord permettant de caractériser le matériau en fonction de la pénétration des ions chlore.

Soulignons que l'essai de "perméabilité aux ions chlore" pose quelques problèmes. Par exemple, lorsqu'on mesure la quantité de courant ayant traversé la cellule, on tient compte du courant total et non du courant correspondant aux seuls ions chlore. En effet, ce ne sont pas uniquement les chlorures qui sont en mouvement mais tous les ions dans des proportions connues par leur "nombre de transport" (section 3.3). Il faut également noter que le voltage est particulièrement élevé dans le test ASTM, ce qui peut entraîner l'apparition de chlore gazeux à l'anode ou induire un dégagement de chaleur se traduisant par un écoulement (flux d'ions) plus rapide.

Il existe d'autres types d'essais qui visent une meilleure caractérisation des propriétés de transport du matériau. La plupart d'entre eux utilisent un montage semblable à celui de l'essai normalisé ASTM 1202-C91. Parmi ces essais, on retrouve l'essai Nordtest Build 355, qui est

une version modifiée de l'essai AASHTO T227-83, et qui a été développé par l'Université des Sciences et de la Technologie de Norvège. Beaucoup d'améliorations ont été apportées à la méthode décrite ci-dessus. On a, entre autres, réduit le potentiel à 12 V, et on mesure l'évolution de la concentration en chlorures dans le compartiment aval. On introduit également le coefficient de perméabilité des chlorures, « K_{Cl} », qui est calculé à partir du flux de chlorures en régime stationnaire et des caractéristiques géométriques de la cellule de migration. Le coefficient de perméabilité est calculé de la façon suivante:

$$K_{Cl} = \frac{V}{S} \frac{L}{c_0} \frac{dc}{dt} \quad (6.6)$$

Cette relation permet d'estimer la perméabilité du matériau face à la pénétration des ions chlore mais ne peut être directement reliée à la diffusivité du matériau.

ZHANG et GJORV (1994) ont également développé un essai accéléré dans lequel on réduit la différence de potentiel à 12 V et on mesure l'évolution de la concentration en chlorures dans la solution aval. Les auteurs suggèrent de calculer un coefficient de diffusion des chlorures à partir des mesures de flux de chlorures et de relations théoriques de la diffusion et de la migration des ions. Les auteurs se basent sur la relation d'Einstein (équ.3.17) pour calculer le coefficient de diffusion:

$$D_{e,i} = \frac{300kT}{z_i e_0 \Delta\psi} \frac{V}{S} \frac{L}{c_0} \frac{dc}{dt} \quad (6.7)$$

Cependant, cette équation n'est valide que dans le cas où l'on considérerait que la solution source de chlorures est infiniment diluée. Ce qui n'est pas le cas de la plupart des applications que l'on rencontre dans les sites naturels. ZHANG et GJORV (1994) ont alors proposé de corriger les équations de diffusion en introduisant un facteur de correction pour les interactions ioniques. Ce facteur de correction a pour but de tenir compte, entre autres, des réactions chimiques entre les chlorures et les hydrates de la pâte de ciment ainsi que les phénomènes d'adsorption physique sur les parois de la structure poreuse de l'éprouvette de

béton. Ces phénomènes peuvent avoir pour effet de réduire ou bloquer l'écoulement des ions dans les pores du béton. Ainsi, le mouvement des ions dans une solution de chlorures peut être modifié. Le facteur de correction a la forme suivante:

$$\beta_o = \frac{v_o}{v} \quad (6.8)$$

où β_o = facteur de correction pour les interactions ioniques;

v_o = vitesse de migration des ions chlore dans une solution infiniment diluée et sans interactions ioniques;

v = vitesse de migration des ions chlore dans une solution concentrée.

Le facteur de correction β_o dépend de la concentration, du type de la solution de chlorures et de la température durant l'essai, mais reste indépendant du champ électrique appliqué. En introduisant le facteur de correction dans l'équation (6.7), le calcul de la diffusivité des chlorures devient:

$$D_{e,i} = \beta_o \frac{300kT}{z_i e_o \Delta\psi} \frac{V}{S} \frac{L}{c_o} \frac{dc}{dt} \quad (6.9)$$

Pour plus de commodité, toutes les constantes universelles dans l'équation (6.9) peuvent être combinées dans une seule équation du coefficient de correction β_c et tous les paramètres expérimentaux dans un autre, soit le facteur α_c , où:

$$\beta_c = \beta_o \frac{k}{z e_o} \quad (6.10 \text{ et } 6.11)$$

$$\alpha_c = \frac{T}{\Delta\psi} \frac{LV}{c_o S}$$

Alors, l'expression du calcul du coefficient de diffusion devient;

$$D_e = \beta_c \alpha_c \frac{dc}{dt} \quad (6.12)$$

Dans leurs travaux, ZHANG et GJORV (1994) donnent quelques valeurs de β_0 pour des solutions de différentes concentrations en NaCl. Cependant, d'après leurs résultats, les facteurs de correction ne sont plus valides pour des concentrations de NaCl au-dessus de 0,5 M. Ce type de correction nécessite donc quelques ajustements et davantage d'expérimentation avant d'être validé.

ANDRADE (1993) a pour sa part proposé de calculer le coefficient de migration à partir de l'enregistrement de l'intensité du courant pendant l'essai de migration. Ainsi, à partir de la théorie sur la densité de courant, on écrit que le flux d'une espèce ionique j est proportionnel à l'intensité totale du courant:

$$J_j = It_j / z_j F \quad (3.59)$$

le "nombre de transport" t_j étant le facteur de proportionnalité du transport de courant par l'espèce ionique " j ". Si on considère la relation de Einstein dans laquelle on remplace l'expression de la mobilité conventionnelle par l'équation (3.59), on obtient l'équation de Nernst-Einstein:

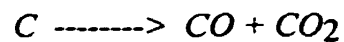
$$D_e = \frac{RT}{nF^2} \wedge_{Cl} = \frac{RT}{nF^2} \cdot \frac{It_{Cl}}{\Delta\psi} \cdot \frac{L}{S} \cdot \frac{I}{c_{Cl} z_{Cl}} \quad (6.13)$$

où \wedge_{Cl} est la conductivité équivalente, $\Delta\psi$ est le potentiel appliqué aux bornes du béton, S est la surface de l'éprouvette et L , l'épaisseur de l'éprouvette.

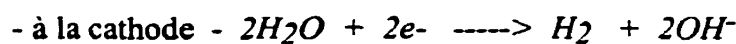
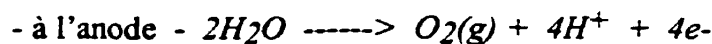
Il est important de souligner que l'interprétation des résultats des essais de migration à partir des équations précédentes est basée sur certaines hypothèses et conditions d'essai; par exemple, on néglige le terme de diffusion dans les équations. Un autre facteur pouvant affecter les résultats d'essai est la diminution de la concentration de chlore dans la solution source de chlorures pendant l'essai. Pour éviter le plus possible les effets de cet appauvrissement, le volume du compartiment 1 (figure 6.3) doit être suffisamment grand ou le

temps de l'essai doit être relativement court, pour maintenir une concentration c_0 à peu près constante. Certains phénomènes peuvent se développer dans la cellule de diffusion lors de l'application d'un champ électrique. Ces phénomènes, s'ils ne sont pas contrôlés, risquent de modifier la composition des solutions de base (par exemple le pH), la concentration en chlorures libres dans la solution aval, etc. Ces phénomènes, souvent attribuables au choix des électrodes et des électrolytes, peuvent provoquer les effets suivants:

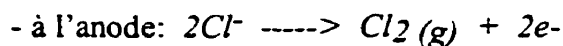
- dissolution du métal qui génère de l'oxyde à l'anode dans le cas où elle est constituée d'un métal oxydable, comme le cuivre. Dans le cas d'électrodes de graphite, le processus sera le suivant:



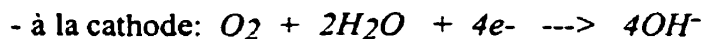
- dissipation de gaz par l'électrolyse de l'eau avec dégagement d' O_2 à l'anode, et de H_2 à la cathode, selon:



- non seulement l'électrolyse de l'eau mais l'oxydation du Cl^- peut apparaître si le voltage est assez fort pour produire du Cl_2 :



tandis que la réduction d'oxygène suit la réaction:



Toutes ces réactions tendent à maintenir l'électroneutralité de l'expérience, laquelle est une des bases des réactions électrochimiques. La figure 6.4 illustre les réactions que l'on peut rencontrer à l'anode et à la cathode.

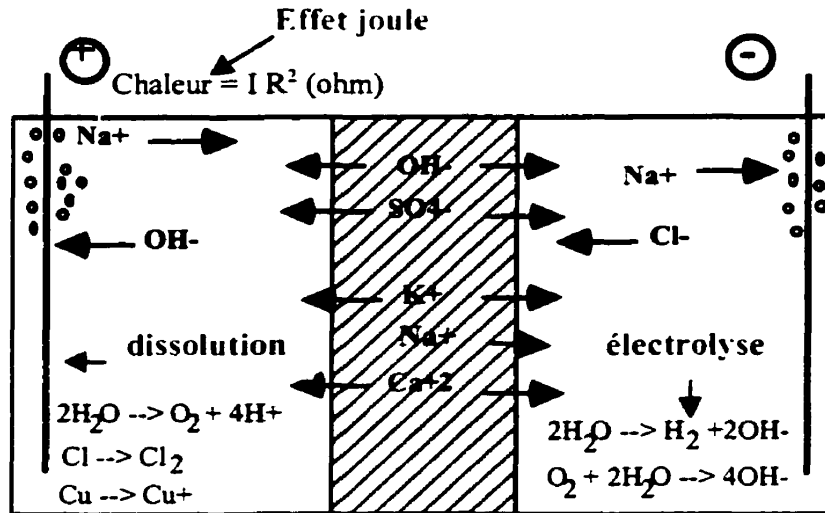


Figure 6.4 - Réactions résultant de l'application d'un champ électrique lors d'un essai de migration (tiré de ANDRADE, 1993)

Il est possible que quelques-uns des facteurs énumérés ci-dessus influencent les résultats de l'essai de migration en modifiant les conditions de l'essai (composition des solutions) ou en sous-estimant la concentration en chlorures dans le compartiment aval à cause de la formation de chlore gazeux à l'anode. Il est donc important d'en limiter l'influence; par exemple en contrôlant ou en gardant le courant assez faible ou un voltage assez faible en relation avec la résistance électrique du béton testé, afin d'éviter la formation de gaz aux électrodes. L'utilisation d'un voltage modéré peut aussi diminuer le dégagement de chaleur.

6.3.2 Migration en régime non-stationnaire

Le coefficient de diffusion calculé à partir de la mesure du flux de chlorures en régime stationnaire est un coefficient de transport qui ne tient pas compte de l'ensemble des interactions chlorures/phases hydratées du ciment. Les seules interactions qui influencent la mesure en régime stationnaire sont celles qui modifient la structure poreuse ou celles qui résultent d'une modification des effets de double couche par l'application du champ électrique extérieur.

La détermination de la diffusivité apparente, qui tient compte des interactions chlorures/solide, se fait à partir de la porosité du matériau et de la capacité de fixation des chlorures par la pâte de ciment, soit le rapport entre la quantité de chlorures fixés, c_b et la quantité de chlorures libres, c_F dans la solution des pores, ou encore, à partir d'un essai de migration en régime non-stationnaire.

Le principe de l'essai de migration en régime non-stationnaire est le même que l'essai de diffusion des ions chlore en régime non-stationnaire présenté dans la section 6.1.2, auquel on ajoute une différence de potentiel pour accélérer le transport des ions. Tout comme dans l'essai de diffusion, on analyse l'éprouvette après un certain temps, en mesurant la concentration en chlorures à différentes profondeurs dans l'éprouvette afin de tracer le profil des concentrations.

ANDRADE et coll. (1994) réalisent ce type d'essai sur des éprouvettes de béton cylindriques auxquelles ils juxtaposent un réservoir à l'une des deux extrémités. Le réservoir est rempli d'une solution de 0,5 M de NaCl, et on y introduit une grille d'acier faisant fonction de cathode, que l'on raccorde à une source de courant continu. L'anode est également une grille d'acier placée à l'autre extrémité de l'éprouvette. Une éponge humide est placée entre l'extrémité de l'éprouvette de béton et l'anode. On applique ensuite une différence de potentiel de 12 V dans le système sur une période variant entre 24 et 100 heures, période pendant laquelle on enregistre l'intensité du courant passant à travers le système et la diminution de chlore dans le réservoir contenant la cathode.

Après l'essai, l'éprouvette est coupée en sections afin d'analyser la concentration en chlorures totaux dans chacune des tranches. Cette analyse est réalisée à l'aide de la méthode de Fluorescence X. Cette équipe de chercheurs propose de calculer le coefficient de diffusion des ions chlore à l'aide l'équation suivante:

$$c_x = c_0 \operatorname{erfc} \frac{x}{2 \sqrt{\frac{FzE}{RT} D_a t}} \quad (6.14)$$

où c_r est la concentration en chlorures totaux dans l'échantillon à la position x et D_a est le coefficient de diffusion qui tient compte des interactions. Cette relation suppose que le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration en chlorures et que la relation qui décrit les interactions est linéaire.

TANG et NILSSON (1992) ont également proposé un essai de laboratoire très utile pour l'évaluation de la diffusivité des chlorures dans le béton. On y utilise une éprouvette de béton cylindrique de 50 mm d'épaisseur dont la surface extérieure est recouverte d'une bande scellante de 150 mm de largeur. Cette bande scellante doit dépasser de 100 mm les côtés de l'éprouvette pour retenir 150 ml de solution d'eau saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lors de l'essai. L'éprouvette scellée est d'abord immergée dans une solution d'eau saturée de chaux pendant au moins 24 heures afin de la saturer. Ensuite, on installe l'éprouvette sur un support de plastique qui est à son tour immergé dans une solution contenant 3% de NaCl dans une solution d'eau saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La figure 6.5 illustre le montage développé par TANG et NILSSON.

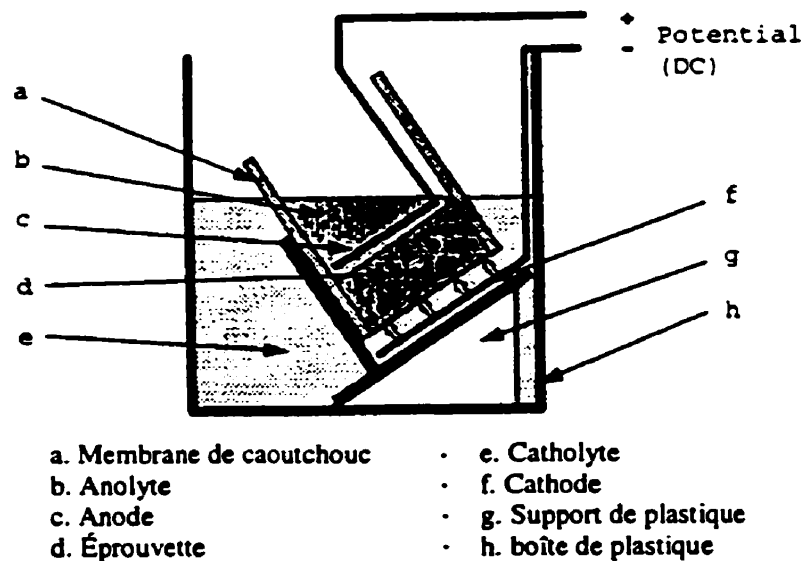


Figure 6.5 - Schéma illustrant le montage de TANG et NILSSON, (1992)

Une différence de potentiel de 30 V est appliquée à travers le cylindre pour un temps donné, pendant lequel on enregistre la température de la solution et le courant électrique. Après l'essai, les cylindres sont sciés en deux le long de leur axe longitudinal pour mesurer la profondeur de pénétration des ions à l'aide de la technique de colorimétrie au nitrate d'argent.

Pour interpréter les résultats de leur essai de migration, NILSSON et TANG se basent sur l'équation de transport de Nernst-Planck, considérant un processus de diffusion-migration unidirectionnel:

$$J = -D_e \frac{dc}{dx} + D_e \frac{zFEc}{RT} \quad (3.19')$$

Pour un transport ionique en régime non-stationnaire, considérant un coefficient de diffusion indépendant de la concentration, et pour un phénomène d'interaction linéaire, l'équation prend la forme suivante:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dJ}{dx} = D_a \frac{d^2c}{dx^2} - D_a \frac{zFE}{RT} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (6.15)$$

La solution analytique de l'équation de la conservation de la masse est posée comme suit:

$$c_x = \frac{c_0}{2} \left[e^{ax} \operatorname{erfc} \left(\frac{x + aD_a t}{2\sqrt{D_a t}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{x - aD_a t}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right] \quad (6.16)$$

où $a = zFE/RT$ et erfc est le complément de la fonction erreur $\operatorname{erfc} = (1-\operatorname{erf})$. Cette équation permet donc de calculer la diffusivité des chlorures dans le béton pour un essai en régime non-stationnaire. La figure 6.6 montre les profils de pénétration des chlorures décrits par cette relation.

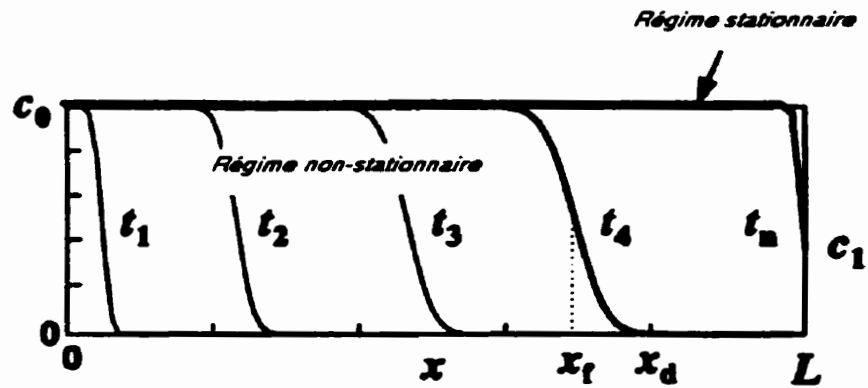


Figure 6.6 - Profil des concentrations en chlorures à travers une éprouvette selon l'équation (6.16) (tiré de TANG, 1996)

Se basant sur l'équation (6.16), TANG propose une relation entre le point d'inflexion, x_f observés sur les profils de concentration (voir figure 6.6) et le coefficient de diffusion apparent:

$$x_f = \frac{zFE}{RT} D_a t \quad (6.17)$$

ou

$$D_a = \frac{RT}{zFE} \cdot \frac{x_f}{t} \quad (6.18)$$

Bien que cette dernière expression paraisse simple, la détermination du point d'inflexion, x_f , à partir de l'essai expérimental reste assez difficile. TANG (1995) propose alors une relation entre x_d , la profondeur de pénétration et x_f , dans laquelle x_d est facilement déterminée par la technique de colorimétrie. Alors la solution numérique pour l'ion chlore lorsque $E = -600\text{V/m}$ et $T = 298^\circ\text{K}$ (25°C) est:

$$x_f = x_d - 1,061 x_d^{0,589} \quad (6.19)$$

Donc, le coefficient de diffusion apparent, D_a , est calculé en introduisant l'équation (6.19) dans l'équation (6.18):

$$D_a = 1,189 \times 10^{-11} \left(\frac{x_d - 1,061 x_d^{0,589}}{t} \right) \quad (6.20)$$

Cette technique paraît la plus intéressante, cependant elle comporte quand même quelques désavantages et imprécisions. Par exemple, la technique de colorimétrie utilisée pour déterminer la profondeur de pénétration, x_d , n'est pas d'une très grande précision en particulier pour les bétons assez poreux. En fait, la technique de colorimétrie est une technique approximative et qui n'est sensible qu'à une certaine concentration de chlorures donnée (0,07N). D'autre part, l'équation de Nernst-Plank décrit relativement bien le transport des chlorures sous l'action d'un champ électrique; toutefois la solution de l'équation de conservation ne prend pas convenablement en considération l'effet des interactions qui, dans un matériau comme le béton, ne sont pas linéaires. Il reste donc encore quelques points à améliorer avant d'assurer la fiabilité et la précision de cette technique.

6.3.3 Essais de conductivité

Certaines méthodes de caractérisation de la diffusivité des bétons sont basées sur des valeurs de conductivité ou de résistivité. En général, ces méthodes consistent à mesurer la résistivité du matériau ρ_m , et celle de la solution des pores ρ_l pour calculer un rapport qui doit être équivalent au rapport de la diffusivité moléculaire de l'ion dans l'eau D_0 sur le coefficient de diffusion effectif de l'ion dans le matériau D_e .

Le coefficient de diffusion effectif peut alors être calculé par la relation suivante:

$$\rho_m / \rho_l = D_0 / D_e \quad (6.21)$$

Cette méthode permet une mesure simple et rapide de la diffusivité mais suppose que l'on connaisse bien la résistivité de la solution des pores et que la résistivité du matériau soit mesurée sur des éprouvettes saturées.

D'autres approches concernant les mesures de conductivité des solutions proposent plutôt d'utiliser des équations reliant la diffusivité aux propriétés structurales du matériau, comme:

$$D_e = D_f (p T / \tau^2) \quad (6.22)$$

$$\sigma = \sigma_0 (p T / \tau^2) \quad (6.23)$$

où D_e est le coefficient de diffusion effectif des ions dans un milieu poreux saturé, D_f est la diffusivité des ions dans une solution de composition identique à celle de la solution interstitielle du béton, p est la fraction volumique des pores, T est la constrictivité et τ est la tortuosité. L'équation (6.23) est une relation similaire concernant la conductivité où σ et σ_0 sont la conductivité de la solution et la conductivité de la solution initiale avec laquelle l'éprouvette a été saturée.

GARBOCZI (1990), propose plutôt de relier la diffusion et la conductivité à deux propriétés structurales:

$$D = D_f p \tau' \quad (6.24)$$

$$\sigma = \sigma_0 p \tau' \quad (6.25)$$

où τ' est le facteur qui prend en compte la tortuosité et la connectivité de la structure poreuse. La diffusivité est donc déterminée à partir de la relation suivante:

$$\sigma / \sigma_0 = D / D_f \quad (6.26)$$

Ce dernier type d'essai est relativement intéressant dans la mesure où il ne requiert que la mesure de la conductivité des solutions pour calculer la diffusivité. Toutefois, pour calculer la diffusivité du matériau, D_e , on doit faire une estimation des paramètres D_f et σ_0 , car la

description quantitative de la composition de la solution interstitielle reste assez difficile. Il existe également des incertitudes au niveau de la détermination des paramètres de la structure du matériau, comme la porosité et la tortuosité.

D'autre part, STREITCHER et ALEXANDER (1994) ont travaillé à l'élaboration d'un essai de conduction modifié pour lequel ils utilisent un montage semblable à celui proposé dans la norme ASTM C 1202-91. Les auteurs portent une attention particulière à la préparation des éprouvettes; ils sèchent les éprouvettes dans une étuve à 105°C, pour ensuite les saturer dans un dessiccateur avec une solution de chlorures identique à la solution utilisée dans le réservoir amont de la cellule. Cette manipulation permet de diminuer le temps requis pour amener le front de chlorures à travers l'éprouvette de béton, et réduit aussi l'hydratation additionnelle susceptible de se produire avant que les ions chlore ne pénètrent dans toute l'épaisseur de l'éprouvette. Les auteurs saturent leurs éprouvettes de solution de chlorures également dans le but de connaître la conductivité de la solution des pores, car le principe de la méthode est de mesurer le courant électrique au cours de l'essai et de relier ce paramètre à la diffusivité. L'éprouvette présaturée est ensuite placée dans une cellule de conduction où une différence de potentiel de 10 V est appliquée. Le courant est lu immédiatement au début de l'essai et doit servir d'index pour le flux d'ions chlore. Ici, les mesures de concentration en chlore des réservoirs aval et amont ne sont pas nécessaires. Le coefficient de diffusion du chlore dans le béton est alors calculé à partir des mesures du courant et des paramètres décrits dans les équations suivantes:

$$J_c = i/zF \quad (3.59)$$

$$J_c = c u_{conv} E = c v_m \quad (6.27)$$

$$v_m = zF (D_e/RT) \quad (6.28)$$

où J_c est le flux d'ions par conduction et u_{conv} est la mobilité conventionnelle des ions. Dans cette technique, la préparation des éprouvettes est sans doute une bonne manière de saturer l'éprouvette et d'avoir une bonne idée de la composition de la solution contenue dans la porosité du matériau; cependant il est impossible de vérifier si la répartition des chlorures est uniforme dans la structure du matériau.

6.4 Conclusion

De ce chapitre, on retient que les essais de diffusion traditionnels en régime stationnaire et non stationnaire sont plutôt réservés à l'étude des pâtes de ciment et des mortiers. D'autre part, l'essai sous champ électrique semble être une bonne solution pour accélérer le transport des ions à travers l'éprouvette et ainsi réduire la durée de l'expérimentation. Toutefois, la difficulté rencontrée dans la plupart des essais accélérés réside dans l'interprétation des résultats. En effet, on néglige souvent certains termes de la relation qui décrit le transport ionique dans le béton afin de simplifier la résolution de l'équation, et ce sans connaître véritablement l'influence de ces termes sur le mouvement des ions dans le béton.

L'essai en régime stationnaire est celui qui permet le mieux de s'affranchir de la plupart des interactions entre chlorures et hydrates. C'est celui que nous avons cherché à développer dans notre étude. La prédiction de la pénétration des chlorures dans les bétons exige une connaissance de la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire, donc de la courbe d'interaction. Le chapitre suivant présente un inventaire des méthodes classiques de détermination de ces courbes.

Le programme de recherche présenté dans les prochains chapitres vise à mettre au point une procédure expérimentale de migration dans le but de proposer un outil fiable permettant de calculer correctement la diffusivité d'un matériau cimentaire. Ce programme comporte, entre autre, une étude sur l'influence des paramètres de l'essai de migration sur le coefficient de transport ainsi qu'une comparaison des coefficients de transport issus des essais de diffusion et de migration.

Chapitre 7

MÉTHODES DE QUANTIFICATION DES INTERACTIONS ENTRE LES CHLORURES ET LA PÂTE DE CIMENT HYDRATÉ

7.1 Introduction

Comme il a été discuté aux chapitres 4 et 5, la pénétration des chlorures à l'intérieur d'une matrice cimentaire se trouve ralentie par les interactions entre les chlorures et le matériau. La prédiction de la pénétration des ions chlore dans le béton se fait donc à partir de la valeur du coefficient de diffusion effectif déterminé par l'un des essais expérimentaux présentés au chapitre précédent, et en tenant compte de la fonction qui relie la quantité de chlorures liés à la quantité de chlorures libres dans la solution interstitielle.

La relation entre la quantité de chlorures liés à la matrice cimentaire et la quantité de chlorures libres en solution est généralement exprimée sous forme de courbes d'interaction. Celles-ci peuvent être déterminées de différentes façons:

- en ajoutant une quantité donnée de sel de chlorures dans l'eau de gâchage lors de la fabrication d'un mélange de béton, où, après une période de cure minimale, la solution des pores est récupérée par la technique d'extraction de la solution interstitielle, et analysée en chlorures libres;
- en immergeant une éprouvette de béton de petite dimension dans une solution de concentration en chlorures connue. Une fois l'équilibre entre la solution et le solide atteint,

la quantité de chlorures totaux dans l'éprouvette est mesurée généralement par la technique de la dissolution à l'acide nitrique;

- en immergeant un échantillon de béton concassé dans une solution saline de concentration en chlorures connue. Lorsque l'équilibre entre la solution du solide et la solution externe est atteint, la concentration résiduelle en chlorures libres de la solution externe est mesurée. La quantité de chlorures liés est calculée en faisant la différence entre la concentration en chlorures initiale et finale de la solution externe.

Ces techniques sont détaillées dans les prochaines sections de ce chapitre.

7.2 Essai d'extraction de la solution interstitielle

L'essai d'extraction de la solution interstitielle a été développé par LONGUET et coll. (1973). L'avantage de cette méthode est qu'elle donne directement la concentration en chlorures libres de la solution interstitielle. Le désavantage de cette méthode repose sur la fiabilité des résultats obtenus de la technique d'extraction [SAITO et coll., 1992, BYFORS, 1992].

Préparation des éprouvettes

Cet essai est réalisé sur des échantillons de matériau cimentaire dans lesquels une quantité de sel de chlorures est introduite dans l'eau de gâchage lors de la fabrication du mélange. Par la suite, l'éprouvette subit une cure d'environ trois mois avant que l'on procède à l'extraction de la solution interstitielle.

Description de l'essai

Le principe de l'essai est de récupérer la solution des pores en comprimant une quantité suffisante de matériau saturé, à l'aide d'une presse et d'un appareillage pouvant récupérer la solution. La pression qui est normalement exercée sur l'échantillon ne dépasse pas 400 MPa et le temps de l'application de la charge varie entre 10 et 30 minutes. La quantité de liquide

recueillie varie entre 1 et 2 ml. La concentration en chlorures libres de la solution recueillie est alors analysée.

7.3 Essais d'immersion

Les essais d'immersion proposés dans la documentation scientifique ont l'avantage d'être plus rapides et plus simples que l'essai d'extraction de la solution interstitielle. En fait, ces essais s'effectuent sur des éprouvettes de petite dimension ou sur des échantillons broyés. Le principe est d'immerger un échantillon dans une solution de concentration en chlorures connue et d'attendre que l'équilibre s'installe entre la solution interstitielle et la solution externe. On distingue, en général, deux types d'essai d'immersion: la méthode de la concentration à l'équilibre, et la technique de la diminution de la concentration en chlorures de la solution externe.

7.3.1 Méthode de la concentration à l'équilibre

Cet essai consiste à mettre un échantillon de petite dimension, ou une éprouvette broyée en contact avec une solution de concentration en chlorures connue, et de corriger la concentration de la solution externe en renouvelant régulièrement la solution, et ce, jusqu'à ce que l'équilibre entre la solution externe et la solution des pores soit atteint. Après quoi, la teneur en chlorures totaux de l'éprouvette est déterminée. Ce résultat permet de tracer un point de la courbe pour une concentration en chlorures libres donnée.

TANG et NILSSON (1993) ont proposé leur propre essai d'immersion qui a l'avantage d'être plus rapide que l'essai précédent. Cette technique est présentée en détail dans la prochaine section, car elle a fait l'objet d'une étude dans le présent programme de recherche.

7.3.2 Méthode proposée par TANG et NILSSON (1993)

Cette méthode d'immersion est basée sur la diminution de la concentration en chlorures d'une solution dans laquelle est immergée une éprouvette de matériau broyé afin d'accélérer le processus de diffusion des chlorures dans la porosité du matériau.

Préparation des échantillons

Le matériau à l'étude est d'abord réduit en particules de diamètre compris entre 0,25 et 2 mm à l'aide d'un concasseur mécanique, et conservé sous vide au-dessus d'un gel de silice pendant 3 jours, afin de retirer le plus possible d'eau de l'échantillon. Par la suite, ces échantillons sont mis sous vide en atmosphère contrôlée à 11% d'humidité relative (H.R.) à l'aide de chlorure de lithium pour une période minimale de 7 jours. Cette dernière étape est réalisée dans le but de ne conserver qu'une monocouche d'eau adsorbée sur les particules de gel.

Réalisation de l'essai

Le principe de l'essai consiste à mettre en contact environ 25 g d'échantillon concassé et séché à 11% H.R. avec une solution de NaCl saturée en Ca(OH)_2 de concentration en chlorures c_0 , connue. L'échantillon, ainsi que la solution, sont conservés dans un contenant de plastique hermétique et placé dans une salle où la température est contrôlée à $22^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ jusqu'à ce que l'équilibre s'installe entre la solution des pores du matériau et la solution environnante, soit environ 10 à 14 jours. Lorsque l'équilibre est atteint, la concentration en chlorures libres de la solution externe, c_1 , est mesurée par titration potentiométrique. La quantité de chlorures fixés par la pâte de ciment est alors calculée à l'aide de la chute de concentration entre les moments initial et final de l'essai, soit:

$$c_b = \frac{35.45V(c_0 - c_1)}{W} \quad (7.1)$$

où V est le volume initial de solution et W est la masse de l'échantillon. On exprime alors la capacité de rétention des chlorures par une courbe reliant la quantité de chlorures fixés, c_b , à la concentration en chlorures libres, c_1 .

7.3.3 Essai de désorption

TANG et NILSSON (1993) suggèrent aussi d'effectuer une étape de désorption à la suite de l'essai d'immersion. Cette étape permet d'estimer la nature des liaisons entre les chlorures et les hydrates.

Procédure expérimentale

Après l'étape d'adsorption (essai d'immersion), le surplus de solution contenu dans le flacon de plastique est retiré. Ensuite, 200 ml d'eau déionisée saturée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont ajoutés au flacon contenant l'échantillon. Les contenants sont alors rangés à nouveau dans une salle à température contrôlée jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, après quoi la concentration en chlorures libres de la solution externe, c_2 est mesurée. La quantité de chlorures liés de façon irréversible aux hydrates est alors calculée à l'aide de l'équation 7.2:

$$c_b = \frac{35.453[c_0V - c_1V' - c_2(V + V'' - V')]}{W} \quad (7.2)$$

où V' est le volume de solution retirée lors de la filtration, et V'' est le volume de solution dépourvue de chlorures, ajouté lors de la deuxième étape.

La courbe représentant les chlorures liés après désorption peut alors être tracée en fonction de la concentration en chlorures libres à l'équilibre.

7.3.4 Conclusion

En plus d'être rapide, l'essai d'immersion est intéressant dans la mesure où l'on peut étudier l'effet de plusieurs paramètres sur la capacité de fixation, comme par exemple, la composition de la solution, la concentration en ion OH^- , etc. Il existe toutefois des désavantages, comme, par exemple, le séchage du matériau qui peut affecter significativement la composition et la structure des hydrates. On en discutera davantage au chapitre 13.

7.4 **Conclusion**

Les techniques d'immersion présentées ci-dessus ont l'avantage d'être plus représentatives des conditions naturelles d'exposition que l'essai d'extraction de la solution interstitielle, où les sels de chlorures sont ajoutés à l'eau de gâchage. En effet, dans la pratique, les chlorures sont rarement présents en grande quantité dans l'eau de gâchage. Les structures de béton sont généralement exposées aux chlorures après une période minimale de cure durant laquelle le matériel peut s'hydrater.

Les résultats issus des essais d'extraction sont aussi très controversés; en effet, des chercheurs comme NAGATAKI et coll. (1993), MANGAT et MOLLOY (1994) et GLASS et BUENFELD (1995) ont trouvé une plus grande quantité de chlorures libres dans la solution interstitielle que ce qui avait été ajouté initialement dans l'échantillon.

Pour pallier les problèmes rencontrés dans ces derniers essais, une technique améliorée a récemment été proposée par BIGAS (1994). Cette méthode de quantification des interactions consiste à exploiter des données d'essais de diffusion sur éprouvette massive menés à différentes concentrations en chlorures. De ces essais on recueille les données sur le flux de chlorures en régime stationnaire et le temps retard, soit le temps requis pour que les chlorures atteignent un écoulement stationnaire à travers l'éprouvette. La courbe d'interaction est alors tracé à partir de la valeur du temps retard en fonction de la concentration en chlorures dans le

compartiment amont. Cette méthode s'appuie sur des modèles de simulation numérique de transfert de soluté en milieu poreux homogène ou hétérogène. L'avantage de cette technique réside dans la possibilité de mesurer la diffusivité du matériau en plus de sa capacité de fixation. Elle est aussi non-destructive. Cette technique est cependant très longue et se limite, en pratique, à des mortiers. En revanche, on propose, dans le présent projet de recherche, une méthode accélérée pour déterminer les courbes d'interaction sur matériau cimentaire, incluant le béton. Cette méthode a été développée à partir du régime stationnaire des essais de migration et peut alors être appliquée à des éprouvettes de béton. Cette technique est décrite au chapitre 14.

PARTIE III

PROGRAMME DE LA RECHERCHE

Chapitre 8

PROGRAMME DE LA RECHERCHE

8.1 Introduction

Malgré le fait que le nombre de structures atteintes de corrosion des armatures ne cesse de croître et comme il n'existe pas encore de moyen fiable d'empêcher la pénétration des ions chlore dans le béton, il paraît nécessaire de développer une méthode pour évaluer la résistance du béton à la pénétration des ions chlore.

Le but de ce projet de recherche est de développer un outil fiable permettant de mesurer, de façon précise, la diffusivité des ions chlore dans le béton et la capacité de rétention des ions chlore par la matrice cimentaire. Ces deux caractéristiques sont indispensables à l'estimation de la durée de vie d'un ouvrage de béton soumis à un environnement agressif.

Les objectifs spécifiques de cette recherche sont l'étude des mécanismes de migration des ions chlore dans les essais de migration, d'une part et la capacité de fixation des chlorures par la pâte de ciment, d'autre part.

8.2 Matériaux utilisés

Le programme expérimental a été réalisé en utilisant différents mélanges de pâte de ciment et de mortiers. Le choix de ces matériaux a été fait en fonction de l'utilisation d'essais de diffusion traditionnels pour comparer les mécanismes de transport dans les essais de diffusion et de migration. Les techniques de caractérisation de la matrice cimentaire qui ont été utilisées dans ce programme de recherche sont aussi beaucoup plus fiables sur les pâtes de ciment et mortiers.

Les liants utilisés pour la fabrication des éprouvettes de pâte sont des ciments Portland de type 10, 30, 50 (selon la norme canadienne), ainsi qu'un ciment de type 10 contenant 8% de fumée de silice. Les mélanges de mortiers ont été confectionnés avec des ciments de type CPA CEM I 42,5, CPA CEM I 52,5 HTS et CPA CEM I 52,5 (selon la norme française).

Les pâtes ont été fabriquées à rapports eau/liant de 0,55, 0,45 et 0,35. Tous les mortiers ont été produits à un rapport eau/ciment de 0,50. Les compositions chimiques et minéralogiques de tous les liants sont données dans les tableaux 8.1 et 8.2. Le tableau 8.3 donne les proportions des mélanges de mortier.

Tableau 8.1 - Analyse chimique et composition minéralogique des ciments utilisés dans la fabrication des pâtes de ciment

	CIMENT			
	type 10	type 30	type 50	type 10FS
SiO ₂ (%)	20,72	19,27	22,7	92,64
Al ₂ O ₃ (%)	4,24	5,2	3,4	0,55
Fe ₂ O ₃ (%)	2,96	2,27	4,3	1,79
CaO(%)	62,43	62,7	63,8	0,83
MgO(%)	2,46	2,35	1,4	0,58
K ₂ O(%)	0,31	0	0,7	0,01
Na ₂ O(%)	0,06	0,83	0,23	0,08
TiO ₂ (%)	0,22	-	-	0,15
C ₃ S*	55	58	51,5	-
C ₂ S*	18	12	26,1	-
C ₃ A*	6	10	1,8	-
C ₄ AF*	9	4	13,1	-

* selon les équations de Bogue

Tableau 8.2 - Analyse chimique et composition minéralogique des ciments utilisés dans la fabrication des mortiers

	CIMENT		
	CPA CEM I 42,5	CPA CEM I 52,5 HTS	CPA CEM I 52,5
SiO ₂ (%)	19,6	22,80	20,89
Al ₂ O ₃ (%)	4,8	2,79	5,02
Fe ₂ O ₃ (%)	3,2	2,06	1,89
CaO(%)	64,1	66,95	64,96
MgO(%)	0,9	0,98	0,88
K ₂ O(%)	0,6	0,26	0,50
Na ₂ O(%)	0,2	0,31	0,08
TiO ₂ (%)	0,3	0,15	0,30
C ₃ S*	64	67	59
C ₂ S*	13	16,5	14,5
C ₃ A*	8	4,5	11,5
C ₄ AF*	11	6,5	6,5

* selon les équations de Bogue

Tableau 8.3 - Proportions des mélanges de mortier

Type de ciment	CPA CEM I 42,5	CPA CEM I 52,5	
		HTS (M1)	CPA CEM I 52,5 (M2)
Ciment (kg/m ³)	519	450	450
Eau (kg/m ³)	257	225	225
Sable 0,6/1,2mm(kg/m ³)	1067		
Sable 1,2/2,5mm(kg/m ³)	457		
Sable 0/2 mm(kg/m ³)		1350	1350

Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de pâte de ciment ont été confectionnées dans des moules de 220 mm de long par 100 mm de diamètre. Les moules ont été remplis en deux couches successives et vibrés environ 10 secondes à chaque couche. Les moules ont ensuite été placés dans un support qui assurait une rotation des cylindres à raison de 6 tours/minute pendant 24 heures pour éviter la ségrégation. Une fois démoulés, les cylindres de pâte de ciment ont été conservés dans un bassin d'eau saturée de chaux. Les mélanges de mortiers ont été coulés dans des moules cylindriques de 95 mm de diamètre et de 220 mm de hauteur. Les cylindres de mortier ont subi une cure humide de 24 heures dans une chambre humide contrôlée à 20°C avant d'être démoulés et maintenus dans de l'eau saturée de chaux jusqu'à ce qu'ils soient sciés et testés.

8.3 Dispositifs expérimentaux

8.3.1 Essais de diffusion

Le type d'essai de diffusion traditionnel qui a été retenu pour cette étude est celui présenté dans la section 6.1.1. Les essais ont été réalisés à partir de deux montages de diffusion de géométrie différente. Les premiers essais de diffusion ont été réalisés sur des pâtes de ciment avec des cellules de diffusion ayant des compartiments d'une capacité de 2,75 litres chacun, dans lesquels les solutions étaient respectivement constituées de NaCl à 0,500 mol/L dissous dans une solution de NaOH à 0,300 mol/L dans le compartiment amont, et de NaOH à 0,300 mol/L dans le compartiment aval [EL-BELBOL et BUENFELD, 1989]. La concentration des solutions amont et aval a été corrigée régulièrement afin de conserver les concentrations constantes au cours de l'essai.

Dans le deuxième type d'essai, la capacité du compartiment amont de la cellule de diffusion a été augmentée à 12 litres afin de réduire les opérations de correction de la concentration en chlorures de la solution. Pour des raisons de commodité, le volume du compartiment aval a été réduit à 300 ml, la solution aval nécessitant un dosage plus régulier et un renouvellement de solution plus fréquent. Les solutions adjacentes à l'éprouvette étaient respectivement constituées de NaCl à différentes concentrations dissous dans une solution de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L dans le compartiment amont, et d'une solution de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L dans le compartiment aval.

Les essais de diffusion ont été réalisés sur des éprouvettes de pâte de ciment de 11 mm d'épaisseur (dans la première série d'essais) et de 16 mm d'épaisseur pour les éprouvettes de mortier (dans la deuxième série d'essais), afin de respecter la représentativité des matériaux qui constituent le mélange. Ces essais se sont déroulés sur une période de temps variant entre 15 et 25 mois et certains sont toujours en cours.

8.3.2 Essais de migration

Le montage de migration choisi est illustré sur la figure 8.1 où les compartiments amont et aval ont chacun un volume de 2,75 litres. La différence du montage de migration réside dans l'application de la différence de potentiel au moyen d'électrodes de graphite et de titane plaqué d'oxyde de ruthénium [RODGERS, 1995]. Les essais de migration ont été réalisés sur des éprouvettes d'épaisseur variant entre 15 et 30 mm. La durée maximale des essais était d'environ deux semaines.

Les solutions adjacentes à l'éprouvette étaient respectivement constituées de NaCl (pour des concentrations comprises entre 0,028 mol/L et 1,410 mol/L) dissous dans une solution de NaOH à 0,300 mol/L dans le compartiment amont, et de NaOH à 0,300 mol/L dans le compartiment aval. Certaines campagnes d'essais ont été effectuées avec des solutions de base constituées de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L, une composition se rapprochant de la solution interstitielle de certains mortiers d'après les travaux de SCHMIDT et ROSTASY, (1993). Dans la plupart des cas, la valeur du potentiel appliqué aux bornes de la cellule était de 10 V. Les solutions ont été continuellement agitées afin de conserver une solution homogène tout au long de l'essai.

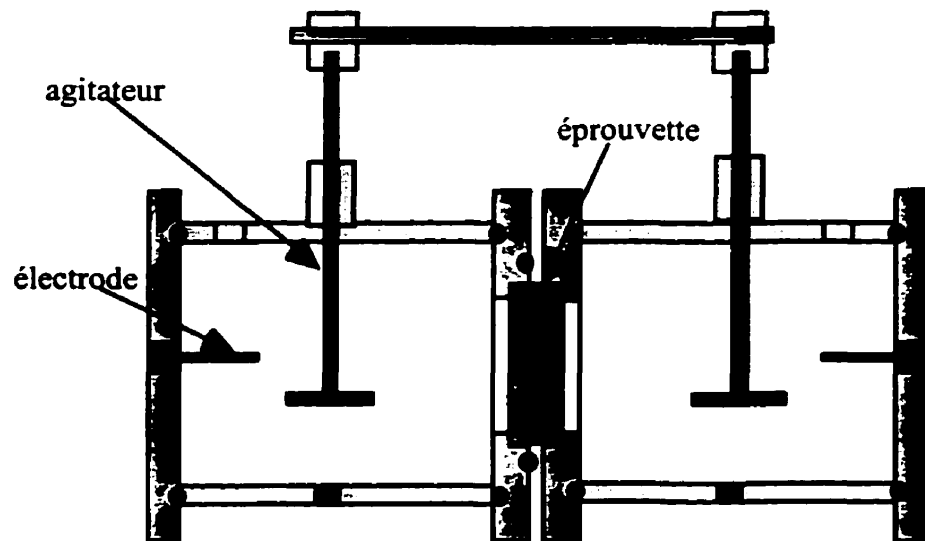


Figure 8.1 - Représentation du montage de l'essai de migration

8.4 Programme expérimental concernant l'étude des mécanismes de migration des chlorures dans le béton

Le programme expérimental visant la mise au point d'un essai de migration comporte deux objectifs spécifiques: le premier est l'évaluation de l'effet de différents paramètres de l'essai de migration sur la mesure du coefficient de diffusion des ions chlore, le deuxième est l'étude de l'influence du champ électrique sur la microstructure de la pâte de ciment.

8.4.1 Influence de différents paramètres sur les résultats de l'essai de migration

À la lumière de la synthèse des différents types d'essais de migration existants (chapitre 6), on note une grande variabilité dans le choix des paramètres expérimentaux [WHITING, 1981, DHIR et coll., 1990, TANG et NILSSON, 1992 et ANDRADE et coll., 1994]. Une campagne d'essais portant sur l'influence de certains paramètres de l'essai de migration sur le coefficient de diffusion a donc été menée.

Cette série d'essais a été réalisée sur des mélanges de pâtes de ciment et de mortier. Les paramètres retenus pour l'étude sont les suivants:

1. **les conditions aux limites:** pour respecter la solution des équations qui décrivent les phénomènes de transport, il faut conserver les conditions aux limites constantes tout au long de l'essai;
2. **la concentration initiale en chlorure:** la mobilité ionique des espèces en solution peut être modifiée par les variations de concentration en chlorures dans la solution amont et, par conséquent, influencer le coefficient de diffusion des chlorures;
3. **le type de solution:** la composition ionique de la solution peut influencer les interactions entre les ions, et ainsi avoir un effet sur le flux des ions chlore;

- 4 **le potentiel appliqué**: la différence de potentiel semble avoir une influence directe sur la migration [ANDRADE, 1992]; en effet, on a déjà pu remarquer qu'un potentiel élevé influençait significativement la température du système; d'autre part, on ignore si on peut négliger le terme de diffusion dans l'équation de Nernst-Planck lorsque le potentiel est très faible.

Les essais qui ont été réalisés dans le cadre de ce projet sont les suivants:

1. des essais de migrations suivant les conditions suivantes:
 - essai sans renouvellement des solutions aval et amont;
 - essai avec renouvellement aval uniquement;
 - essai avec renouvellement aval et amont.
2. des essais de migration avec différentes concentrations en chlorures dans le compartiment amont, soit des concentrations comprises entre 0,028 et 1,128 mol/L de chlorures, et des essais de migration sur des éprouvettes d'épaisseur variable;
3. des essais de migration pour deux types de solution de base, soit une solution constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L, et une autre solution constituée de NaOH à 0,300 mol/L;
4. des essais de migration à concentration en chlorures fixe, mais à différents potentiels, soit 2, 5, 10, 20 et 30 V.

L'évolution du pH, le courant et la résistivité des solutions du montage sont des caractéristiques qui ont aussi été enregistrées au cours de certains essais, car ces grandeurs peuvent donner des informations utiles concernant les mécanismes de migration.

8.4.2 Influence du champ électrique sur la microstructure de la pâte de ciment

Les essais de migration des ions chlore ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années [TUUTTI, 1982, ROSENBERG et coll., 1989 et NILSSON et coll., 1996]. Les travaux publiés sur le sujet ont été, pour la plupart, essentiellement consacrés à l'étude des mécanismes de transport des ions dans les matériaux cimentaires. Peu de chercheurs se sont attardés à vérifier si la microstructure des bétons pouvait être affectée par

l'application d'un champ électrique. De plus, les quelques observations expérimentales disponibles sur le sujet sont contradictoires. Alors que certaines données indiquent que l'application d'un champ électrique contribue à augmenter la densité de la pâte de ciment [TANG, 1995], d'autres montrent que la microstructure du béton peut être altérée de façon significative au cours d'un essai de migration [EL-BELBOLD et BUENFELD, 1989, DELAGRAVE, 1996 et GÉRARD, 1996]. Quoique les différentes études sur le sujet aient été menées dans des conditions bien différentes, il n'en demeure pas moins que l'on connaît encore mal l'effet de l'application d'un champ électrique sur les propriétés microstructurales du béton.

Une campagne d'essais a donc été programmée pour évaluer l'effet du champ électrique sur la microstructure de la pâte de ciment. Ces essais ont été réalisés sur des mélanges de pâtes de ciment et ont nécessité l'utilisation du montage de migration, ainsi que différentes méthodes de caractérisation de la pâte de ciment hydraté.

L'état de la dégradation des éprouvettes a été étudié à l'aide des essais de caractérisation suivants: par diffraction des rayons X (DRX), thermogravimétrie, observation au microscope électronique à balayage (MEB) et porosimétrie au mercure.

Après chaque essai de migration, l'éprouvette a immédiatement été retirée du montage pour procéder à l'échantillonnage. Environ 10 g d'échantillon ont été broyés de manière à obtenir des particules de diamètre inférieur à 80 μm . Les poudres ainsi obtenues ont servi à l'analyse thermogravimétrie, et pour la diffraction des rayons X. Deux échantillons d'environ 5 à 6 g ont été prélevés par fracturation pour l'essai de porosimétrie au mercure, et pour l'observation au microscope électronique à balayage. Notons que tous les échantillons ont été prélevés au centre de l'éprouvette et sur toute l'épaisseur de l'éprouvette. La figure 8.2 illustre le type d'échantillonnage effectué sur toutes les éprouvettes ayant subi un essai de migration.

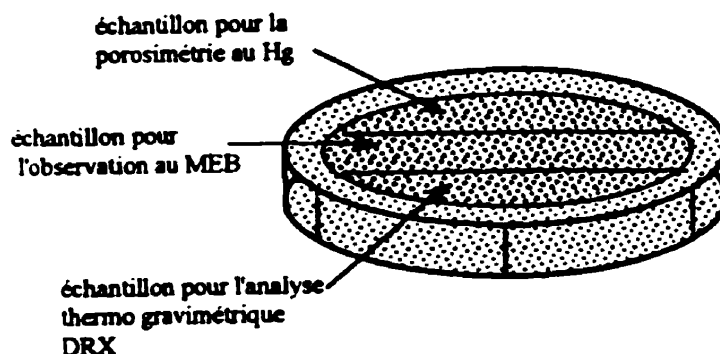


Figure 8.2 - Échantillonnage type d'une éprouvette ayant subi un essai de migration

Observations au M.E.B.

Les caractéristiques microstructurales des pâtes de ciment ont été étudiées à l'aide d'observations au M.E.B. Les fractures ont été préalablement séchées sous vide au-dessus d'un gel de silice pendant 7 jours. Le balayage de l'échantillon a été effectué à partir de la surface aval jusqu'à la surface amont de l'échantillon.

Diffraction de rayons X (DRX)

Les analyses DRX ont été faites sur des particules de pâte de ciment de diamètre inférieur à 80 μm et gardées sous vide au-dessus d'un gel de silice pendant 24 heures. Les analyses ont été effectuées avec un appareil de type Siemens D5000 muni d'un tube à anticathode de cuivre.

Analyse par thermogravimétrie

Les analyses thermogravimétriques ont été faites à l'aide d'une balance thermique Seiko-320. On a chauffé entre 100°C et 1000°C, les échantillons de pâte de ciment préalablement gardés sous vide au-dessus d'un gel de silice pendant 24 heures. Le chauffage de l'échantillon permet de déterminer la quantité d'eau non-évaporable présente dans l'échantillon et d'identifier la présence de certaines phases hydratées.

Porosimétrie au Mercure

La distribution du diamètre des pores des différents mélanges de pâte de ciment a été mesurée par porosimétrie au mercure. Cette méthode consiste à injecter du mercure sous pression dans

un échantillon. Pour chaque niveau de pression, le volume de mercure introduit est mesuré de façon précise. Les essais ont été réalisés sur des échantillons de forme cylindrique possédant une masse sèche d'environ 5 grammes. Les échantillons ont été préalablement immergés dans du propan-2-ol pendant 3 mois, et ensuite séchés dans une étuve à 110°C pendant 24 heures. L'angle de contact utilisé dans les calculs était de 130°C.

8.4.3 État de la microstructure d'une éprouvette ayant subi un essai de diffusion

Une étude complémentaire a été réalisée sur des éprouvettes ayant subi un essai de diffusion afin d'étudier l'état de la microstructure des mélanges. On a ainsi procédé aux mêmes essais que ceux décrits à la section précédente. L'étude a été réalisée sur les mêmes mélanges de pâte de ciment que ceux utilisés pour les essais de migration. Des analyses supplémentaires à la microsonde et des mesures de porosité à l'eau ont été réalisées sur des éprouvettes de mortier ayant subi des essais de diffusion à différentes concentrations en chlorures, soit 0,028; 0,141; 0,282; 0,564; 0,846 et 1,410 mol/L. Cette étude avait comme objectif d'estimer le degré d'altération des éprouvettes après un essai de diffusion.

Analyse à la microsonde électronique

La composition chimique des échantillons a été déterminée avec une microsonde électronique de type Cameca SX50. Les conditions d'analyse ont été établies à 15 kV et à 10 mA, avec un faisceau de dimension 3x3 µm. L'analyse a été effectuée sur l'épaisseur de l'éprouvette en partant de la surface amont jusqu'à la surface aval, et les éléments étudiés ont été les suivants: Ca, Si, et Cl.

Porosité à l'eau

Les porosités à l'eau ont été mesurées selon la technique recommandée par le comité AFREM (1997). Cette technique consiste à mettre un échantillon du matériau testé dans une étuve à 105°C jusqu'à ce que la différence de masse entre deux pesées à 24 heures d'intervalle soit inférieure à 0,5%. Par la suite, l'échantillon est immergé dans l'eau et saturé sous vide pendant 24 heures avant d'effectuer la pesée hydrostatique. Enfin, la dernière étape consiste à effectuer

une pesée de l'échantillon saturé, surface séchée. La différence entre ces valeurs donne l'information sur la porosité ouverte et la masse volumique apparente du matériau.

8.5 Quantification des interactions entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté

La deuxième partie de ce programme de recherche concerne l'étude des interactions entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté. Ce phénomène est relativement important dans la mesure où la capacité de fixation des chlorures d'un matériau cimentaire influence directement la quantité de chlorures libres dans la solution interstitielle du béton.

Dans un premier temps, l'étude a été réalisée à l'aide d'un essai d'immersion [TANG et NILSSON, 1993] qui permet de mesurer, à l'équilibre, les interactions entre les ions chlore et la phase solide du béton. Dans un deuxième temps, on a étudié les interactions dans un matériau soumis à un essai de migration afin de proposer une méthode accélérée permettant de tracer les courbes d'interaction. Les interactions ont aussi été étudiées lors d'un essai de diffusion pour comparer la quantité de chlorures liés après un essai de migration et après un essai de diffusion.

8.5.1 Essai d'immersion

L'essai d'immersion choisi dans le cadre de cette étude est l'essai proposé par TANG et NILSSON (1993). Cette procédure est décrite en détail au chapitre 7.

Programme expérimental

1) Influence des paramètres de l'essai sur la capacité de fixation

L'influence de certains paramètres de l'essai d'immersion sur la capacité de fixation de pâtes de ciment et mortiers a fait l'objet d'une étude spécifique. Les paramètres suivants ont été étudiés:

- A) *la granulométrie des échantillons*; trois répartitions granulométriques dans lesquelles la taille des particules était comprise entre 0 et 2 mm ont été étudiées.

B) *la composition de la solution de base*; quatre types de solutions de base ont été retenues; une solution saturée de chaux, comme le proposent TANG et NILSSON (1993) pour éviter la lixiviation du calcium, une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L, une seconde à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L (solutions qui sont quelques fois utilisées dans les essais de diffusion et de migration), et une dernière qui était constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L en plus d'être saturée en chaux.

L'interprétation des résultats a été faite à l'aide de la de la courbe qui relie les chlorures liés aux chlorures libres. Des analyses par DRX sur les échantillons issus des essais ont également permis d'estimer l'effet des sels dissous sur les phases cristallines.

En outre, l'évolution de la concentration en calcium a été étudiée dans les solutions à l'équilibre afin d'évaluer l'effet de la petite taille des particules de l'échantillon sur la décalcification de la pâte de ciment.

2) Quantification des interactions

Les essais ont été réalisés sur des pâtes de ciment et des mortiers. Le volume de solution a été fixé à 100 ml et les concentrations retenues ont été les suivantes: 0,028; 0,085; 0,141; 0,197; 0,282; 0,423; 0,564; 0,705; 0,846 et 1,128 mol/L (dans certains cas, jusqu'à 2,2 mol/L de chlore). Une solution composée d'ions alcalins (de concentration en NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L) a été utilisée comme solution de base dans le but de respecter le plus possible la composition de la solution interstitielle (par exemple, pour un mortier de type M2, on obtient une concentration en ions Na⁺ de 0,030 mol/L et en ions K⁺ de 0,080 mol/L). Pour chacune des concentrations en chlorures étudiées, environ 20 g d'échantillon concassé ont été utilisés.

8.5.2 Essai de migration à différentes concentrations en chlorures

Une nouvelle méthode permettant de tracer une courbe d'interaction a été étudiée. Elle consiste à exploiter le régime stationnaire des essais de migration et plus précisément à utiliser les éprouvettes issues des essais de migration en régime stationnaire à différentes concentrations en chlorures. En analysant la teneur en chlorures totaux et libres de chacune des éprouvettes par les méthodes d'extraction par attaque à l'acide et dissolution à l'eau, on peut déterminer la quantité de chlorures liés pour une concentration en chlorures libres donnée. Ces résultats permettent donc de tracer la courbe de la quantité de chlorures liés en fonction de la concentration en chlorures libres pour un mélange de béton donné. Le principe de la méthode est expliqué au chapitre 14.

Programme expérimental

Le programme expérimental comporte trois objectifs:

- 1) étudier l'influence du champ électrique sur la quantité de chlorures liés;
- 2) tracer la courbe d'interaction d'un mélange de mortier à partir d'essais de migration;
- 3) comparer les mécanismes d'interaction dans un milieu ayant été soumis à un champ électrique, et dans un milieu à l'équilibre.

Les essais suivants ont été réalisés dans le cadre de ce programme:

- des essais de migration menés à des valeurs de potentiel de 2, 5 20 et 30 V;
- des essais de migration menés pour des concentrations en chlorures de 0,028; 0,175; 0,288; 0,310; 0,606 et 0,835 mol/L, où la différence de potentiel a été fixée à 10 V;
- des essais de diffusion sur un mélange de mortier pour des concentrations en chlorures de 0,028; 0,282; 0,564 et 0,846 mol/L.

L'analyse de la teneur en chlorures libres et totaux a été réalisée sur chacune des éprouvettes testées dans les essais décrits ci-dessus.

8.6 Calcul du coefficient de diffusion à l'aide d'un modèle numérique

On a vu dans la revue de la documentation scientifique, et, plus particulièrement dans le chapitre qui traite des méthodes d'évaluation du coefficient de diffusion, que l'interprétation des résultats des essais de diffusion et de migration peut varier d'un auteur à l'autre. De plus, dans bien des cas, on pose des hypothèses simplificatrices pour réduire la complexité des équations qui décrivent les mécanismes de diffusion et de migration. L'évolution des outils informatiques permet, maintenant, la résolution d'équations plus complexes, par conséquent de traiter des équations de migration-diffusion plus complètes.

L'objectif de cette partie du programme de recherche est de comparer les coefficients de diffusion calculés à l'aide d'un modèle numérique à ceux calculés avec la relation de Nernst-Planck simplifiée. Le modèle choisi a été développé par SAMSON (1998) dans le cadre de son projet de doctorat. Son programme consiste à modéliser l'essai de diffusion ou de migration. Plus spécifiquement, le programme numérique qu'il propose est basé sur la relation de Nernst-Planck, à partir de laquelle il décrit le flux d'une espèce:

$$J_i = -D_{e,i} \left(\text{grad}(c_i) + c_i \text{grad}(\ln \gamma_i) + \frac{zF}{RT} c_i \text{grad}(\psi) \right) \quad (3.20)$$

La loi de la conservation de la masse pour chacune des espèces s'écrit:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \text{div}(J_i) = 0 \quad (8.1)$$

Pour compléter le système d'équations, il utilise l'équation de Poisson:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho_c}{\varepsilon} \quad (8.2)$$

où ρ_c est la densité de charge, qui est fonction de la concentration:

$$\rho_c = e_0 N_A (\sum z_i c_i + \omega_0) \quad (8.3)$$

où ω_0 est une densité de charge fixe dans le domaine. Enfin, le système d'équations est résolu par la méthode des éléments finis.

Ce système d'équation permet de coupler les flux ioniques de tous les ions qui se trouvent dans la solution interstitielle de l'éprouvette de béton et dans la solution des compartiments de la cellule d'essai.

Les résultats expérimentaux des essais de diffusion et de migration ont été analysés avec le code de calcul développé par SAMSON. On a alors obtenu un coefficient de diffusion qui tient compte des effets du potentiel chimique, de l'activité des solutions, du potentiel électrostatique ainsi que le mouvement de tous les ions en solution, et ce, autant en diffusion qu'en migration.

Cette partie devrait donc permettre de statuer sur l'importance de prendre en compte tous les termes de l'équation de Nernst-Planck.

Les prochains chapitres présentent tous les résultats de ce projet de recherche, ainsi que leur interprétation.

PARTIE IV

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DES ESSAIS DE MIGRATION ET DE DIFFUSION

CHAPITRE 9

ÉTUDE SUR L'INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE L'ESSAI DE MIGRATION SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION

9.1 Introduction

Comme il a été démontré au chapitre 6, il existe pour le béton différents types d'essais de migration qui permettent de diminuer considérablement la durée de l'expérimentation. La plupart d'entre eux proposent d'accélérer le transport des ions par l'application d'un champ électrique. C'est d'ailleurs le type d'essai qui paraît le plus intéressant à plusieurs points de vue; il est simple, rapide et ne requiert pas d'expertise élaborée. Soulignons toutefois que l'on rencontre une grande variabilité dans le choix des paramètres expérimentaux d'un laboratoire à l'autre (voir chapitre 6). De plus, aucun de ces essais de migration permettant d'accéder à la diffusivité du matériau ne fait encore l'objet d'une norme bien établie, car les mécanismes de transport des ions chlore sous l'effet d'un champ électrique ne sont pas tous très bien compris. Ce projet de recherche propose donc une étude sur les mécanismes de migration des ions chlore dans le béton dans le but de mettre au point un essai permettant de mesurer, de façon précise, la diffusivité d'un matériau cimentaire.

Ce chapitre traite d'abord de l'influence des paramètres de l'essai de migration sur le coefficient de diffusion. Cette étude a été réalisée dans le but de déterminer les paramètres expérimentaux pertinents dans la mise au point de l'essai de migration.

Les résultats des essais de migration réalisés au cours de ce projet de recherche devraient aussi permettre d'évaluer l'influence du type de liant et du rapport eau/liant sur le coefficient de diffusion.

9.2 Mise au point de l'essai

La présente section récapitule les principales données sur les essais préliminaires menés dans le but d'étudier certains détails expérimentaux qui paraissaient importants pour la mise au point de l'essai de migration. Les points ayant fait l'objet d'une étude spécifique sont les suivants: le maintien des conditions aux limites, les variations du pH et de la résistivité des solutions, la concentration en chlorures du compartiment amont; le type de solution et la valeur du potentiel appliqué aux bornes de la cellule.

9.2.1 Influence des conditions aux limites

L'interprétation des essais de migration généralement proposée dans la documentation scientifique est basée sur l'équation de Nernst-Planck. À cet effet, il semble important de souligner que la résolution de l'équation de Nernst-Planck pour calculer la diffusivité du matériau, repose sur quelques hypothèses simplificatrices. Par exemple, en négligeant l'effet de l'activité des solutions, en considérant le flux de chlorures en régime stationnaire et en supposant que le champ électrique externe est constant à travers le matériau, la solution analytique de l'équation de Nernst-Planck (équ. 3.20) devient la suivante:

$$D_e = \frac{J(e^{aL} - 1)}{a(c_0 e^{aL} - c_1)} \quad (9.1)$$

où $a = zF\Delta\psi/RT$, et c_0 et c_1 sont respectivement les concentrations amont et aval du montage. En posant $\Delta\psi$ assez grand pour que le terme $e^{(zF\Delta\psi/RT)} \gg 1$ et que $c_1 = 0$, l'équation devient:

$$D_e = \frac{JRTL}{Fz\Delta\psi c_0} \quad (9.2)$$

Dans ces conditions, les concentrations en chlorures doivent être maintenues constantes dans les compartiments amont et aval pour respecter la solution analytique.

Dans la plupart des cas énumérés dans la documentation scientifique, les procédures d'essai respectent plus ou moins bien les conditions énumérées ci-dessus. Afin de vérifier l'influence du respect de ces conditions aux limites sur les résultats de l'essai de migration, une première campagne d'essais a été effectuée pour différentes conditions de renouvellement des solutions.

- *Matériaux*

Les essais ont été menés sur deux mélanges de pâte de ciment et un mélange de mortier. Les liants utilisés pour les mélanges de pâte de ciment étaient de type 30 et de type 50, avec un rapport eau/liant de 0,45. Ces mélanges sont respectivement identifiés C0,45 30 et C0,45 50. Le liant utilisé pour le mélange de mortier (aussi identifié M2) était un ciment de type CPA CEM I 52,5. Les proportions du mélange ainsi que les compositions chimiques et minéralogiques de ces ciments sont données respectivement aux tableaux 8.3, 8.1 et 8.2.

- *Procédure expérimentale*

Pour valider cette étude, des essais de migration ont été menés pour différentes conditions; dans un premier temps, l'appauvrissement en chlorures de la solution amont a été considéré comme négligeable au cours de l'essai, c'est-à-dire qu'une série d'essais de migration a été menée sans que la concentration en chlorures dans le compartiment amont ne soit corrigée tout au long de l'essai. Par la suite, une autre série d'essais a été effectuée en renouvelant régulièrement la solution amont, afin de respecter le plus possible les conditions imposées dans l'équation 9.2, entre autres que c_0 demeure constant au cours de l'essai.

Il est important de souligner que la solution aval a été renouvelée régulièrement dans les deux séries d'essais pour conserver les conditions aux limites constantes mais aussi pour des raisons expérimentales; le renouvellement de la solution permet de doser les chlorures ayant traversé

les échantillons tout en conservant un volume de solution constant dans le bac aval tout au long de l'essai. La mesure de la concentration en chlorures de ce compartiment nécessite en effet un volume considérable de solution. Signalons que les concentrations en chlorures des solutions amont et aval de chaque essai ont été mesurées par titration potentiométrique.

L'équation utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion est la solution analytique proposée par l'équation 9.2.

- *Résultats et discussion*

Pour calculer le coefficient de diffusion à l'aide de l'équation 9.2, la concentration en chlorures dans le compartiment amont doit demeurer constante au cours de l'essai. Cependant, dans bien des cas, on néglige l'effet de l'appauvrissement de la concentration amont, et la valeur de c_0 choisie pour le calcul est la concentration en chlorures de la solution de départ. La figure 9.1 illustre l'appauvrissement en chlorures des solutions amont au cours de quatre essais de migration dans lesquels le volume des compartiments était de 2,75 litres et le potentiel aux bornes de l'éprouvette était fixé à 7,2 volts. Les essais ont été menés à différentes concentrations sur des matériaux différents, et dans lesquels aucune correction de la concentration amont n'a été effectuée. Ces résultats démontrent bien que l'abaissement en chlorures peut être relativement considérable. En général, la diminution de la concentration observée à la fin de l'essai se situe entre 15 et 25% de la concentration initiale pour les essais menés sur pâte de ciment et mortier.

La figure 9.2 illustre les courbes de la concentration cumulée en chlorures dans le compartiment aval en fonction du temps correspondant à deux essais de migration conduits avec des conditions de renouvellement des solutions différentes et pour un potentiel fixe aux borne de l'éprouvette de 7,2 volts. Un des essais a été fait sans renouvellement de la solution amont et l'autre avec des renouvellements réguliers. Les courbes présentées sur cette figure sont le résultat de deux essais de migration menés pour une même concentration en chlorures dans le compartiment amont, et sur un mélange de mortier. Les données recueillies lors de ces deux essais de migration sont fournies à l'annexe B.

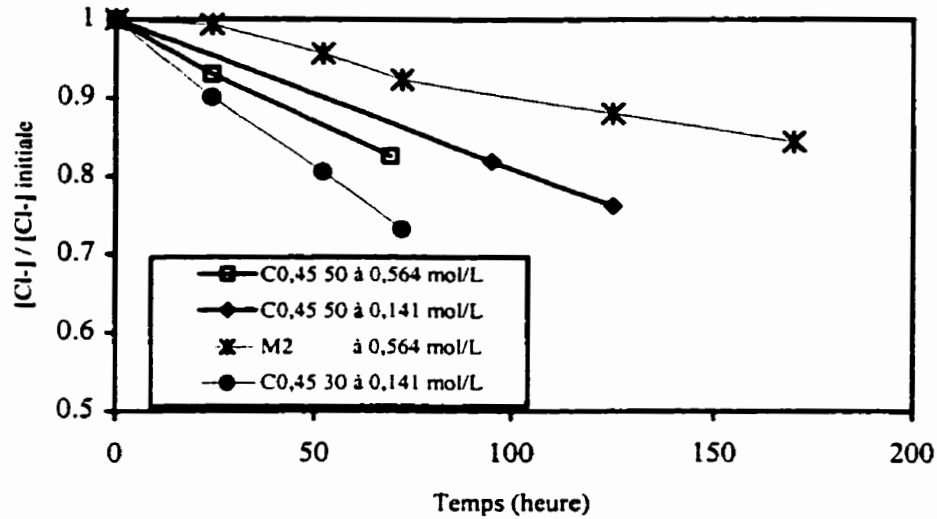


Figure 9.1 - Appauvrissement en chlorures de la solution du compartiment amont

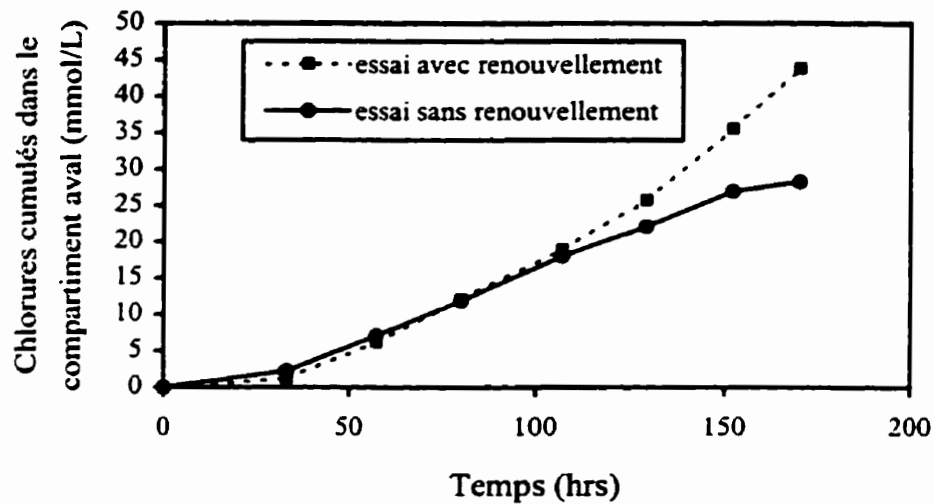


Figure 9.2 - Comparaison des résultats obtenus d'essais de migration menés avec ou sans renouvellement de la solution amont

La figure 9.2 montre que l'allure de la courbe correspondant à l'essai de migration effectué sans renouvellement de la solution amont, est différente de celle résultante de l'essai avec renouvellement de solution. Par conséquent, le flux de chlorures mesuré à partir de la pente de la section de la courbe correspondant au régime stationnaire sera interprété différemment.

Cette dernière figure montre également que la quantité totale de chlorures ayant traversé l'éprouvette après 165 heures d'essai est nettement supérieure dans le cas de l'essai effectué avec un renouvellement de solution. Ce qui veut dire que la quantité d'ions chlore présents dans la solution interstitielle, à un endroit donné dans la matrice cimentaire, risque d'être plus importante si la concentration en chlorures du milieu environnant est maintenue constante, comme c'est le cas d'une structure de béton armé immergée dans l'eau de mer, celle-ci étant un réservoir inépuisable en chlorures.

Les résultats des essais menés sur le mélange de mortier M2 pour les deux conditions d'essai différentes sont portés au tableau 9.1.

Tableau 9.1 - Caractéristiques des essais de migration pour deux conditions d'essai différentes

Caractéristiques	Essais avec renouvellement	Essais sans renouvellement
Épaisseur (m)	0,017	0,017
Potentiel (V)	10	10
c_0 (mol/L)	0,46	0,37
Flux (mol/L.s)	8,82E-8	6,19E-8
D_c (m ² /s)	5,0E-12	3,7E-12

La différence entre les deux coefficients de diffusion est de 26%, un écart qui paraît relativement important et bien au-dessus de l'erreur expérimentale établie à 10% selon un calcul d'erreur effectué sur les essais menés en duplicata. Si, par contre, on utilise la valeur moyenne des concentrations en chlorures du compartiment amont mesurées au cours de l'essai de migration effectué sans renouvellement, soit une valeur de $c_0 = 0,370$ mol/L, la valeur du coefficient de diffusion est corrigée à $4,0E-12$ m²/s. La différence entre les deux valeurs est maintenant de 18%. Cet écart est moins significatif, mais exige que l'on dose régulièrement la solution amont. Une opération plus fastidieuse que le renouvellement des solutions.

Enfin, ces résultats permettent de conclure que si l'appauvrissement en chlorures n'est pas corrigé au cours de l'essai et de plus, si la concentration en chlorures dans le compartiment amont n'est pas mesurée au cours de l'essai, l'utilisation de l'équation 9.2 sous-estime la valeur du coefficient de diffusion et, par conséquent, l'avancement du profil des

concentrations à l'intérieur du béton. Afin de respecter au mieux les conditions imposées dans la solution analytique de l'équation 9.2, et pour tenir compte des constatations faites ci-dessus, les essais de migration seront réalisés en effectuant des renouvellements réguliers de la solution amont. L'appauvrissement en chlorures qui est dorénavant toléré dans les essais est de 4 à 5%. Le renouvellement de la solution aval sera toujours effectué pour les raisons énumérées précédemment.

9.2.2 Variations du courant et du pH au cours d'un essai

D'après la théorie de la migration des ions décrite au chapitre 3, l'application d'une différence de potentiel dans la cellule de diffusion a pour effet de créer un champ électrique grâce auquel les ions se déplacent. Les ions de la solution du système vont ainsi assurer le transport du courant électrique à l'intérieur de la cellule. Soulignons également que l'intensité du courant dépend théoriquement de quelques paramètres, comme la composition et la concentration des solutions adjacentes à l'éprouvette ainsi que la résistivité du matériau testé. Nous avons donc jugé utile de mesurer le courant lors des essais de migration, afin d'évaluer sa variation en fonction de certains paramètres de l'essai et son évolution tout au long de l'essai.

De plus, toujours selon les principes évoqués au chapitre 3, on peut établir un rapport entre la valeur du courant électrique et le flux d'une espèce ionique quelconque, connaissant la composition de la solution et la concentration de chacune des espèces présentes dans la solution. Ce sujet sera plus longuement traité au chapitre 15.

Par ailleurs, certains chercheurs [EL-BELBOLD et BUENFELD, 1989, GÉRARD, 1996, PRINCE et coll., 1998] ont démontré que le pH des solutions amont et aval d'un essai de migration avait tendance à diminuer au cours de l'essai. Ils ont également constaté qu'une diminution significative du pH pouvait entraîner la dissolution et le lessivage de certaines phases hydratées de la pâte de ciment, comme la portlandite. À la suite de ces constatations, il paraît donc essentiel de vérifier l'évolution du pH lors des essais de migration.

La prochaine section présente donc des exemples de l'évolution du courant et du pH enregistrés au cours d'essais de migration. On y propose également une brève étude théorique concernant l'effet des propriétés de la solution sur le transport ionique.

A) Mesure du courant

Les mesures de courant présentées ici sont des données recueillies au cours de plusieurs essais de migration sur le même mélange. Les essais de migration ont été effectués selon la méthode décrite à la section 8.3.2. Les solutions de base étaient constituées, dans un premier temps, de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L et, dans un deuxième temps, de NaOH à 0,300 mol/L. La concentration en chlorures de la solution amont était comprise, selon les essais, entre 0,025 et 1,015 mol/L. Les solutions ont été renouvelées régulièrement au cours des essais.

Le courant a été mesuré au cours de l'essai et les valeurs ont été reportées dans un graphique en fonction du temps. Chacune des courbes montrées à la figure 9.3 correspond à un essai mené pour une concentration en chlorures donnée.

- *Matériaux utilisés*

Les essais ont été menés sur un type de mortier fabriqué avec un ciment de type CPA-CEM I 52,5 dont les compositions chimiques et minéralogiques sont données au tableau 8.2 et dont les proportions du mélange sont données au tableau 8.3.

- *Résultats et discussion*

Dans la plupart des cas, on observe une chute de courant en début d'essai puis une augmentation graduelle jusqu'à la fin de l'essai. À priori, la chute de courant correspond au régime non-stationnaire du flux de chlorures, et peut être liée au départ des alcalins de la solution interstitielle lorsque la tension est appliquée dans le système. Pour l'instant, on ne connaît pas les causes de la remontée du courant. Cependant, on peut supposer que ce phénomène est attribuable au couplage des flux lors de la migration de tous les ions sous l'effet du champ électrique.

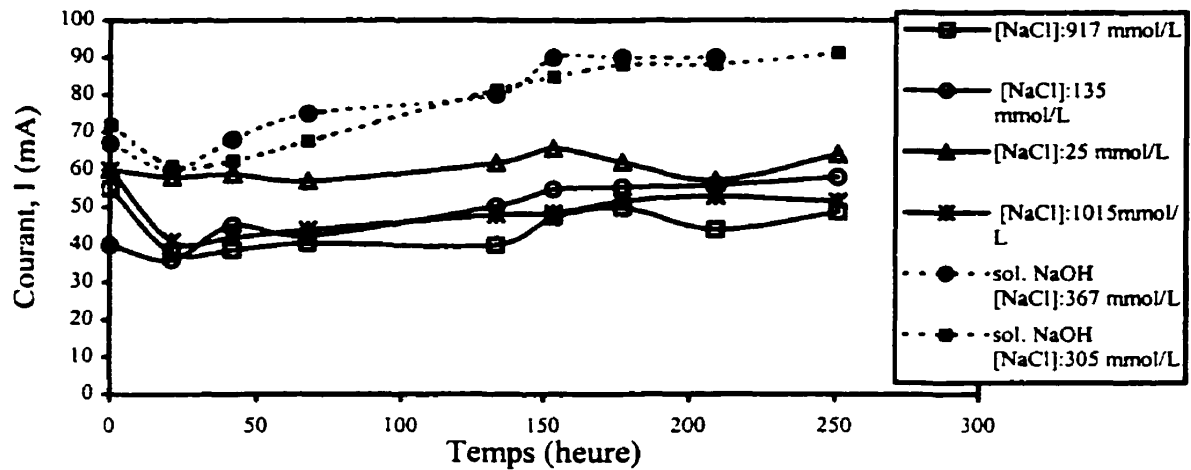


Figure 9.3 - Variation du courant au cours d'un essai de migration

Les résultats de la figure 9.3 permettent également de constater que la valeur du courant est fonction de la composition de la solution. En effet, l'intensité du courant est plus importante dans les solutions à base de NaOH à 0,300 mol/L que dans les solutions de chlorures constituées de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L. Les relations 3.44 et 3.53, présentées au chapitre 3, indiquent que la densité de courant est effectivement directement proportionnelle à la conductivité de la solution et, par conséquent, à la mobilité et à la concentration des ions présents dans la solution. Considérant la mobilité ionique de chacune des espèces en solution donnée au tableau 9.2, la conductivité d'une solution à base de NaOH est effectivement plus importante que celle d'une solution constituée de NaOH et de KOH à de faibles concentrations.

Tableau 9.2 - Conductivité de quelques ions dans l'eau à 25°C

Ion	Conductivité molaire, λ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2$)
OH^-	197,8
Na^+	50,1
Cl^-	76,3
K^+	73,5

Les courbes de courant illustrées à la figure 9.3 tendent aussi à démontrer une légère influence de la concentration en chlorures sur la valeur du courant. Contrairement à ce qu'il aurait pu être pensé, le courant diminue lorsque la concentration en chlorures augmente. Cette constatation est peut être attribuable à l'augmentation de la concentration du cation associé à l'ion chlore dans les mêmes proportions que celui-ci, affectant alors le couplage des flux à l'intérieur du système et, par conséquent, la valeur du courant.

Il est aussi essentiel de rappeler que tous les ions présents dans la solution du système participent au transport du courant. Cependant, la participation de chacune des espèces est fonction de sa proportion dans la solution et de sa mobilité ionique. Ainsi, dans une solution à base d'alcalins, d'ions chlorures et d'ions OH^- dans des proportions semblables, le courant sera principalement transporté par les ions hydroxydes à cause de leur très grande mobilité par rapport aux autres ions de la solution (voir tableau 9.2).

Comme il a été décrit au chapitre 3, la proportion de courant transportée par chacun des ions en solution peut être connue en calculant le nombre de transport de l'ion en question (équ. 3.57). La figure 9.4 illustre un exemple de la variation du nombre de transport de chacune des espèces dans une solution de chlorures constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L en fonction de la concentration en chlorures. Cette figure montre à quel point le nombre de transport de ces ions varie de façon significative pour des concentrations en chlorures comprises entre 0 et 0,5 mol/L.

Le nombre de transport de ces ions dépend également de la composition de la solution de base. La figure 9.5 illustre d'ailleurs un exemple de l'évolution du nombre de transport de l'ion Cl^- et de l'ion OH^- en fonction de la concentration en chlorures pour deux solutions de base différentes.

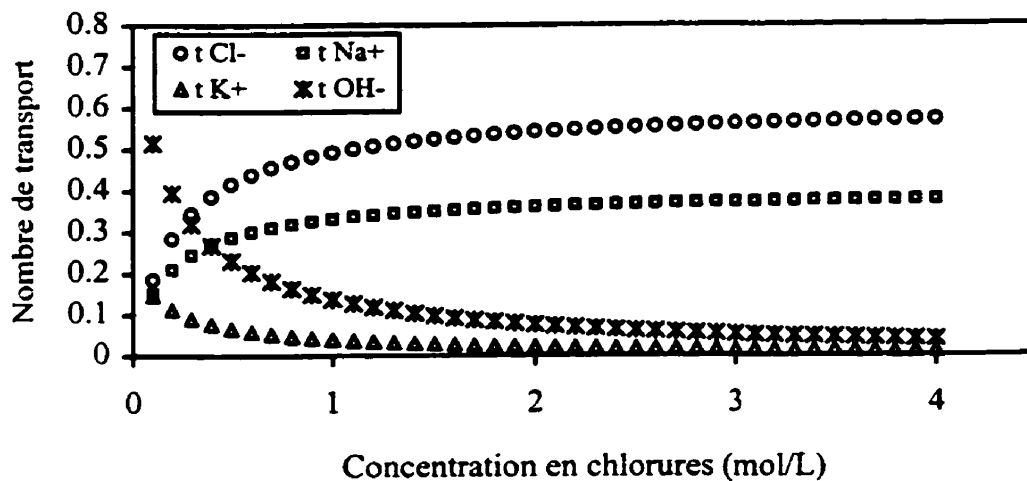


Figure 9.4 - Variation du nombre de transport de tous les ions en solution en fonction de la concentration en chlorures

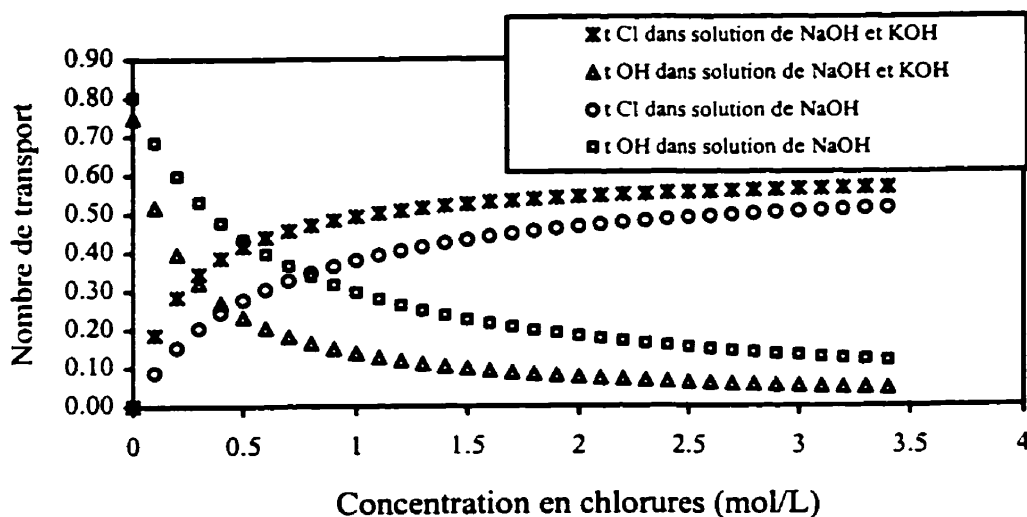


Figure 9.5 - Illustration de la variation du nombre de transport en fonction de la concentration en chlorures pour 2 types de solution de base

Les courbes de la figure 9.5 montrent clairement que la proportion de courant transportée par les chlorures est plus importante dans la solution à base de NaOH et de KOH.

Les données sur le courant peuvent également être intéressantes dans la mesure où l'on désire traiter les résultats des essais de migration à partir de la relation de Nernst-Einstein, comme le propose ANDRADE (1993) dans ses travaux. On verra au chapitre 15 comment le coefficient de diffusion peut être calculé à partir des valeurs de courant et de la relation d'Einstein.

B) Mesure du pH

L'évolution du pH au cours d'un essai de migration peut aussi avoir une influence sur la mesure du coefficient de transport d'un matériau cimentaire. C'est pour cette raison que l'on a considéré cette variable au cours d'un essai de migration.

On a vu au chapitre 6 que la réaction anodique, dans un essai de migration, était un facteur pouvant modifier le pH des solutions. Par ailleurs, EL-BELBOLD et BUENFELD (1989) ont démontré que certains types de solutions utilisés dans l'essai de migration avaient un effet marqué sur l'évolution du pH au cours de l'essai. Enfin, une variation significative du pH peut avoir pour conséquence de modifier la composition ionique des solutions du système, entraînant un déséquilibre chimique pouvant causer la dissolution de certaines phases hydratées du béton. Ces phénomènes ont déjà été observés lors de récentes études. Par exemple, certaines d'entre elles [GÉRARD, 1996] ont rapporté l'existence de dépôts blanchâtres dans les compartiments amont et aval de la cellule de migration. Ces dépôts correspondent fort probablement à des cristaux de calcite provenant de la dissolution puis de la carbonatation de la portlandite. D'autres chercheurs [PRINCE et coll., 1998] ont observé des dégagements de chlore gazeux à l'anode dans des conditions où le pH de la solution aval avait diminué considérablement, et pour lesquelles la concentration en chlorures de ce compartiment était élevée. Soulignons que ces essais ont été effectués avec des valeurs de potentiel inférieures à 20 volts et sans aucun renouvellement des solutions amont et aval.

De telles modifications au cours de l'essai de migration peuvent entraîner des dégradations de la structure poreuse du matériau et, par conséquent, modifier le flux d'ions à travers l'éprouvette. Les dégagements gazeux peuvent également entraîner une sous-estimation de la quantité totale de chlore dans le compartiment aval et ainsi sous-estimer le flux de chlorures.

Il semble donc nécessaire de contrôler le pH des solutions amont et aval au cours de l'essai. Partant de ces considérations, le renouvellement des solutions pendant l'essai peut contribuer au maintien d'un pH constant durant l'expérimentation.

• *Résultats et discussion*

Les résultats montrés sur la figure 9.6, sont typiques d'un essai de migration effectué en utilisant un mortier de type CPA CEM I 52,5 de rapport eau/liant de 0,5 et dans lequel des renouvellements réguliers ont été effectués. Les solutions de base étant constituées de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L, le pH des solutions initiales devrait être approximativement de 13. C'est ce que l'on vérifie expérimentalement. Chaque point correspond à une mesure effectuée lors du renouvellement des solutions.

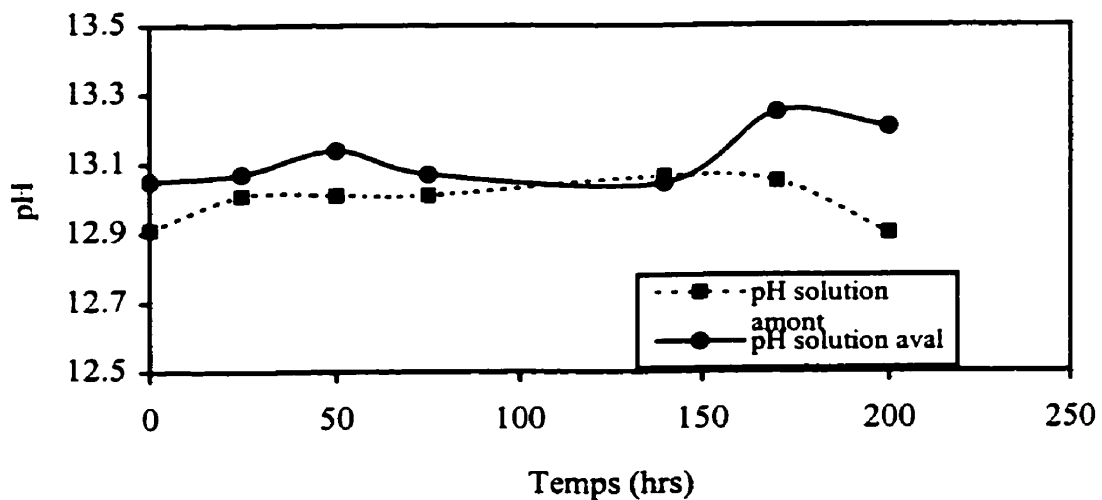


Figure 9.6 - Variation du pH dans les solutions amont et aval d'un essai de migration avec renouvellement régulier des solutions

Par ailleurs, les variations de pH observées sur la figure 9.6 sont relativement significatives dans la mesure où l'on considère que la variation du pH est une variation de la concentration en ions OH^- dans les solutions. En effet, la relation qui permet de convertir la concentration en ions OH^- en valeur de pH est logarithmique. Ainsi, par exemple, une variation de pH de 13,0 à 13,2 correspond à une augmentation de la concentration en ions OH^- de 81 mmol/L. Cette variation est assez significative pour modifier l'équilibre de la solution interstitielle [BARON et

OLLIVIER, 1992]. Cependant, il est peu probable que l'on observe des problèmes dus aux phénomènes de dissolution et de dégagement gazeux à l'anode car le pH des solutions de l'essai, illustré à la figure 9.6, se maintient aux alentours de 13 tout au long de l'essai: les variations de pH restent faibles par rapport à celles observées en l'absence de renouvellement des solutions. Les fluctuations correspondent probablement aux phases de renouvellement régulier des solutions au cours de l'essai.

C) Résistivité des solutions

La disposition des électrodes dans le montage choisi pour effectuer les essais de migration (voir figure 8.1) est faite de façon à assurer un champ électrique le plus uniforme possible sur la section de l'éprouvette en contact avec la solution ionique [RODGERS, 1995, GÉRARD, 1996]. Il faut toutefois souligner que l'éloignement des électrodes peut causer une chute de potentiel aux bornes de l'éprouvette. Les interfaces électrode-électrolyte et électrolyte-éprouvette peuvent également provoquer des chutes de potentiel qui sont toutefois difficilement quantifiables. Le schéma de la figure 9.7 illustre les pertes de potentiel pouvant survenir à travers une cellule de migration.

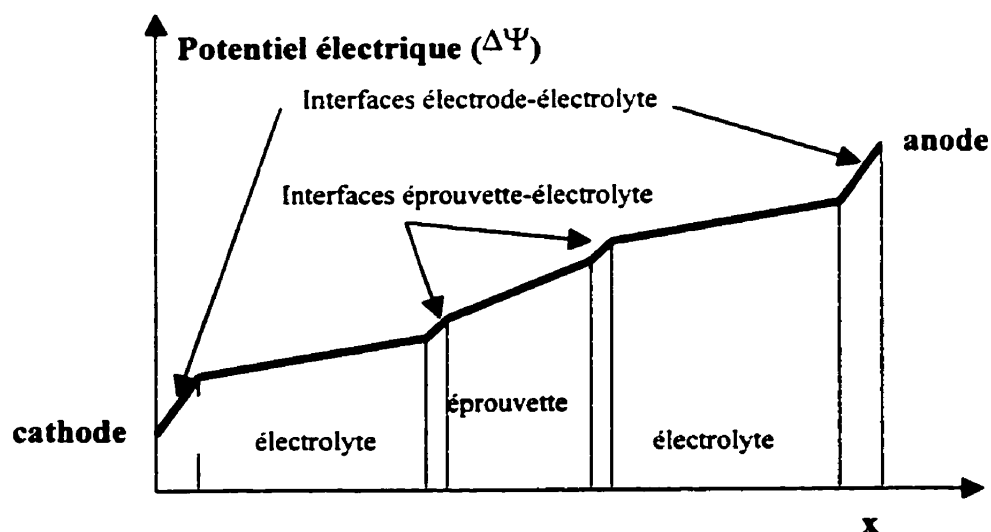


Figure 9.7 - Illustration de la chute de potentiel à travers une cellule de migration (tiré de MARCHAND et coll. 1996)

Dans ce cas, la tension appliquée aux bornes de la cellule de migration n'est pas celle mesurée aux bornes de l'éprouvette. Pour évaluer les chutes de potentiel dans les compartiments amont et aval de l'essai de migration, une série d'essais a été réalisée en prenant soin de mesurer la résistivité des solutions lors des prélèvements effectués pour le dosage des chlorures.

Afin de simplifier la présentation des chutes de potentiel à l'intérieur des solutions de la cellule, le montage de migration peut être représenté par un système électrique en série, où chacune des solutions et le béton sont respectivement représentés par les résistances R_1 , R_2 et R_3 (voir fig.9.8). Les chutes de potentiel aux interfaces électrode/électrolyte et électrolyte/éprouvette ont été considérées comme négligeables.

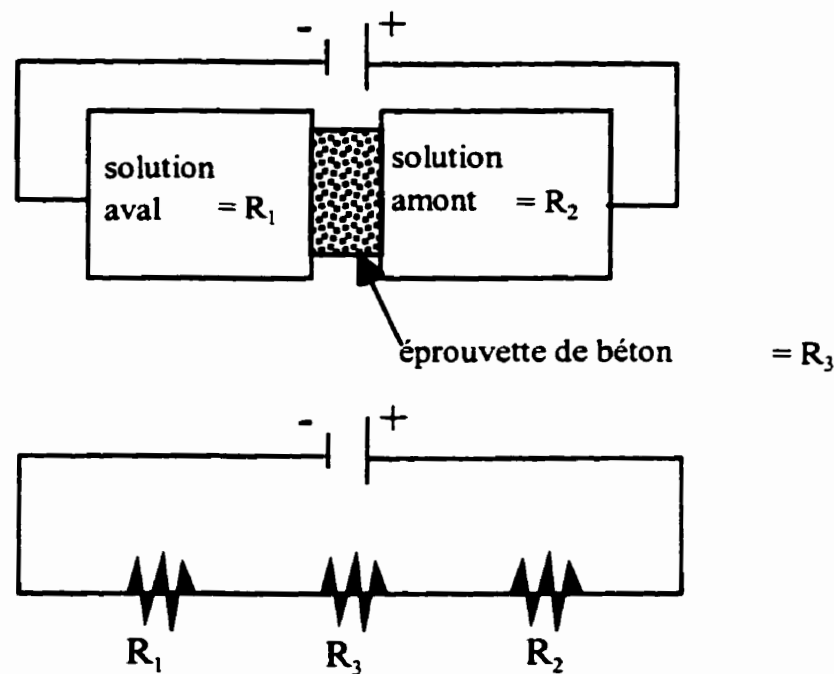


Figure 9.8 - Représentation d'une cellule de migration à travers un système électrique en série

En appliquant la loi d'Ohm pour un circuit en série:

$$\Delta\psi = \text{différence de potentiel} = \sum R_i I_i = R_1 I_i + R_2 I_i + R_3 I_i \quad (9.4)$$

où R_i est la résistance de l'élément i et I_i est le courant à travers le système. De plus, connaissant la résistivité (ρ) des solutions, la résistance d'un compartiment peut être évaluée de la façon suivante:

$$R_i = \frac{\rho L}{S} \quad (9.5)$$

où S est la section du volume étudié (m^2), et L sa longueur (m). La chute de potentiel à travers la solution peut être calculée si la valeur du courant est connue:

$$\Delta\psi_i = R_i I_i$$

À titre d'exemple, le tableau 9.3 présente quelques valeurs de résistivité lues lors d'un essai de migration sur pâte de ciment dans lequel la solution de base était constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L, et pour lequel la concentration en chlorures de la solution amont était de 0,028 mol/L. Les mesures ont été prises à l'aide d'un résistivimètre.

Tableau 9.3 - Résistivité lue lors de prélèvements de solution dans un essai de migration

Solution	[Cl ⁻] (mmol/L)	ρ lue ($\Omega.cm$)
aval	entre 0,085 et 1,27	entre 54 et 47
amont	entre 26 et 29	entre 48 et 41

Connaissant la résistivité des solutions et les caractéristiques de la cellule, on peut calculer les résistances, R_1 et R_2 , de chaque compartiment:

$$L_{\text{compartiment aval}} = L_{\text{compartiment amont}} = 20 \text{ cm}$$

$$S_{\text{compartiment aval}} = S_{\text{compartiment amont}} = \pi r^2 = \pi(14 \text{ cm}/2)^2 = 154 \text{ cm}^2$$

$$R_1 = R_{\text{amont}} = 5,8 \Omega$$

$$R_2 = R_{\text{aval}} = 6,5 \Omega$$

Si le courant moyen enregistré au cours d'un essai pour une tension appliqué de 10 V est de 0,15 A, la chute de potentiel sera de 0,87 V dans le compartiment amont et de 0,98 V dans le

compartiment aval. Ce qui correspond à une chute totale de potentiel de 1,85 V à travers les solutions, une diminution relativement significative dont on doit tenir compte dans l'interprétation des résultats de l'essai. En effet, le coefficient de diffusion calculé est fonction du potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette. Par conséquent, si on utilise la valeur du potentiel appliqué aux bornes de la cellule, on risque de sous-estimer le coefficient de diffusion calculé à partir de la relation 8.2. Rappelons ici qu'un écart significatif entre deux coefficients de diffusion peut modifier l'avancement du profil de pénétration des chlorures et, par conséquent, la prédiction du temps d'amorçage de la corrosion dans une structure de béton armé.

On peut également calculer la résistance qu'offrent les solutions du système à partir des équations théoriques et des conductivités molaires pour chaque ion présent en solution. Considérant que les pertes de tension aux interfaces sont négligeables, les relations (9.4) et (9.5) permettent d'estimer la chute de potentiel causée par la résistivité des solutions.

Le calcul de R_1 et R_2 se fait à partir des données sur la conductivité des ions en solution présentées dans le tableau 9.2, et de la concentration de chacune des espèces en solution. Par exemple, pour un essai de migration dans lequel la concentration en chlorures dans le compartiment amont est de 0,028 mol/L et où 0,025 mol/L de NaOH et 0,082 mol/L de KOH ont été ajoutés à la solution, la conductivité de celle-ci est égale à $\sigma = 0,0323 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, et lorsque 20 cm de solution séparent les électrodes de la surface de l'éprouvette, la résistance de la solution devient:

$$R_1 = R_{\text{amont}} = (1/\sigma) L/S = \rho L/S = (1/0,0323) \Omega \cdot \text{cm} * (20 \text{ cm} / 154 \text{ cm}^2) = 4,02 \Omega$$

alors que la conductivité du côté aval, où la solution est composée de 0,025 mol/L de NaOH et de 0,083 mol/L de KOH, est de $\sigma = 0,030 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, et la résistance:

$$R_2 = R_{\text{aval}} = \rho L/S = (1/0,03) \Omega \cdot \text{cm} * (20 \text{ cm} / 154 \text{ cm}^2) = 4,33 \Omega$$

La chute de potentiel pour un courant moyen au cours de l'essai de 0,15 A peut être estimée de la façon suivante:

$$\Delta\psi_{amont} = R_1 I = (4,02\Omega) * 0,15A = \underline{0,603 Volt}$$

$$\Delta\psi_{aval} = R_2 I = (4,33\Omega) * 0,15A = \underline{0,650 Volt}$$

ainsi $\Delta\psi$ aux bornes de l'éprouvette devrait être égale à:

$$\Delta\psi_{bornes\ béton} = \Delta\psi_{appliqué} - \Delta\psi_{amont} - \Delta\psi_{aval} = (10 - 0,603 - 0,650) Volt = 8,75 Volt$$

Les résultats du calcul de chute de potentiel faits à partir de la résistivité des solutions, ou à partir des données sur la conductivité molaire, montrent que la chute de potentiel à travers la solution n'est pas négligeable. Une campagne expérimentale a été menée pour vérifier ces résultats. L'objectif de cette étude est de comparer la valeur de la différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule de migration à celle mesurée directement à l'interface béton/solution par l'intermédiaire d'électrodes au calomel.

Les mesures de tension aux bornes de l'éprouvette ont été effectuées ponctuellement pour différentes valeurs de potentiel appliqué aux bornes de la cellule de migration. La variation de la tension aux bornes de l'éprouvette en fonction de la tension appliquée aux bornes de la cellule a été vérifiée pour trois concentrations en chlorures différentes. Ces essais ont été réalisés sur une éprouvette de mortier (aussi identifié M1) fabriqué avec un ciment de type CPA-CEM I 52,5 HTS.

- *Résultats et discussion*

Le tableau 9.4 montre le pourcentage de perte de potentiel à l'intérieur de la cellule de migration pour les différentes valeurs de potentiel appliqué aux bornes de la cellule, et ce pour trois concentrations en chlorures différentes. Cette perte est la différence entre la valeur réelle appliquée aux extrémités de la cellule et la valeur mesurée aux bornes de l'éprouvette.

Tableau 9.4 - % de perte de potentiel aux bornes du béton pour le mélange mortier M1

$\Delta\psi$ (V)	0 g/L % perte	2 g/L % perte	20 g/L % perte
2	81	90	88
4	56	54	53
6	41	40	39
8	33	32	32
10	28	28	27
12	25	25	24
14	22	23	22
16	21	21	20
18	19	20	19
20	18	19	18
22	17	18	17
24	17	17	16
26	16	17	16
28	16	16	15
30	15	16	15

Les résultats présentés au tableau 9.4, montrent, par exemple, que pour une tension de 2 V aux bornes de la cellule, le potentiel mesuré aux bornes de l'éprouvette n'est plus que de 0,24 V, ce qui traduit une chute de potentiel de 88% à l'intérieur du système. Par contre, si le potentiel appliqué est supérieur à 20 V, la chute de potentiel est inférieure à 20%. Ceci signifie que, plus la différence de potentiel appliquée aux bornes de la cellule est faible, plus grande est la résistance offerte par le système. Cependant, ces résultats sont difficilement explicables dans la mesure où la résistivité d'une solution est une caractéristique intrinsèque de la solution et indépendante du potentiel électrique appliqué dans le système. Par ailleurs, les essais à différentes concentrations permettent de conclure que la concentration en chlorures des solutions n'a pas d'effet sur la perte de potentiel. Les valeurs données au tableau 9.4 sont également loin d'être comparables aux valeurs théoriques. Elles sont nettement supérieures aux valeurs calculées à partir des données sur la résistivité des solutions, et à celles calculées théoriquement à partir de la conductivité molaire.

Les résultats présentés dans cette section tendent donc à démontrer que la chute de potentiel ne s'effectue pas uniquement au niveau des solutions mais aussi à l'interface

électrode/électrolyte, ou même à l'électrode si celle-ci se corrode. Le phénomène de perte de potentiel à l'interface électrode/électrolyte est cependant très difficile à quantifier. On a également négligé l'effet de l'activité des solutions dans le calcul théorique, les conductivités molaires utilisées dans les calculs étant celles des ions dans une solution infiniment diluée. Des corrections pour tenir compte de l'effet de l'activité ont d'ailleurs été proposées au chapitre 3. Cependant, la prise en compte de l'effet de l'activité doit être résolue numériquement à cause de la complexité de l'équation (voir section 3.5 du chapitre 3).

Les coefficients de diffusion devront donc être calculés à partir des différences de potentiel existant réellement aux bornes des éprouvettes afin de ne pas sous-estimer leur valeur.

On vient de démontrer qu'il était important de tenir compte de certains aspects de l'essai de migration, comme l'appauvrissement en chlorures de la solution du compartiment amont, et la résistivité des éléments qui constituent la cellule de migration. Ces paramètres peuvent, en effet, influencer considérablement la valeur du coefficient de diffusion. Les résultats présentés ultérieurement seront donc exprimés en fonction des tensions mesurées aux bornes de l'éprouvette, et les essais seront menés en effectuant des renouvellements pour éviter l'appauvrissement de la solution amont.

9.2.3 Influence de la concentration en chlorures

La concentration initiale en chlorures dans le compartiment amont de l'essai est également un facteur susceptible d'influencer la vitesse de mouvement des chlorures. En effet, si on modifie la concentration des ions dans une solution, on modifie le mouvement des ions qui est directement influencé par la quantité totale d'ions en solution [BOCKRIS et REDDY, 1977]. Par exemple, plus la solution est concentrée, plus la mobilité ionique, résultat d'un plus grand nombre d'interactions entre les ions [CHATTERJI, 1995a], est réduite.

L'objectif spécifique de cette étude est donc d'évaluer l'effet de la concentration en chlorures sur le coefficient de diffusion.

- *Matériaux*

Les essais ont été menés sur deux mélanges de pâte de ciment de rapport eau/liant de 0,35 et 0,45, fabriqués avec des ciments de type 10 et de type 50. L'identification des éprouvettes a été faite selon la notation suivante: la première lettre, C, indique que le mélange est une pâte de ciment, le chiffre qui suit est le rapport eau/liant, et le dernier chiffre représente le type de ciment. On a également testé deux mélanges de mortier de rapport eau/liant de 0,50, fabriqués respectivement avec un ciment de type CPA-CEM I 52,5 HTS, et un ciment de type CPA-CEM I 52,5. Ces mélanges sont identifiés M1 et M2. Les compositions chimiques et minéralogiques de ces mélanges sont données aux tableaux 8.1 et 8.2. Les proportions des mélanges de mortier sont données au tableau 8.3.

- *Procédure expérimentale*

Ces essais de migration ont été menés avec différentes concentrations en chlorures comprises entre 0,028 et 1,128 mol/L. Dans le cas de la série d'essais sur le mélange C0,35 10, la solution de base était composée de NaOH à 0,300 mol/L, et, pour les autres mélanges, la solution était constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L, deux solutions alcalines mais de concentrations en ions OH⁻ différentes.

Le coefficient de diffusion a été calculé selon l'équation 9.2, où le flux a été mesuré à partir de la pente de la partie linéaire de la courbe de la concentration en chlorures cumulée dans le compartiment aval en fonction du temps.

Résultats et discussion

Les résultats des essais de migration effectués sur les mélanges de pâte de ciment sont montrés au tableau 9.5, tandis que les résultats concernant les mélanges de mortier sont donnés au tableau 9.6. Les données recueillies lors de ces essais sont fournies à l'annexe C.

Tableau 9.5 - Résultats des essais de migration pour 2 mélanges de pâte de ciment de type 10 et 50, de rapport eau/liant respectivement de 0,35 et 0,45

C0,35_10		C0,45_50	
c_i (mol/L)	D_e (E-12 m ² /s)	c_i (mol/L)	D_e (E-12 m ² /s)
0,141	2,6	0,127	6,5
0,282	2,5	0,203	9,0
0,508	1,8		
0,846	1,3		

Tableau 9.6 - Résultats des essais de migration pour les mélanges de mortier

M1 _ CPA CEM I 52,5 HTS		M2 _ CPA CEM I 52,5	
c_i (mol/L)	D_e (E-12 m ² /s)	c_i (mol/L)	D_e (E-12 m ² /s)
0,155	5,6	0,025	10,0
0,282	5,3	0,141	5,1
0,288	4,7	0,248	7,1
0,564	3,2	0,592	3,7
0,677	2,9	0,917	2,3
0,846	2,9	1,015	2,3

Les résultats présentés aux tableaux 9.5 et 9.6 montrent que les coefficients de diffusion calculés à l'aide de l'équation 9.2 varient en fonction de la concentration en chlorures et ce, quelque soit le mélange étudié. De façon plus spécifique, ces résultats indiquent que la valeur du coefficient de diffusion est très irrégulière pour les concentrations en chlorures inférieures à 0,250 mol/L, et diminue lorsque la concentration est supérieure à 0,250 mol/L. Ces variations sont dans certains cas plus importantes, comme pour le mélange M2 où le coefficient de diffusion passe du simple au quadruple lorsque la concentration en chlorures passe de 0,917 mol/L à 0,025 mol/L. Des écarts supérieurs à 15% sont également observés entre certains coefficients de diffusion des autres mélanges. En pratique, de tels écarts entre des valeurs de coefficient de diffusion peuvent mener à des variations relativement considérables de la durée de vie d'un ouvrage.

Ces observations sont très intéressantes car elles permettent de constater l'effet de la concentration en chlorures sur le coefficient de transport, qui est sans doute relié au caractère ionique des solutions [MARCHAND et coll., 1996]. En fait, tous les ions de la solution

interstitielle sont affectés par la présence des autres ions dans leur voisinage à cause, entre autres, de leur charge électrique. Par conséquent, le mouvement de ces ions est influencé par la composition de la solution. Certains chercheurs traduisent ce phénomène par l'activité des solutions, terme que l'on retrouve dans les équations de transport décrites au chapitre 3, et proposent quelques modèles permettant d'estimer l'activité des solutions. Parmi ces modèles, celui de Pitzer, qui correspond relativement bien aux solutions ioniques des matériaux cimentaires, permet de tracer les courbes de l'activité des solutions en fonction de la concentration des constituants. Les courbes concernant le NaOH, le KOH et le NaCl, les principaux constituants des solutions de l'essai de migration, sont d'ailleurs présentées à l'annexe D. Ces courbes décrivent l'effet que peut avoir la concentration de chaque constituant sur l'activité des solutions et démontrent, entre autres, que l'activité de la solution peut varier considérablement lorsque les concentrations en NaOH et en KOH sont inférieures à 0,500 mol/L. La courbe du NaCl indique que l'évolution du coefficient d'activité de la solution est très variable pour des concentrations en NaCl inférieures à 0,500 mol/L, et devient relativement constante pour les concentrations comprises entre 0,750 et 1,500 mol/L. Ces dernières considérations correspondent assez bien aux résultats des tableaux 9.5 et 9.6, et pourraient éventuellement expliquer la variabilité des coefficients de diffusion.

Une étude complémentaire sur l'interprétation des résultats de migration à l'aide d'un programme numérique dans lequel on tient compte de l'activité des solutions est présentée au chapitre 15, et devrait permettre de quantifier l'effet de cette activité sur le coefficient de diffusion.

Ces constatations nous amènent également à porter une attention particulière lors de la préparation des solutions de bases lorsque celles-ci sont à base de NaOH, de KOH et de NaCl à très faibles concentrations, car, pour certaines plages de concentration (annexe D), une simple variation de la concentration peut entraîner une grande variabilité de l'activité de la solution. Ces observations amènent aussi à se questionner sur la validité de l'hypothèse qui suggère que l'effet de l'activité des solutions sur le transport ionique est négligeable.

9.2.4 Influence du type de solution de base

La composition de la solution de base utilisée dans les essais de migration est un autre facteur qui varie d'une méthode à l'autre et qui peut influencer le transport ionique pour les mêmes raisons que celles énumérées dans le cas de la concentration en chlorures des solutions.

Certains auteurs proposent d'utiliser simplement de l'eau déionisée [ANDRADE et SANJUAN, 1994]. Dans d'autres cas, on propose plutôt une solution saturée en chaux [Page et coll., 1981, TANG et NILSSON, 1992] dans le but d'éviter toute lixiviation du matériau. D'autres chercheurs proposent une solution constituée de NaOH et de KOH afin de représenter le plus fidèlement possible la solution interstitielle de certains matériaux cimentaires [MASSAT, 1991, SCHMIDT et ROSTASY, 1993]. De leur côté, EL-BELBOLD et BUENFELD (1989) proposent une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L, suite à une étude basée sur une série d'essais de migration effectués avec différents types de solution parmi lesquelles on retrouve les solutions décrites ci-dessus.

Par ailleurs, comme cette thèse est réalisée dans le cadre d'un projet de recherche en collaboration avec des laboratoires où les solutions généralement utilisées dans les essais de migration sont différentes, il paraît important de déterminer l'influence du type de solution sur le transport des chlorures à l'intérieur de la matrice cimentaire.

Ainsi, une autre série d'essais de migration a été effectuée avec différents types de solutions basiques afin de comparer les coefficients de diffusion des ions chlore mesurés.

- *Matériaux*

Les essais ont été menés sur un mélange de pâte de ciment de rapport eau/liant de 0,45, fabriqué avec un ciment de type 50, et sur un mélange de mortier de rapport eau/liant de 0,50, fabriqué avec un ciment de type CPA-CEM I 52,5. Les compositions chimiques et minéralogiques de ces mélanges sont données aux tableaux 8.1 et 8.2. Les proportions du mélange de mortier sont données au tableau 8.3.

- *Procédure expérimentale*

L'étude sur l'influence de la composition de la solution de base a été effectuée à partir d'essais de migration menés avec deux types de solution. Les solutions choisies pour cette étude ont été, d'une part, la solution généralement utilisée au laboratoire de béton de l'Université Laval, solution composée de NaOH à 0,300 mol/L, et, d'autre part, la solution utilisée au laboratoire de matériaux et durabilité des constructions de Toulouse, solution constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L. Les essais ont été réalisés selon la méthode décrite à la section 8.3.2, et à l'aide du montage présenté dans cette même section. Les solutions amont et aval ont été renouvelées régulièrement au cours des essais et le coefficient de diffusion a été calculé à partir de l'équation 9.2.

- *Résultats et discussion*

Les résultats des essais menés avec les deux types de solutions différentes sont présentés au tableau 9.7.

Tableau 9.7 - Comparaison des coefficients de diffusion pour deux solutions basiques différentes

Type de mélange	Type de solution	c_1 (mol/L)	D_e (10^{-12} m ² /s)
C0,45_50	NaOH [0,3mol/L]	0,480	5,6
C0,45_50	NaOH [0,025mol/L] et KOH [0,082 mol/L]	0,451	8,2
M2 (CPA CEM I 52,5)	NaOH [0,3mol/L]	0,305	3,5
M2 (CPA CEM I 52,5)	NaOH [0,025mol/L] et KOH [0,082 mol/L]	0,288	6,9
M2 (CPA CEM I 52,5)	NaOH [0,025mol/L] et KOH [0,082 mol/L]	0,250	7,1

Ces résultats démontrent clairement l'influence du type de solution sur le coefficient de diffusion, lorsque celui-ci est calculé à l'aide de l'équation de Nernst-Planck simplifiée (équ. 9.2) dans laquelle on ne tient compte que du flux de chlorures.

D'après les résultats, la vitesse de transport des ions chlore est plus faible dans les conditions où la solution est constituée de NaOH à 0,300 mol/L. La différence est plus marquée dans le cas du mélange de mortier. Cette observation semble vouloir démontrer que le type de liant peut également influencer le mouvement des chlorures à l'intérieur de la structure poreuse.

La concentration totale des constituants de la solution de base semble être à l'origine de l'écart observé entre les flux de chlorures de chacune de solutions. En fait, selon l'hypothèse énoncée par CHATTERJI (1995a), la concentration totale en ions étant plus élevée dans la solution à base de NaOH à 0,300 mol/L, le mouvement des ions chlore serait davantage restreint à cause d'un plus grand nombre de collisions entre les ions.

En rapport avec « les notions de courant électrique », thème traité au chapitre 3 et discuté à la section 9.2.2, cette observation pourrait également s'expliquer par les différentes valeurs du nombre de transport que possède le chlore dans ces deux types de solutions. En effet, d'après la figure 9.5, la proportion de chlorures participant au transport du courant est fonction de la concentration et de la composition de la solution. Par exemple, le nombre de transport du chlore, soit la proportion de courant transportée par cette espèce dans une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L et de NaCl à 0,450 mol/L est de 0,262, tandis que le nombre de transport du chlore dans une solution constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L ainsi que du NaCl à 0,450 mol/L, est de 0,403. Par conséquent, les chlorures participent en plus grand nombre au transport du courant dans la solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L. Cependant, comme le démontrent les résultats de la figure 9.3, l'intensité du courant est plus importante dans la solution à base de NaOH, annulant ainsi l'effet de la proportion des ions chlore sur le flux de chlorures à travers l'éprouvette.

Enfin, comme la diffusivité est une caractéristique intrinsèque du matériau, le coefficient de diffusion devrait être constant quelles que soient la concentration et la constitution des solutions de l'essai. Ce qui n'est pas le cas des résultats présentés au tableau 9.7. Ces observations mènent encore une fois à se questionner sur la validité des coefficients de diffusion calculés à partir de l'équation de Nernst-Planck simplifiée, dans laquelle on néglige l'effet de l'activité des solutions et l'effet des autres ions du système.

9.2.5 Influence du potentiel appliqué dans le système

D'après l'équation 9.2, le flux de chlorures est directement proportionnel au champ électrique. Cependant les connaissances concernant l'influence du champ électrique sur le transport ionique restent, encore aujourd'hui, très limitées. Les essais présentés dans cette partie visent donc à améliorer les connaissances concernant l'influence de l'intensité du champ électrique sur la migration des chlorures à travers une éprouvette de matériau cimentaire.

- *Matériaux utilisés*

Les essais ont été menés sur un type de mortier (M1) fabriqué avec un ciment de type CPA-CEM I 52,5 HTS dont les compositions chimiques et minéralogiques sont données au tableau 8.2 et les proportions du mélange sont données au tableau 8.3.

- *Procédure expérimentale*

Les essais de migration ont été réalisés selon la méthode décrite à la section 8.3.2 et avec le montage présenté dans cette même section. Le coefficient de diffusion a été calculé à partir de l'équation 9.2 et les valeurs de potentiel (mesurées aux bornes de l'éprouvette) utilisées dans cette étude ont été de 2, 5, 10, 20 et 30 volts. La solution de base de tous les essais était constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L, alors que la concentration en chlorures de la solution amont était fixée à 0,564 mol/L.

- *Résultats et discussion*

Les résultats de cette étude sont présentés à la figure 9.9, où l'on peut constater l'influence de l'intensité du champ électrique ($\Delta\psi/L$, L étant l'épaisseur de l'éprouvette) sur le coefficient de diffusion, D_e . Les données recueillies lors de ces essais sont fournies aux annexes C et E.

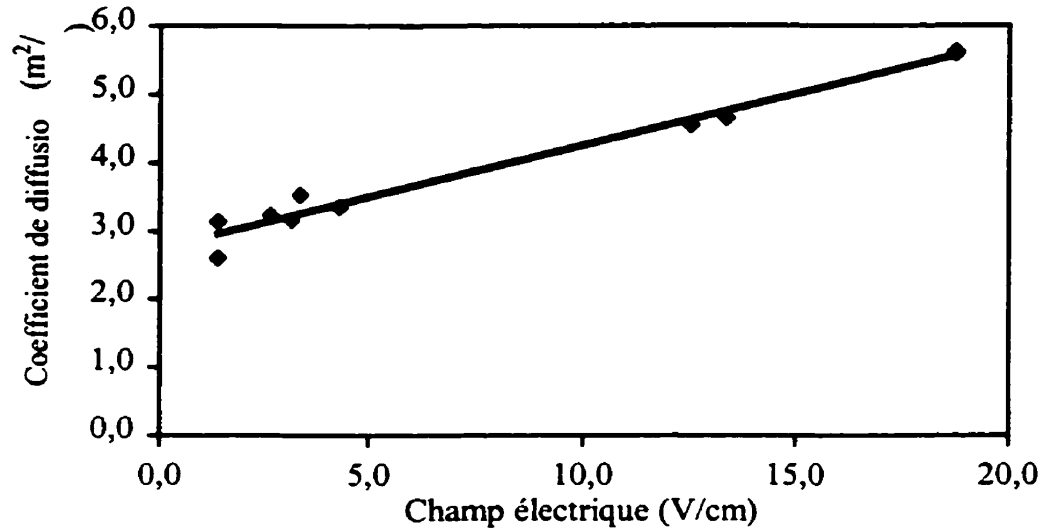


Figure 9.9 - Influence du champ électrique sur le coefficient de diffusion

Les résultats de la figure 9.9 démontrent que le coefficient de diffusion calculé à l'aide de l'équation 9.2 augmente avec le champ électrique à travers la cellule de migration. Ces résultats confirment les observations faites par MCGRATH et HOOTON (1996). Aucune explication de ce phénomène n'a été proposée. Cependant, soulignons que le coefficient de diffusion a été calculé en supposant que l'effet du gradient de concentration était négligeable par rapport au mécanisme de migration sous champ électrique, et que l'éprouvette était saturée d'une solution infiniment diluée. On discutera plus en détail de l'influence de ces paramètres sur les résultats au chapitre 15.

9.2.6 Conclusion

Cette campagne d'essais a permis d'identifier l'effet de certaines caractéristiques de l'essai de migration sur le transport ionique et, par conséquent, de proposer des moyens pour contrôler ces paramètres lors de l'expérimentation sur des essais de migration.

D'une part, on a constaté que l'appauvrissement en chlorures de la solution amont au cours de l'essai peut affecter la valeur du coefficient de diffusion. Il a donc été recommandé de corriger la diminution de la concentration en chlorures par des renouvellements de la solution, ou tout

simplement en ajoutant des sels de chlorures dans la solution. Si les essais sont menés ainsi, les variations de pH observées sont faibles et ne sont probablement pas suffisantes pour provoquer la lixiviation massive de certains produits de l'hydratation du ciment. Il est cependant de bonne pratique d'analyser régulièrement le pH des solutions.

On a également vu que la chute de potentiel à l'intérieur du système est significative et que la tension doit être mesurée aux bornes de l'éprouvette. Il est donc important d'effectuer la mesure du potentiel aux bornes de l'éprouvette afin de ne pas sous-estimer le coefficient de diffusion.

La concentration en chlorures et le type de solution de base sont des facteurs qui affectent aussi le mouvement des ions. Il faut donc tenir compte de tous les éléments en solution ainsi que de leur concentration. On verra au chapitre 15 comment incorporer ces caractéristiques au calcul du coefficient de transport des chlorures.

Les résultats ont également démontré que le coefficient de diffusion varie de façon linéaire en fonction de la tension appliquée dans le système. Aucune explication n'a été proposée pour l'instant, mais ces dernières constatations nous amènent à remettre en cause la validité de l'équation utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion. D'autre part, selon les considérations théoriques et expérimentales évoquées au chapitre 6, il est recommandé d'utiliser une différence de potentiel d'au moins 10 V et au plus 20 V, pour éviter, entre autres, une augmentation de la température dans le système [ANDRADE et SANJUAN, 1994].

Après avoir identifié l'effet de certains paramètres de l'essai de migration sur le transport des chlorures, la prochaine partie du chapitre traite de l'influence du type de liant et du rapport eau/liant sur le coefficient de diffusion.

9.3 Influence du type de liant et du rapport eau/liant

Dans la mesure où la migration des ions chlore dans le béton se fait à travers le réseau poreux, plusieurs paramètres peuvent influencer les propriétés de transport du matériau, comme par exemple le rapport eau/liant, le degré d'hydratation, le type de liant, les ajouts cimentaires, etc [DELAGRAVE, 1996, NILSSON et coll., 1996]. Cependant, il n'existe que très peu de données sur ce sujet dans la documentation scientifique. C'est pour cette raison qu'une étude sur l'influence du type de liant et du rapport eau/liant sur la diffusivité d'un matériau cimentaire a été menée. Cette étude repose sur un grand nombre d'essais de migration effectués sur différents mélanges de pâte de ciment.

9.3.1 Matériaux utilisés et préparation des éprouvettes

Les différents liants utilisés pour la fabrication des éprouvettes sont des ciments de type 10, 30, 50 (selon la norme canadienne), ainsi qu'un ciment de type 10 contenant 8% de fumée de silice. Les rapports eau/liant étudiés étaient de 0,35, 0,45 et 0,55. Les compositions chimiques et minéralogiques de ces ciments sont données au tableau 8.1. L'identification des éprouvettes qui est proposée dans ce programme est la suivante: le C indique que le mélange est une pâte de ciment, le chiffre qui suit, par exemple 0,35, est le rapport eau/liant, le nombre suivant fait référence au type de ciment et le dernier chiffre correspond au numéro de l'éprouvette d'un même mélange.

Les éprouvettes de pâte de ciment ont été préparées dans des moules cylindriques de 220 mm de long par 100 mm de diamètre. Les cylindres ont subi une cure humide de 24 heures dans une chambre humide contrôlée à 20°C avant d'être démoulés et maintenus dans l'eau saturée de chaux pendant 24 mois, soit jusqu'à ce qu'ils soient testés. Au moment de tester les mélanges de pâte, les cylindres ont été sciés en tranches de 15 mm d'épaisseur et chaque disque de pâte de ciment a été saturé sous vide pendant 48 heures avant d'être installé dans la cellule de migration pour être testé.

9.3.2 Procédure expérimentale

Une série d'essais de migration en régime permanent a été effectuée sur différents mélanges de pâtes de ciment en respectant la procédure expérimentale décrite à la section 8.3.2. Le montage utilisé pour mener à terme les essais est décrit sur la figure 8.1. La solution de base utilisée dans tous les essais était composée de NaOH à 0,300 mol/L et la solution amont était constituée en plus de NaCl à 0,500 mol/L. La différence de potentiel a été ajustée aux bornes de la cellule pour produire une tension de 10 V aux bornes de l'éprouvette. Les essais ont été réalisés sur deux éprouvettes de chaque mélange et les coefficients de diffusion pour chacun des mélanges ont été calculés à l'aide de l'équation 9.2.

9.3.3 Résultats et discussion

Les résultats présentés au tableau 9.8 permettent de constater l'effet de la variation du rapport eau/liant sur les mélanges fabriqués avec les ciments de type 10 et de type 10 avec fumée de silice. Le tableau 9.9 permet de comparer les coefficients de diffusion correspondant aux divers types de ciment à rapport eau/liant constant. Les données recueillies aux cours de ces essais de migration sont montrées à l'annexe F.

Tableau 9.8 - Coefficients de diffusion pour les mélanges fabriqués avec un ciment de type 10, pour différents rapports eau/liant

no. éprouvette	eau/liant	D_e (m^2/s)
C0,35 10 #1	0,35	1,5E-12
C0,35 10 #2	0,35	1,1E-12
C0,45 10FS #1	0,45	2,1E-13
C0,45 10FS #2	0,45	1,3E-13
C0,45 10 #1	0,45	4,1E-12
C0,45 10 #2	0,45	4,0E-12
C0,55 10 #1	0,55	5,9E-12
C0,55 10 #2	0,55	5,3E-12

Tableau 9.9 - Coefficient de diffusion pour différents mélanges pour un rapport eau/liant fixe de 0,45

no. éprouvette	Type de ciment	D_e (m^2/s)
C0,45 10 #1	10	4,1E-12
C0,45 10 #2	10	4,0E-12
C0,45 30 #1	30	7,0E-12
C0,45 30 #2	30	n.d.*
C0,45 50 #1	50	6,2E-12
C0,45 50 #2	50	5,5E-12

* n.d.: non déterminé

Malgré la variabilité des résultats observés sur les mélanges C0,35 10 et C0,45 10FS, les résultats du tableau 9.8 montrent que le rapport eau/liant influence considérablement le transport des ions chlore dans le béton. Ce phénomène est également illustré à la figure 9.10.

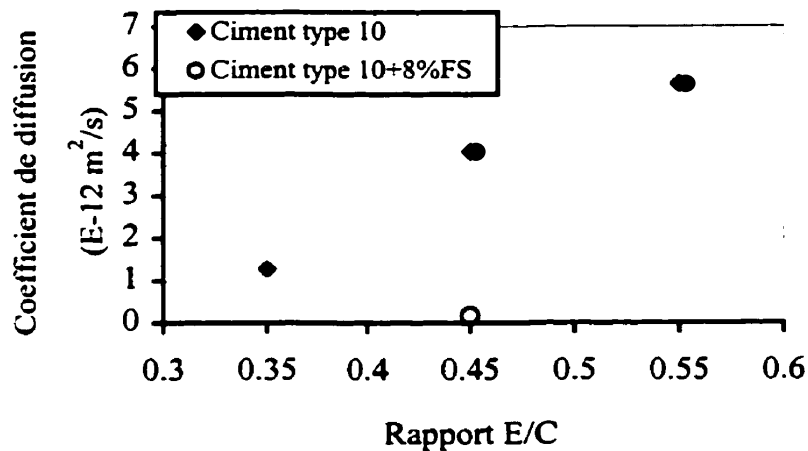


Figure 9.10 - Variation du coefficient de diffusion en fonction du rapport eau/liant

Les résultats illustrés à la figure 9.10 permettent de conclure à une relation quasi linéaire entre le coefficient de diffusion et le rapport eau/liant pour les mélanges fabriqués avec du ciment de type 10 sans ajout cimentaire, comme l'ont observé ATKINSON et NICKERSON (1984). YSSORCHE (1996) a observé le même phénomène sur des bétons hautes performances sans ajouts cimentaires. Par ailleurs, les résultats du mélange additionné de 8% de fumée de silice,

dont le rapport eau/liant est de 0,45, confirment l'hypothèse que la fumée de silice réduit considérablement la taille des pores, modifiant ainsi les propriétés de transport dans le béton [TUUTTI, 1982, SCHIESSL et RAUPACH, 1990, THOMAS et MATTHEWS, 1990]. YSSORCHE (1996) a également pu constater l'effet bénéfique de la fumée de silice sur le coefficient de diffusion de mélanges de béton à hautes performances.

Enfin, ces résultats prouvent que le type de liant influence également les propriétés de transport en modifiant les caractéristiques du réseau poreux. C'est ce que confirment les résultats illustrés à la figure 9.11. Ces essais démontrent en particulier que le mélange additionné de fumée de silice possède une diffusivité nettement inférieure à celle des mélanges préparés avec des ciments de type 10, 30 et 50.

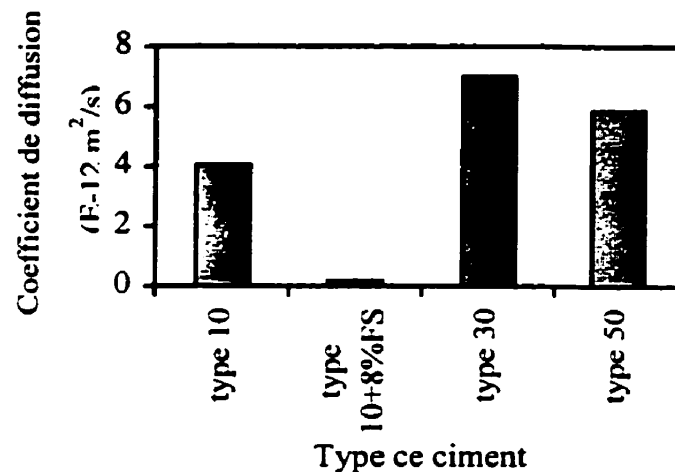


Figure 9.11 - Variation du coefficient de diffusion en fonction du type de ciment pour un rapport eau/liant constant de 0,45

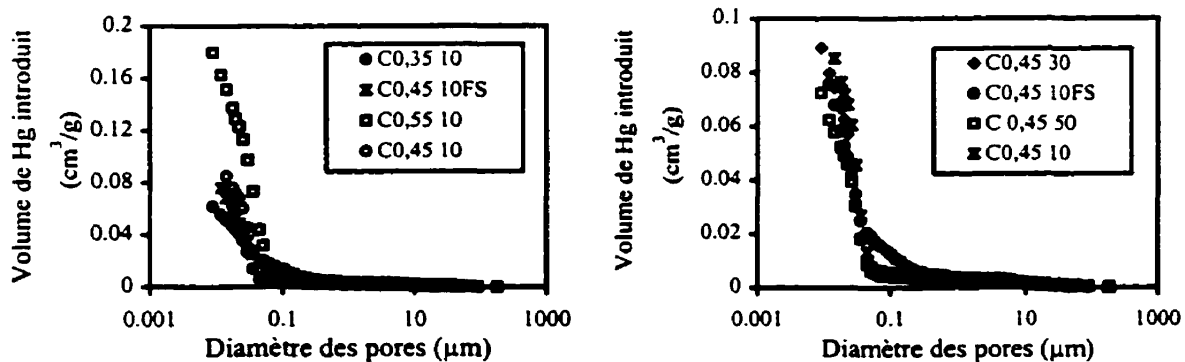
Des essais de porosimétrie au mercure ont été effectués sur chacun des mélanges afin de caractériser leur porosité et de fournir des informations supplémentaires susceptibles d'expliquer les phénomènes observés. Les valeurs de porosité totale mesurées sur chacun des mélanges sont présentées au tableau 9.10.

Tableau 9.10 - Valeurs de porosité totale mesurées par porosimétrie au mercure

a)		b)	
Ciment type 10		eau/liant = 0,45	
eau/liant	Porosité totale (%)	Type de ciment	Porosité totale (%)
0,35	13,4	10	20,4
0,45	20,4	10FS	18,2
0,45 + FS	18,2	30	17,4
0,55	29,5	50	16,2

Le tableau 9.10 a) et la figure 9.10 montrent que la porosité totale augmente avec le rapport eau/ciment pour un type de ciment donné. Avec la fumée de silice, par contre, la diminution de porosité totale n'explique pas, à elle seule, la diminution du coefficient de diffusion puisque, malgré une porosité plus élevée que celle de la pâte à rapport eau/ciment de 0,35, le coefficient de diffusion est nettement inférieur. Les mêmes constatations peuvent être faites en comparant les données du tableau 9.10 b) et la figure 9.11.

Cette dernière observation tend à démontrer que le transport des chlorures dépend non seulement de la porosité totale mais aussi de la structure du réseau poreux. Cette dernière caractéristique peut contribuer à modifier le transport des ions dans la matrice cimentaire en raison de la diminution de la taille des pores et de la connectivité du réseau poreux. La figure 9.12 présente les courbes de la distribution du diamètre des pores résultant des essais de porosimétrie au mercure.



a) b) Figure 9.12 - Distribution de la tailles des pores pour les mélanges de pâte de ciment

Les courbes de la figure 9.12 a) démontrent que l'effet du rapport eau/liant des mélanges fabriqués avec un ciment de type 10 agit principalement sur les pores de diamètre inférieur à $0,1 \mu\text{m}$. Les résultats de porosimétrie montrent également que le mélange fabriqué avec de la fumée de silice possède une famille de pores supplémentaire de dimension supérieure à celle des autres matériaux. En dépit de cette dernière observation, la diffusivité du mélange avec fumée de silice reste beaucoup plus faible que les autres mélanges. Ce phénomène pourrait alors être relié à la faible connectivité du réseau poreux des mélanges fabriqués avec de la fumée de silice, et aux particules de fumées de silice qui pourraient éventuellement bloquer la porosité du mélange.

D'autre part, les résultats de porosimétrie au mercure concernant les mélanges fabriqués avec différents types de ciment ne démontrent pas de tendance générale (tableau 10 b). Bien que le mélange fabriqué avec un ciment de type 10 révèle (voir figure 9.12 b) une plus grande quantité de pores de grande dimension ainsi qu'une plus grande quantité de pores de petite dimension, sa diffusivité reste plus faible que celle des mélanges de ciment de type 30 et 50. Cette dernière observation laisse croire que la connectivité du réseau poreux du mélange de type 10 est plus faible. Soulignons toutefois que les résultats de porosimétrie au mercure ne permettent pas de confirmer, hors de tout doute, cette hypothèse.

La composition de la solution interstitielle peut aussi expliquer certains phénomènes retardant le transport des chlorures. En effet, on a souligné dans la section 2 de ce chapitre que la composition et la concentration des constituants de la solution pouvaient avoir un effet sur la vitesse des ions chlore à travers le béton. Cependant, aucun des essais effectués dans le cadre de cette recherche ne permet de quantifier l'effet que peut avoir ce paramètre. Le code de calcul utilisé au chapitre 15 pour traiter les résultats des essais de migration pourra toutefois donner de l'information sur l'effet de la composition de la solution interstitielle du mélange testé.

9.3.4 Conclusion

Les résultats d'essais rapportés dans cette section démontrent que le rapport eau/liant est l'un des paramètres qui influence le plus les propriétés de transport en modifiant les caractéristiques du réseau poreux [NILSSON et coll., 1996]. Ainsi, une diminution du rapport eau/liant contribue à diminuer la porosité totale du matériau et à modifier la distribution de la taille des pores, ces phénomènes provoquant une diminution du coefficient de diffusion.

D'autre part, comme le rapportent bon nombre de chercheurs [ATKINSON et NICKERSON, 1984, BYFORS, 1990, DELAGRAVE, 1996], le type de liant influence aussi la diffusivité des ions chlore. Cette observation semble être reliée aux différentes proportions des constituants du liant, et à l'ajout d'additions cimentaires comme la fumée de silice, qui peuvent modifier la structure poreuse et la composition de la solution interstitielle des mélanges. La tortuosité et la connectivité sont aussi des paramètres qui dépendent du type de liant et qui peuvent modifier la vitesse de diffusion des ions chlore dans le matériau.

Enfin, l'écart observé entre les coefficients de diffusion des mélanges de rapport eau/liant compris entre 0,35 et 0,55 ne varie que d'un facteur cinq contrairement à ce qu'on rapporte dans la documentation scientifique où, pour illustrer l'influence du rapport eau/liant, les coefficients de diffusion varient souvent d'un ordre de grandeur. Un tel écart entre les différents coefficients de transport peut affecter considérablement la durée de vie de l'ouvrage.

Il est également intéressant de noter que pour un rapport eau/liant aussi faible que 0,35, le béton est encore perméable à la pénétration des chlorures.

9.4 Conclusion

Comme il a déjà été mentionné, plusieurs recherches ont permis de mieux connaître l'effet de certaines conditions expérimentales de l'essai accéléré sur le coefficient de diffusion [ANDRADE et SANJUAN, 1994, ARSENAULT et coll., 1995, BUENFELD et ZHANG, 1995]. Ces études ont clairement démontré que la vitesse des ions était effectivement influencée par les conditions d'essai, comme par exemple, une différence de potentiel trop élevée, qui peut causer une augmentation de la température dans le système, provoquant alors une augmentation de la vitesse des ions.

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre contribuent à identifier l'influence d'autres paramètres de l'essai sur les propriétés de transport, permettant ainsi de proposer des conditions d'essai plus satisfaisantes. L'étude concernant l'influence du rapport eau/liant et du type de liant a aussi permis de soulever d'autres phénomènes intéressants comme, par exemple, l'effet de la distribution de la taille des pores, l'effet des ajouts cimentaires ou de la constitution de la solution interstitielle d'un mélange sur la diffusivité. Il serait intéressant d'approfondir l'effet de ces dernières caractéristiques sur le transport ionique à travers le milieu poreux, car leur influence paraît significative.

Il existe un autre élément important dans la mise au point d'un essai de migration, soit l'influence du champ électrique sur la microstructure de la pâte de ciment. À ce sujet, des travaux de recherches rapportent des constatations contradictoires: certaines études rapportent que le champ électrique contribue à densifier la structure poreuse; d'autres signalent que le champ électrique a pour effet d'altérer la microstructure de la pâte de ciment.

Le chapitre suivant présente les résultats des essais effectués pour estimer l'état de la structure interne des éprouvettes après un essai sous champ électrique.

CHAPITRE 10

ÉVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE D'UNE PÂTE DE CIMENT AU COURS D'UN ESSAI DE MIGRATION

10.1 Introduction

Les essais de migration ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années [EL-BELBOLD, 1990, ANDRADE, 1992, NILSSON et coll., 1996, etc.]. Les travaux publiés sur le sujet ont été, pour la plupart, essentiellement consacrés à l'étude des mécanismes de transport des ions dans les matériaux cimentaires. Peu de chercheurs se sont attardés à vérifier si la microstructure des bétons pouvait être affectée par l'application d'un champ électrique. De plus, les quelques observations expérimentales disponibles sur le sujet sont contradictoires. Alors que certaines données indiquent que l'application d'un champ électrique contribue à densifier la structure poreuse du matériau [TANG, 1995, SURYAVANSHI et SWANY, 1998], d'autres démontrent clairement que la microstructure du béton peut être altérée de façon significative au cours d'un essai de migration [EL-BELBOLD et BUENFELD, 1989, PRINCE et coll., 1998]. D'autres études [GÉRARD, 1996, LE MARÉCHAL et coll., 1998], proposent d'étudier la décalcification des matériaux cimentaires à partir d'un essai accéléré basé sur le même principe que l'essai de migration. Ces études rapportent des dégradations de la structure poreuse dues à la dissolution et au lessivage du calcium. Il faut toutefois noter que dans ce dernier cas, le matériau se dégrade non seulement sous l'effet du champ électrique, mais également à cause des conditions d'essai particulières à ce champ d'étude, où, par exemple, le pH des solutions adjacentes à l'éprouvette est nettement inférieur à celui des solutions utilisées dans les essais de migration des ions chlore.

Afin d'évaluer plus concrètement l'effet du champ électrique sur la structure interne du béton, une campagne d'essais de caractérisation de la microstructure a été menée sur des éprouvettes de pâte de ciment préalablement testées dans les essais de migration.

L'évolution du calcium et du potassium dans les solutions des compartiments amont et aval a également été étudiée au cours de certains essais de migration afin d'estimer l'effet du champ électrique sur le mouvement des ions de la solution interstitielle du matériau testé. Cette étude devrait permettre d'évaluer les phénomènes de dissolution et de lessivage de certains produits de l'hydratation.

10.2 Caractérisation de la microstructure d'une pâte de ciment après un essai de migration

Les conséquences de l'application d'un champ électrique dans la cellule de migration sur l'état de la microstructure d'une pâte de ciment ont été évaluées à l'aide de plusieurs essais de caractérisation effectués sur des éprouvettes préalablement testées dans un essai de migration.

L'analyse de l'état de la structure interne a été effectuée sur les éprouvettes de pâte de ciment utilisées dans le programme de recherche présenté à la section 9.3 du chapitre 9. Tous les détails concernant les matériaux, la préparation des éprouvettes et la procédure expérimentale suivie lors des essais de migration sont aussi donnés à la section 9.3.

10.2.1 Procédure expérimentale

Une première série d'essais de caractérisation a donc été effectuée sur des échantillons prélevés sur des éprouvettes issues de l'essai de migration. L'échantillonnage de chaque éprouvette a été fait selon la procédure présentée au chapitre 8 à la section 8.4.2.

La seconde série d'essais a été effectuée sur des échantillons de matériau sain afin de comparer l'état de la structure interne des deux types d'éprouvette. Soulignons que dans le cas des échantillons de matériau sain, les essais de caractérisation ont été faits sur des éprouvettes ayant uniquement subi un mûrissement dans l'eau saturée de chaux pendant 24 mois.

La microstructure des éprouvettes a été étudiée à partir d'analyses par diffraction des rayons X (DRX), par analyses thermogravimétriques, par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) et par porosimétrie au mercure. Les détails concernant les méthodes de caractérisation sont donnés au chapitre 8, à la section 8.4.2.

10.2.2 Résultats et discussion

- *Analyse thermogravimétrique et porosimétrie au mercure*

Le tableau 10.1 présente les résultats des essais de thermogravimétrie et de porosimétrie au mercure effectués sur tous les mélanges de pâtes de ciment. Les termes TO et MIG dans la première colonne identifient respectivement l'éprouvette témoin (matériau sain) et l'éprouvette ayant subi l'essai de migration. Les deuxième et troisième colonnes sont les résultats issus des essais de thermogravimétrie et informent respectivement sur la quantité d'eau non-évaporable dans la pâte de ciment correspondant à la quantité totale d'hydrates présente dans le mélange et sur la quantité de portlandite présente dans l'éprouvette. La quantité d'eau non-évaporable est la perte de masse de l'échantillon entre 105°C et 1000°C et correspond à la somme de l'eau des hydrates et du CO₂ fixé dans l'échantillon. Il est cependant très difficile de tenir compte du départ du CO₂ car ce type d'essai ne permet pas de distinguer de façon très précise les valeurs de températures correspondant au départ de CO₂. Dans ces conditions, l'éventuel départ du CO₂ est assimilé à un départ d'eau. La quantité de portlandite correspond au pic de perte de masse d'eau se situant entre les points de dérivée nulle soit entre les valeurs approximatives de 400°C et 550°C. La dernière colonne fait le bilan de la porosité totale mesurée par l'essai de porosimétrie au mercure.

Tableau 10.1 - Caractéristiques des éprouvettes avant et après l'essai de migration

no. éprouvette	Eau non- évaporable (% masse <i>initiale</i>)	Quantité de portlandite (% massique)	Poro Hg poro totale (%)
C0,35 10 TO	21,4	20,6	13,4
C0,35 10 MIG	22,6	16,9	15,5
C0,45 10 TO	22,1	22,2	20,4
C0,45 10 MIG	23,4	20,7	22,2
C0,45 30 TO	22,1	20,7	17,4
C0,45 30 MIG	25,1	20,0	17,8
C0,45 50 TO	19,5	19,4	16,2
C0,45 50 MIG	22,6	18,7	13,2
C0,55 10 TO	23,1	20,6	29,5
C0,55 10 MIG	22,9	21,1	28,9
C0,45 10FS TO	16,4	6,2	18,2
C0,45 10FS MIG	16,3	5,5	18,8

Les mélanges C0,55 10 et C0,45 10FS ont peu évolué au cours des essais de migration dans la mesure où les quantités totales d'hydrates et de portlandite sont pratiquement identiques avant et après l'essai de migration.

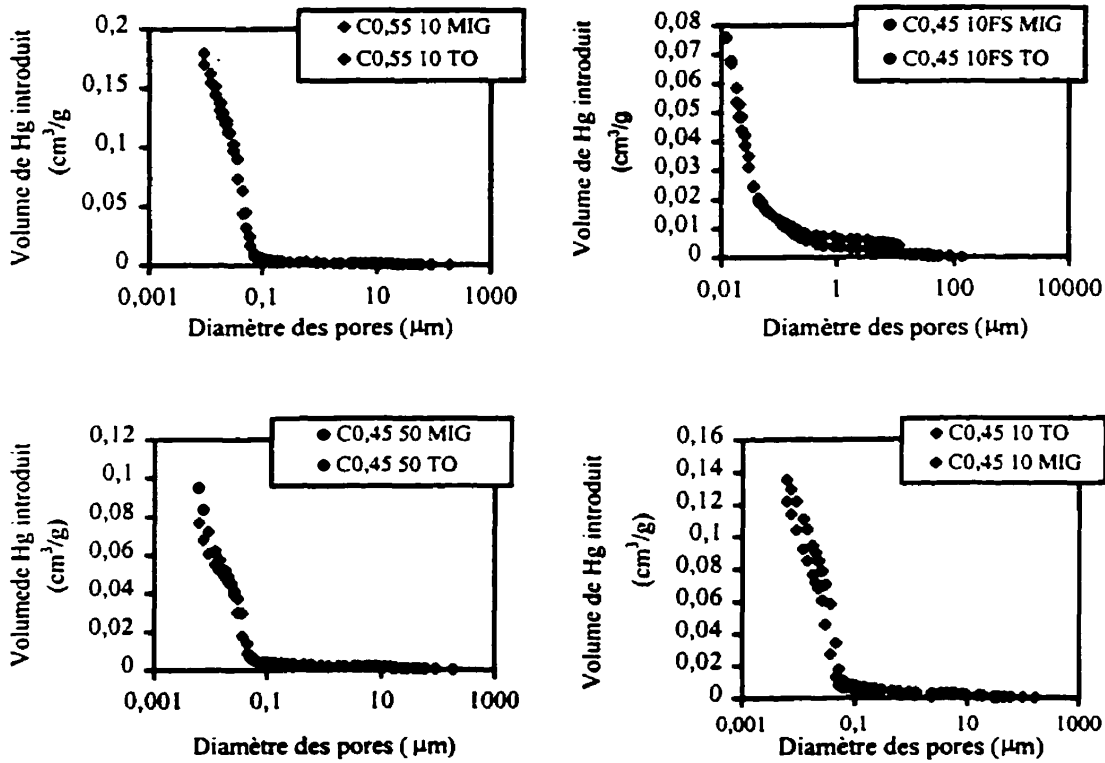
Les observations ne sont cependant pas les mêmes pour les autres mélanges; bien que la quantité de portlandite ait diminué légèrement, la quantité d'eau non-évaporable a augmenté après l'essai de migration. Ces dernières observations peuvent être le résultat de la dissolution d'une certaine quantité de portlandite suivie d'une recristallisation des espèces en solution sous forme de nouveaux composés, comme, par exemple, du chlorure de calcium (CaCl_2) ou des sels de Friedel.

Les courbes résultantes des essais de thermogravimétrie réalisés sur les éprouvettes de matériaux sains et sur les éprouvettes ayant subi un essai de migration sont illustrées à l'annexe G. Ces résultats signalent, dans les deux cas, un pic de perte de masse se situant dans les valeurs de températures comprises entre 600 et 800°C, pouvant éventuellement traduire la présence de calcite. Le pic de perte de masse situé dans cette plage de température est un peu plus important dans le cas des éprouvettes ayant subi un essai de migration, indiquant alors la présence d'une plus grande quantité de produits carbonatés. Ces résultats ne permettent

toutefois pas de déterminer avec précision la composition de ces produits ni de quantifier ce phénomène.

Enfin, l'écart observé entre les valeurs résultant des essais de thermogravimétrie est relativement faible et il ne semble pas possible de fournir une explication catégorique aux variations constatées.

Les résultats de porosimétrie au mercure semblent en accord avec les essais précédents. En effet, les résultats donnés à la quatrième colonne du tableau 10.1 montrent que la porosité totale des mélanges demeure relativement constante après l'essai. Les courbes de la distribution de la taille des pores des mélanges sain (TO) et testé en migration (MIG) sont portées à la figure 10.1.



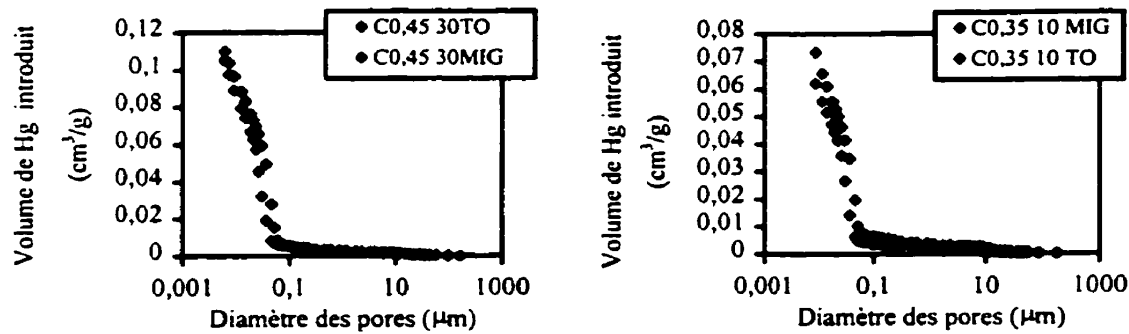


Figure 10.1 - Distribution de la taille des pores pour les 6 mélanges de pâte de ciment avant (TO) et après (MIG) l'essai de migration

Les courbes montrent que dans la plupart des cas, les modifications se situent dans la porosité la plus fine du matériau à l'exception du mélange C0,45 10FS.

Selon plusieurs travaux de recherche [MEHTA et MANMOHAN, 1980, GOTO et ROY, 1981, FELDMAN, 1981], la durabilité et la perméabilité des matériaux cimentaires seraient reliées aux pores de diamètre supérieur à $0,15 \mu\text{m}$. Partant de ces considérations, le transport des ions chlore à travers la structure poreuse des mélanges étudiés ne devrait pas être affecté de façon significative par les changements subis par la structure des pores au cours de l'essai, car les modifications observées sur la plupart des mélanges se concentrent au niveau des pores de diamètre inférieur à $0,08 \mu\text{m}$.

- *Analyse par diffraction des rayons X (DRX)*

Les résultats d'analyses par diffraction des rayons X présentés à l'annexe H confirment que la quantité de portlandite diminue légèrement au cours de l'essai de migration pour tous les mélanges fabriqués avec un ciment de type 10. Cette tendance n'est toutefois pas observée sur les mélanges à base de ciment de type 30 et de type 50. Cette analyse en DRX montre qu'il ne semble pas y avoir d'augmentation d'ettringite (angle $2\theta \text{ CuK}\alpha = 9,1^\circ$ et $15,8^\circ$) mais qu'il y a formation de produits à base de chlorures (chloroaluminate angle $2\theta \text{ CuK}\alpha = 11,2^\circ$ et $22,5^\circ$) au cours de l'essai. Elle signale également la présence de carbonate de calcium dans les deux types d'échantillon, ce qui laisse croire qu'il y a eu carbonatation lors de la préparation des échantillons avant l'analyse par DRX. Ces résultats confirment les résultats de thermogravimétrie dans lesquels on observait la présence de phases carbonatées.

Il faut toutefois garder à l'esprit que l'analyse par DRX n'est que semi-quantitative car l'intensité du pic n'est pas seulement fonction de la quantité des phases cristallines présentes dans l'échantillon, mais il est aussi influencé par le degré d'orientation du cristal et le degré de compaction de l'échantillon.

- *Observations au microscope électronique à balayage (M.E.B.)*

Les observations au microscope électronique à balayage ont été faites, d'une part, sur des échantillons de matériau sain, et d'autre part, sur des fractures d'échantillon de migration prélevées au centre et sur toute l'épaisseur de l'éprouvette. Ce type d'échantillonnage a permis l'évaluation des dégradations causées par les chlorures ayant traversé parallèlement au plan d'observation. L'examen de l'échantillon a été effectué à partir de la surface amont jusqu'à la surface aval.

L'examen au M.E.B. qui a été effectué dans le cadre de cette recherche a permis de signaler une légère altération des hydrates sur les mélanges de rapport eau/liant de 0,45. Cette altération se concentre presque exclusivement à la surface de l'éprouvette, soit près des solutions amont et aval du montage de migration, et se confine à une épaisseur d'environ 100 μm , autant du côté aval que du côté amont. La figure 10.2 montre un exemple du contraste de porosité observé à la surface amont de la section de l'échantillon.

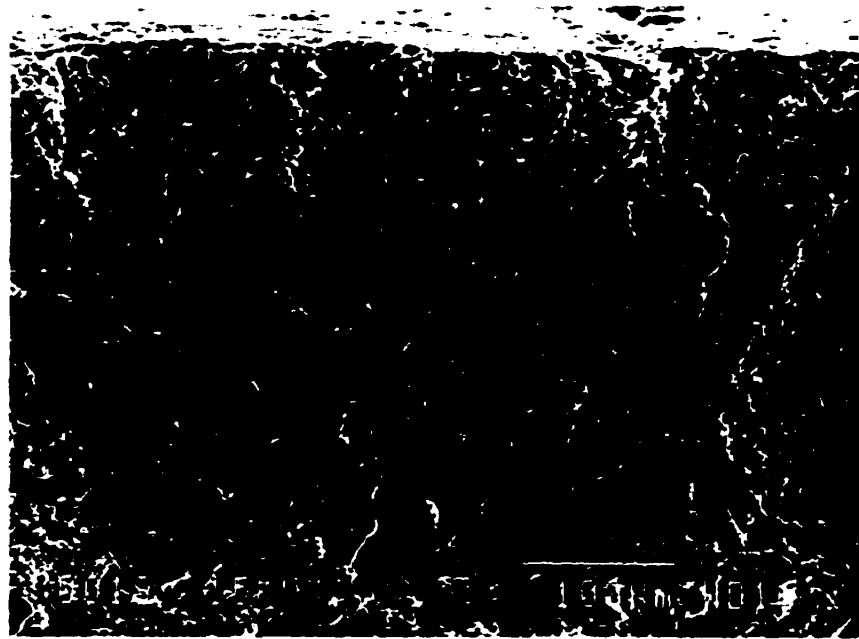


Figure 10.2 - Microphotographie au MEB de grossissement 200X illustrant la section transversale de la surface amont d'une éprouvette ayant subi un essai de migration

D'après les observations faites sur les sections transversales des éprouvettes ayant subi un essai de migration, la quantité de portlandite semble moins importante à la surface qu'au cœur de l'échantillon. Cette constatation a été faite sur le mélange de rapport eau/liant de 0,35, ainsi que sur les mélanges de type 10 et 50 de rapport eau/liant de 0,45.

On note aussi une particularité sur le mélange fabriqué avec un ciment de type 50; bien que les cristaux de portlandite soient bien cristallisés, de petites granules blanchâtres ont été identifiées sur leur surface. La figure 10.3 illustre ces cristaux de portlandite altérés.

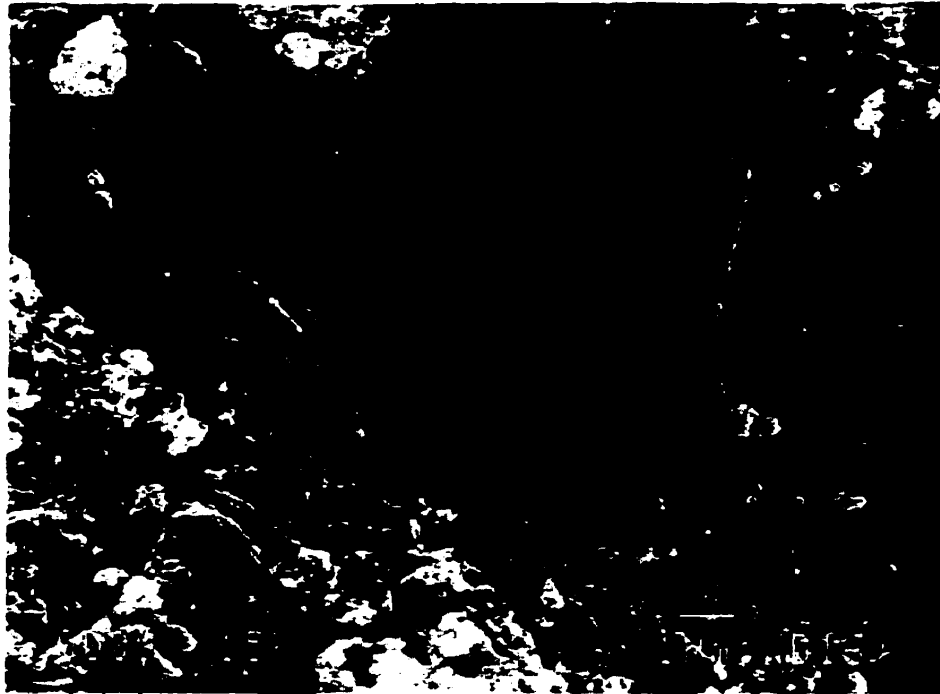


Figure 10.3 - Microphotographie de MEB à grossissement 7000X d'une section de l'éprouvette

Par ailleurs, aucune forme de chloroaluminates n'a été détectée dans les échantillons ayant été en contact avec une solution saline. L'analyse en EDS faite en parallèle a toutefois permis de signaler de très faibles quantités de chlore dans certaines des sections à l'examen. Cependant, cette analyse n'a pas permis de confirmer la composition exacte des éléments à base de chlore. Par contre, il est à noter que la plupart des chercheurs ayant effectué des analyses similaires à partir d'observations au microscope électronique à balayage [DELAGRAVE, 1996] n'ont que très rarement rapporté l'observation de nouveaux composés à base de chlorures, comme par exemple les monochloroaluminates.

Enfin, les observations au M.E.B n'ont signalé aucune dégradation majeure dans la structure des hydrates. Les figures 10.4 et 10.5 illustrent respectivement l'état de la structure interne d'une pâte de ciment saine et celle d'une éprouvette ayant subi un essai de migration.

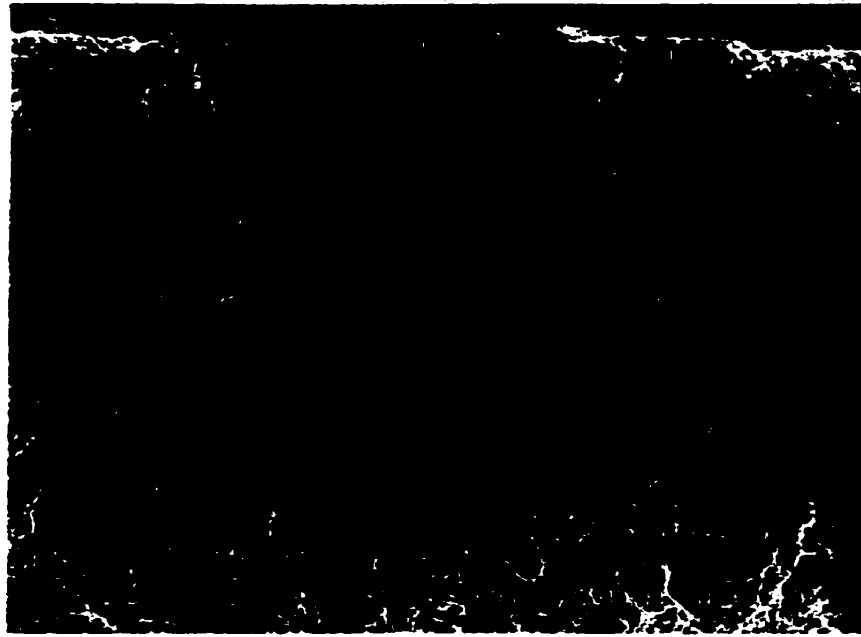


Figure 10.4 - Microphotographie de MEB à grossissement 200X de la structure des hydrates d'une éprouvette témoin de rapport eau/liant de 0,45, fabriqué avec un ciment de type 50

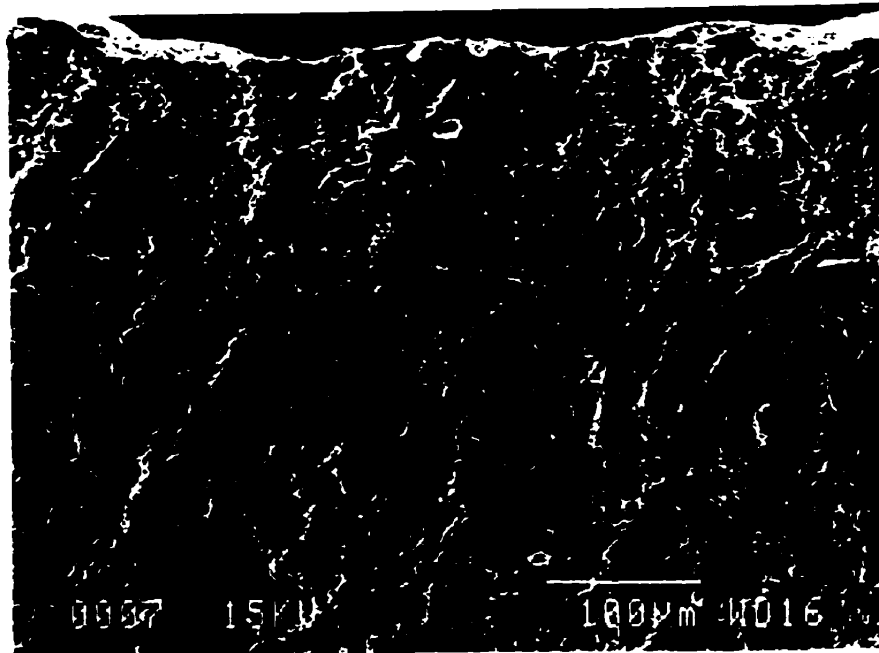


Figure 10.5 - Microphotographie de MEB à grossissement 200X de la section supérieure du côté amont d'une éprouvette ayant subi un essai de migration (pour un mélange de rapport eau/liant de 0,45, fabriqué avec un ciment de type 50)

Contrairement à ce qui a déjà été rapporté dans la documentation scientifique, le champ électrique ne semble pas avoir entraîné d'altération ni de densification de la structure poreuse au cours de l'essai.

10.2.3 Conclusion

- *Analyse thermogravimétrique et porosimétrie au mercure*

Certaines études traitant de l'influence du champ électrique sur la microstructure de la pâte de ciment notent une augmentation de la quantité des hydrates au cours de l'essai de migration [SURYAVANSHI et SWANY, 1998]. D'autres ont plutôt tendance à démontrer le contraire [EL BELBOLD et BUENFELD, 1989]. Dans le cadre de cette étude, les résultats des analyses thermogravimétriques ont montré que la quantité d'hydrates est demeurée constante ou a augmenté quelque peu au cours de l'essai de migration. Il y a donc eu, dans certains cas, soit une poursuite de l'hydratation, soit une recristallisation de certaines phases dissoutes au cours de l'essai.

Par ailleurs, malgré la formation d'hydrates au cours de l'essai, on a constaté une augmentation de la porosité sur certains mélanges. Cette augmentation de la porosité peut être attribuable à la dissolution d'une certaine quantité de portlandite au cours de l'essai. En fait, la diminution des cristaux de portlandite, qui sont beaucoup plus volumineux que la plupart des autres hydrates qui constituent la phase hydratée du matériau cimentaire, peut résulter en une augmentation de la porosité du matériau.

- *Analyses par diffraction des rayons X*

Bien que les analyses par DRX ne soient que semi-quantitatives, les résultats confirment, de façon générale, les différentes observations faites à partir des analyses thermogravimétriques. En effet, les diagrammes ont montré des réductions de la quantité de portlandite au cours de l'essai dans la plupart des cas et ont détecté la présence de calcite au début et à la fin de l'essai. L'accroissement de la quantité des hydrates observée sur la plupart des mélanges est peut être due à la formation de nouveaux composés à base de chlorures, car les analyses ont permis de détecter la présence de ces composés.

- *Observations au microscope électronique à balayage*

Les observations au MEB ont aussi permis de certifier que la structure interne des pâtes de ciment n'a pas été altérée de façon significative par le champ électrique.

Dans la prochaine section on présente les résultats d'une étude sur l'évolution des alcalins dans les compartiments du montage de migration afin d'évaluer l'effet du champ électrique sur le mouvement des ions de la solution interstitielle.

10.3 Évolution de la concentration des ions provenant du milieu cimentaire dans les solutions adjacentes à l'éprouvette

Les résultats de la section précédente ont permis de juger de l'effet du champ électrique sur la microstructure d'une pâte de ciment et de constater un déséquilibre chimique important dans la solution interstitielle du matériau testé. La prochaine campagne d'essais propose d'évaluer, de façon plus précise, l'effet du champ électrique sur le phénomène de lixiviation en menant des essais de migration à partir desquels l'évolution de la concentration de certains ions dans les solutions amont et aval de l'essai a été analysée sur toute la durée de l'expérimentation.

10.3.1 Matériaux utilisés et préparation des éprouvettes

Le matériau testé est un mortier de rapport eau/liant de 0,50 et fabriqué avec un ciment de type CPA-CEM I 52,5. Pour des raisons de commodité, ce mélange est aussi identifié M2. Les compositions chimiques et minéralogiques du ciment sont données au tableau 8.2. Les proportions du mélange sont données au tableau 8.3.

Les éprouvettes de mortier ont été confectionnées dans des moules de 220 mm de long par 110 mm de diamètre. Les cylindres ont subi une cure humide de 24 heures dans une chambre humide contrôlée à 20°C avant d'être démoulés et maintenus environ 18 mois dans l'eau saturée de chaux jusqu'à ce qu'ils soient sciés et testés.

10.3.2 Procédure expérimentale

Cette étude a été réalisée à l'occasion d'une série d'essais de migration dans lesquels la concentration en ions calcium des solutions amont et aval a été mesurée régulièrement au cours de l'essai. Les essais de migration ont été menés selon la procédure expérimentale décrite à la section 8.3.2 et le montage utilisé est celui illustré à la figure 8.1. Le dosage des ions calcium des solutions amont et aval a été fait par absorption atomique. Le choix de l'ion calcium repose sur le fait qu'il est présent dans la solution interstitielle du matériau testé [LONGUET et coll., 1973] et initialement absent des solutions adjacentes à l'éprouvette dans les essais rapportés ici. L'évolution de la concentration de cet ion dans les solutions adjacentes à l'éprouvette a ainsi permis d'évaluer les phénomènes de dissolution des hydrates contenant du calcium. Dans les cas où la solution de base des essais de migration était constituée uniquement de NaOH, on a également pu évaluer le lessivage des ions potassium qui sont normalement présents dans la solution interstitielle de la matrice cimentaire.

Une première étude a été réalisée suivant des essais de migration classique avec deux types de solution de base, soit, dans un cas, une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L et dans l'autre cas, une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L. La concentration en chlorures dans les solutions amont était de 0,450 mol/L et les solutions ont été régulièrement renouvelées au cours de l'essai. Enfin, en plus d'estimer le phénomène de lessivage dans un essai sous un champ électrique, ces essais ont permis de voir l'influence de la composition des solutions de base sur la lixiviation du calcium.

Ensuite, l'influence du renouvellement des solutions sur la lixiviation a été étudiée. Dans ce cas, les solutions de base étaient constituées de NaOH à 0,300 mol/L et dépourvues de potassium afin d'évaluer le lessivage des ions K^+ dans la cellule de migration.

10.3.3 Résultats et discussion

Les résultats de la première série d'essais sont présentés à la figure 10.6. Ils décrivent l'évolution de la concentration en ions calcium dans les solutions amont et aval pour les deux types de solution basique.

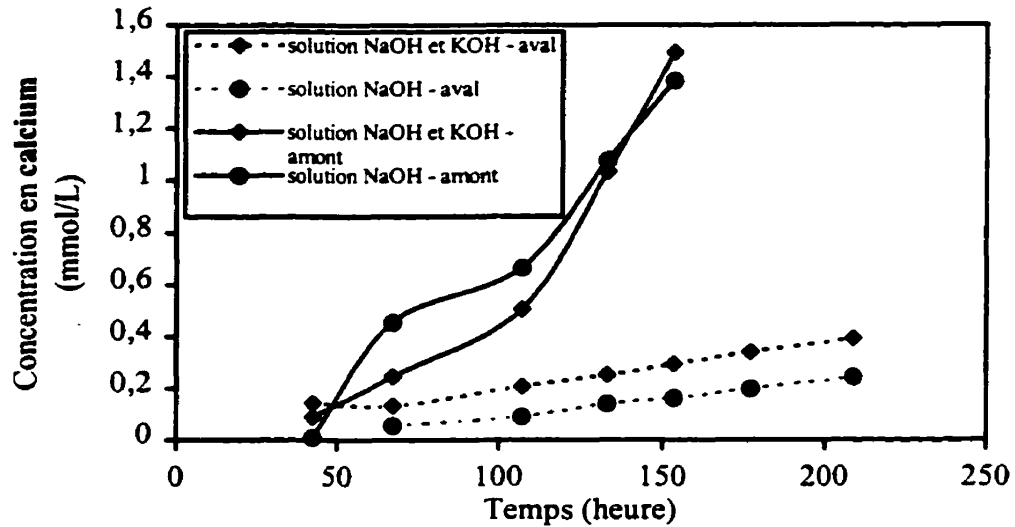


Figure 10.6 - Évolution de la concentration en calcium dans les solutions amont et aval d'un essai de migration pour deux types de solution

Les résultats indiquent clairement l'effet du champ électrique sur le mouvement du calcium; en effet, la concentration en calcium mesurée dans le compartiment amont est nettement supérieure à celle dosée dans la solution aval. Ces observations sont dues au champ électrique dans le système qui amène généralement tous les ions à se déplacer vers l'électrode de signe opposé, soit les anions vers l'électrode de signe positif (l'anode), et les cations vers l'électrode de signe négatif (la cathode).

Cependant, même si la majeure partie des ions Ca^{2+} se déplace vers la cathode, on note une légère augmentation de la concentration en calcium dans le compartiment aval des deux essais.

Cette observation est peut être due à l'effet de la différence de concentration existant entre la solution interstitielle et les solutions adjacentes à l'éprouvette. Malgré le champ électrique, les ions calcium se déplacent par diffusion. La concentration en calcium dans le compartiment aval demeure toutefois très faible.

Les résultats de ces essais permettent également de constater que le type de solution et la concentration en ions OH^- dans la solution de base n'ont que peu d'effet sur la quantité d'ions calcium lessivés vers les solutions externes et sur leur évolution dans les solutions amont et aval au cours de l'essai. Signalons aussi que la quantité de calcium mesurée dans les deux compartiments n'est pas très importante, si bien que les phénomènes de lixiviation ne peuvent être considérés comme étant dommageables pour la structure poreuse.

Les phénomènes de lixiviation ont également été étudiés sur des essais de migration menés selon deux conditions d'essai différentes, soit avec, ou sans renouvellement des solutions amont et aval. Les résultats concernant l'évolution du calcium pour les deux conditions d'essai sont illustrés à la figure 10.7, tandis que ceux représentant l'évolution du potassium, toujours suivant les deux conditions d'essai, sont montrés à la figure 10.8.

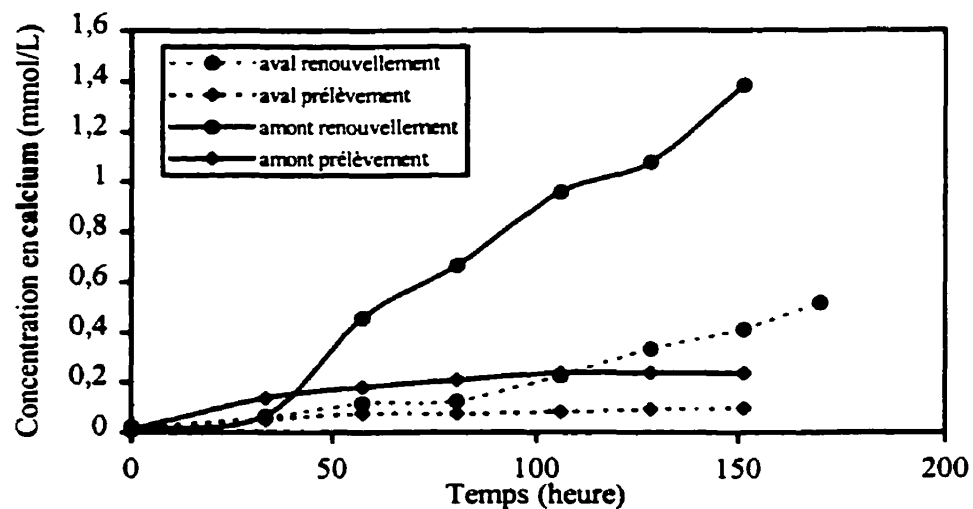


Figure 10.7 - Évolution de la concentration en calcium au cours de deux essais de migration

Les résultats présentés à la figure 10.7 indiquent que le renouvellement des solutions affecte de façon considérable la quantité d'ions calcium transportée dans le compartiment amont au cours de l'essai. En effet, la concentration en calcium de la solution amont de l'essai effectué avec renouvellements augmente tout au long de l'essai. Par contre, la concentration en calcium dans le compartiment aval reste assez faible et similaire à la concentration en calcium des solutions amont et aval de l'essai de migration effectué sans renouvellement des solutions. Ceci tend à montrer que l'effet du champ électrique sur la lixiviation, bien que peu important, reste prépondérant par rapport à celui du gradient de concentration.

Les résultats concernant l'évolution du potassium dans les compartiments amont et aval ne démontrent pas la même tendance que le calcium. Bien que l'évolution de la concentration en potassium soit légèrement différente dans le compartiment amont pour les deux conditions d'essai, la quantité totale d'ions potassium recueillis dans les deux compartiments est comparable. Bref, le renouvellement des solutions ne semble pas affecter le transport des ions potassium dans les compartiments amont et aval.

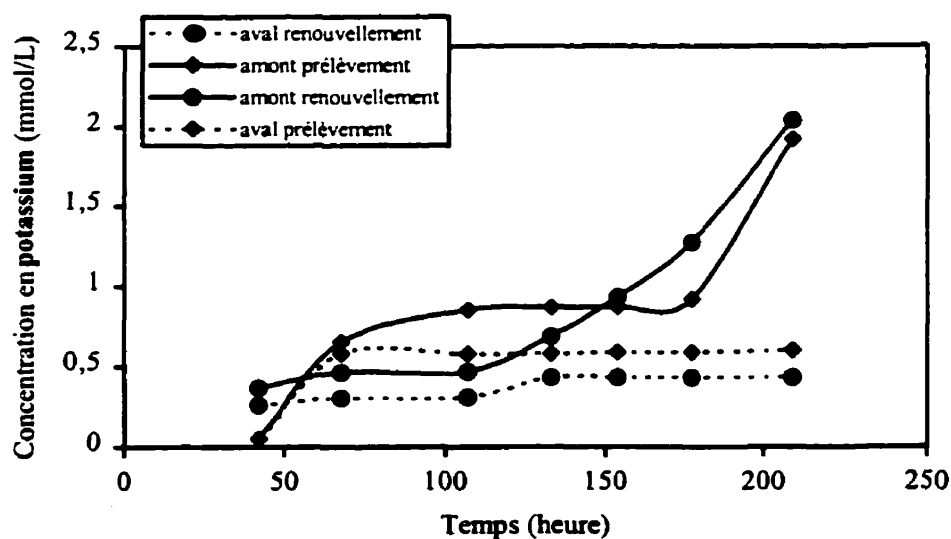


Figure 10.8 - Évolution de la concentration en ions potassium au cours de deux essais de migration

Il est aussi important de souligner la présence d'une certaine quantité d'ions potassium dans le compartiment aval de la cellule de migration pour les deux conditions d'essai, comme c'était le cas du calcium dans l'étude précédente. Cette constatation tend à confirmer l'hypothèse selon laquelle l'effet du gradient de concentration ne serait pas toujours négligeable par rapport à celui du gradient de potentiel électrique.

10.3.4 Conclusion

Les résultats de cette étude confirment que le potentiel électrique agit sur le transport des ions de la solution interstitielle vers l'extérieur du matériau. Les résultats montrent également que le renouvellement des solutions a pour effet d'augmenter le lessivage du calcium dans le compartiment amont, et n'exerce aucune influence significative sur la quantité de potassium lessivée au cours de l'essai. On a aussi remarqué que le type de solution n'avait pas d'impact sur la quantité de calcium lessivé.

D'autre part, dans un système où l'on applique une différence de potentiel assez élevée, comme c'est le cas de l'essai de migration, toute particule chargée présente dans les solutions du système devrait se déplacer vers l'électrode de signe contraire. Cependant, les résultats issus de cette dernière campagne ont mis en évidence la présence d'ions positifs dans l'anolyte. Cette observation tend à démontrer que la description des phénomènes de transport dans laquelle on néglige l'effet du gradient de concentration n'est peut être pas exacte.

10.4 **Conclusion**

Les résultats de la campagne d'essais visant la caractérisation des éprouvettes de migration ont permis d'évaluer, de façon globale, les différentes modifications subies par la pâte de ciment au cours de l'essai de migration. L'ensemble des résultats confirme que le champ électrique n'a pas modifié, de façon significative, les hydrates de la matrice cimentaire, comme il ne semble pas avoir favorisé la formation massive de nouveaux composés à base de chlorures. De plus, aucune augmentation marquée d'ettringite ou de calcite n'a été notée au cours de l'essai.

D'autre part, les phénomènes de dissolution et de lixiviation dans l'essai de migration ne semblent pas significatifs compte tenu des faibles valeurs de concentration en calcium et en potassium mesurées au cours des essais.

À la lumière de tous ces résultats, on peut certainement conclure de l'effet non-destructeur du champ électrique sur la microstructure des pâtes de ciment pour les conditions d'essais qui ont été respectées dans ce programme de recherche.

Même si les résultats des campagnes d'essais de migration présentés aux chapitres 9 et 10 ont permis de tirer davantage d'informations et d'approfondir les connaissances concernant les mécanismes de migration sous champ électrique, une campagne d'essais de diffusion ayant les mêmes objectifs que les essais de migration fera l'objet des prochains chapitres. Cette étude devrait ainsi permettre de comparer systématiquement les mécanismes de diffusion et de migration dans une matrice cimentaire. Enfin, rappelons qu'il est essentiel de bien comprendre ces mécanismes dans la mesure où l'on désire caractériser correctement la diffusivité du béton à partir d'un essai de migration.

CHAPITRE 11

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE CERTAINS PARAMÈTRES DE L'ESSAI DE DIFFUSION SUR LE COEFFICIENT DE DIFFUSION

11.1 Introduction

Comme il a déjà été mentionné au chapitre 6, la valeur du coefficient de diffusion des chlorures d'un matériau cimentaire peut être évalué à l'aide de techniques traditionnelle ou accélérée, en régime stationnaire ou non-stationnaire. L'essai de diffusion traditionnel est un test qui simule bien le processus de diffusion ionique que l'on rencontre dans les milieux naturels. Cependant, il est de très longue durée et pratiquement irréalisable sur du béton car, pour des raisons de représentativité du matériau, la durée de l'expérimentation est excessive. On a donc souvent recours à l'essai de migration pour estimer la diffusivité.

Cependant, encore aujourd'hui, on connaît mal la relation qui existe entre la diffusivité mesurée à l'aide d'un essai de diffusion traditionnel et celle mesurée à partir d'un essai de migration. Certaines études rapportent des écarts considérables entre les coefficients de diffusion issus des essais de migration et de diffusion [TANG, 1996, DELAGRAVE, 1996]. Cependant, il n'existe que très peu de données sur le sujet. C'est pourquoi ce chapitre propose d'étudier la diffusion des ions chlore à partir d'un essai de diffusion traditionnel. Cette étude a été réalisée sur les mêmes mélanges de pâte de ciment et de mortier que ceux utilisés dans l'étude sur les mécanismes de transport dans l'essai de migration (chapitre 9) afin de comparer systématiquement les résultats de diffusivité issus des essais traditionnel et accéléré. Cette

étude devrait ainsi permettre d'améliorer les connaissances concernant la relation qui existe entre la diffusion et la migration des ions chlore dans une matrice cimentaire.

Une étude sur l'influence de la concentration des chlorures, du rapport eau/liant et du type de ciment sur la diffusivité des chlorures à travers un matériau cimentaire a été réalisée au moyen d'essais de diffusion traditionnels.

Les résultats ainsi qu'une comparaison systématique avec ceux issus de l'étude rapportée au chapitre 9 sont présentés dans les prochaines sections.

11.2 Analyse de l'influence de la concentration en chlorures sur la valeur du coefficient de diffusion

Généralement, les résultats de l'essai de diffusion sont interprétés à l'aide d'une équation basée sur la première loi de Fick (équ. 3.7') dans laquelle on néglige l'effet de l'activité des solutions et l'effet des autres espèces ioniques présentes dans le système. Ces hypothèses ont pour but de réduire la complexité des équations de transport. Cependant, comme il a été mentionné au chapitre 3, cette loi ne s'applique qu'au transport de particules non-chargées, ce qui n'est pas le cas du transport des chlorures à travers une matrice cimentaire dans laquelle la solution interstitielle est fortement concentrée en particules chargées.

L'objectif spécifique de la prochaine partie vise à établir l'importance de l'effet de la concentration en chlorures sur le coefficient de diffusion des ions chlore. Cette étude devrait également aider à évaluer l'hypothèse voulant que les chlorures agissent comme des particules non-chargées.

11.2.1 Matériaux utilisés et préparation des éprouvettes

Les essais ont été effectués sur deux mélanges de mortier, M3 et M1 respectivement fabriqués avec un ciment de type CPA-CEM I 42,5 et un ciment de type CPA-CEM I 52,5 HTS. Les compositions chimiques et minéralogiques sont données au tableau 8.2 et les proportions des mélanges sont montrées au tableau 8.3.

Les éprouvettes de mortier ont été confectionnées dans des moules de 220 mm de long par 110 mm de diamètre. Les cylindres ont subi une cure humide de 24 heures dans une chambre humide contrôlée à 20°C avant d'être démoulés et maintenus dans l'eau saturée de chaux jusqu'à ce qu'ils soient sciés et testés.

Au moment de tester les mélanges de mortier, les cylindres ont été sciés en tranches de 15 mm d'épaisseur et chaque disque de mortier a été saturé dans une solution de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L pendant 4 semaines, avant d'être installé dans la cellule de diffusion pour y être testé.

11.2.2 Procédure expérimentale

L'effet de la concentration en chlorures sur le coefficient de diffusion D_e a été évalué à partir de plusieurs essais de diffusion à différentes concentrations en chlorures dans le compartiment amont. Les coefficients de diffusion ont été calculés au moyen des deux montages de diffusion traditionnels présentés à la section 8.3 et à partir d'une équation basée sur la première loi de Fick:

$$J_{Cl^-} = -D_e \frac{dc_F}{dx} \quad (3.7')$$

où les conditions initiales et limites sont les suivantes:

- à $t = 0$; $c_F = c_0$ pour $x = 0$ et $c_F = 0$ pour $x > 0$;
- à $t > 0$; $c_F = c_0$ pour $x = 0$ et $c_F = 0$ pour $x > L$.

où c_F est la concentration en chlorures libres dans la solution à l'instant t et à une position x donnée, c_0 est la concentration initiale en chlorures libres dans le compartiment amont et L est l'épaisseur de l'éprouvette. L'équation qui permet de calculer le coefficient de diffusion devient la suivante:

$$D_e = \frac{dc_F}{dt} \frac{L V}{c_0 S} \quad (11.1)$$

où dc_F/dt est l'accroissement de chlorures mesuré dans le compartiment aval par unité de temps lorsque le flux de chlorures est en régime permanent, V est le volume de la solution et S , la surface de l'éprouvette en contact avec la solution.

Soulignons que la série d'essais sur le mélange de mortier M3 a été effectuée à partir d'un montage de diffusion semblable au premier montage présenté à la section 8.3. Cette série d'essais est décrite dans la publication fournie à l'annexe I. La série d'essais sur le mélange de mortier M1 a été effectuée à l'aide du montage expérimental ayant fait l'objet de modifications pour maintenir le plus possible les conditions aux limites constantes pendant toute la durée de l'essai.

Les solutions de base utilisées dans les deux séries d'essais étaient constituées de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L. En raison de l'objectif de cette étude, différentes concentrations en chlorures ont été utilisées dans le compartiment amont de l'essai de diffusion. Les concentrations choisies ont été respectivement de 0,028; 0,141; 0,282; 0,564; 0,846; 1,128 et 1,41 mol/L de chlorures. La solution aval des deux types de montage a été renouvelée régulièrement au cours de l'essai et sa concentration en chlorures a été mesurée à intervalles de temps réguliers par la technique de titration potentiométrique. Les données recueillies lors de ces essais de diffusion sur le mortier M1 sont fournies à l'annexe J.

11.2.3 Résultats et discussion

Les résultats relatifs au premier montage sont donnés au tableau 11.1, tandis que ceux issus du second montage sont présentés au tableau 11.2.

Tableau 11.1 - Résultats des essais de diffusion pour différentes concentrations en chlorures dans le compartiment amont

CPA-CEM I 42,5 (M3)	
Concentration en chlorures " c_0 " (mol/L)	Coefficient de diffusion " D_e " ($10^{-12}m^2/s$)
0,028	2,9
0,141	2,6
0,282	2,4
0,564	2,0
1,128	2,4

À l'exception de la concentration en chlorures de 1,128 mol/L, le coefficient de diffusion diminue régulièrement avec l'augmentation de la concentration en chlorures dans le compartiment amont.

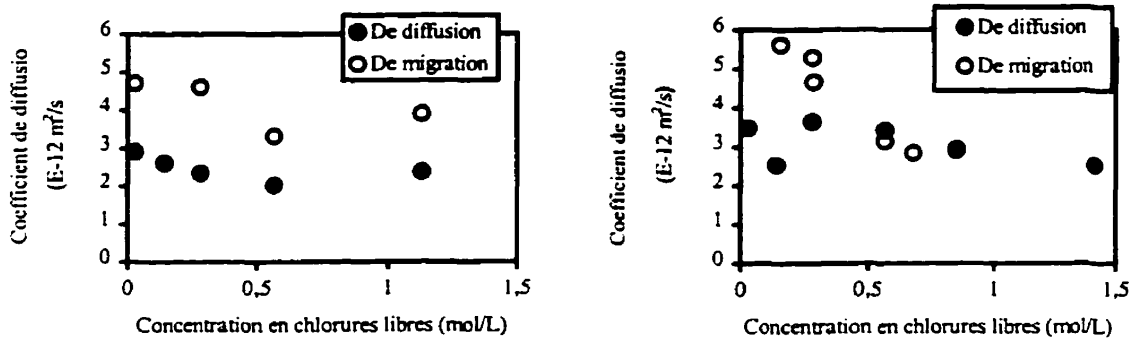
Tableau 11.2 - Résultats des essais de diffusion pour différentes concentrations en chlorures dans le compartiment amont

CPA-CEM I 52,5 HTS (M1)	
Concentration en chlorures " c_0 " (mol/L)	Coefficient de diffusion " D_e " ($10^{-12}m^2/s$)
0,028	3,5
0,141	2,5
0,282	3,7
0,564	3,4
0,846	2,9
1,410	2,5

Les résultats des essais effectués sur le mélange M1 mettent également en évidence l'effet de la concentration en chlorures sur la valeur du coefficient de diffusion. En effet, à l'exception des concentrations en chlorures de 0,028 et 0,141 mol/L, on observe la même tendance que sur

le mélange de mortier M3; le coefficient de diffusion diminue avec l'augmentation de la concentration en chlorures. Toutefois, l'écart entre les coefficients de diffusion de la campagne d'essais sur le mortier M1 est plus marqué que celui de la série d'essais sur le mortier M3.

Les coefficients de diffusion obtenus des essais de diffusion sur les mélanges de mortier M3 et M1 peuvent également être comparés aux coefficients de diffusion calculés à l'aide de l'essai de migration. Les essais de migration sont respectivement présentés dans la publication ARSENAULT et coll. (1995) donnée à l'annexe I et au tableau 9.6 du chapitre 9. La figure 11.1 illustre la comparaison entre les coefficients de diffusion calculés à partir de l'essai de diffusion, « De diffusion », et ceux calculés à partir de l'essai de migration, « De migration », pour les deux mélanges de mortier.



a) Mélange M3

b) Mélange M1

Figure 11.1 - Comparaison des coefficients de diffusion obtenus des essais de diffusion et de migration

Les résultats du mélange de mortier M3 illustrés à la figure 11.1a) montrent que les coefficients de diffusion calculés par la méthode accélérée sont plus grands que les coefficients de diffusion mesurés à l'aide de l'essai de diffusion conventionnel. Il faut toutefois souligner que les essais de migration sur le mélange de mortier M3 ont été réalisés au tout début du programme de recherche alors que l'agitation des solutions du montage de l'essai de migration était assurée par des pompes qui augmentait la température des solutions. On sait que l'augmentation de la température peut accroître la migration des ions chlore.

Considérant ce phénomène, le système d'agitation a été remplacé, pour tous les autres essais de migration présentés dans ce travail, par un système mécanique n'affectant pas la température des solutions.

D'autre part, la figure 11.1b) tend à démontrer que les coefficients issus des deux méthodes de mesure sont relativement semblables pour des concentrations en chlorures comprises entre 0,500 et 1,000 mol/L. On constate également que le coefficient de diffusion mesuré à partir de l'essai traditionnel varie moins en fonction de la concentration en chlorures que les coefficients mesurés à l'aide de l'essai de migration.

11.2.4 Conclusion

Ces résultats permettent de constater l'influence non négligeable de la concentration en chlorures sur le coefficient de diffusion, D_e . En effet, pour des valeurs de concentration supérieures à 0,141 mol/L, le coefficient de diffusion diminue avec l'augmentation de la concentration en chlorures. CHATTERJI (1994, 1995) attribue ce phénomène à l'augmentation de la concentration en cations dans la solution, qui affecterait directement le flux de chlorures. En fait, on peut penser que cette observation est le résultat de l'hypothèse de départ voulant que l'activité des solution et le caractère ionique des particules soient négligeables.

Cette étude a également permis de constater un écart d'environ 40% entre les coefficients de diffusion calculés selon les deux méthodes expérimentales pour des concentrations en chlorures inférieures à 0,500 mol/L. Les résultats sur le mélange de mortier M1 ont aussi permis de constater une similitude entre les coefficients de diffusion calculés selon les deux méthodes expérimentales pour des concentrations en chlorures supérieures à 0,500 mol/L.

11.3 Influence du type de liant et du rapport eau/liant

Comme il a déjà été mentionné au chapitre 9, le type de liant et le rapport eau/liant sont aussi des facteurs qui, en agissant sur la structure poreuse, sont susceptibles d'influencer la diffusivité des ions chlore dans une structure de béton. La prochaine étude consiste à vérifier l'effet de ces facteurs sur le coefficient de diffusion calculé à l'aide de l'essai de diffusion traditionnel et de comparer les coefficients de diffusion résultants des deux méthodes expérimentales.

11.3.1 Matériaux utilisés et préparation des éprouvettes

Les mélanges ayant servi à cette étude sont les mêmes mélanges de pâte de ciment que ceux utilisés dans l'étude présentée à la section 9.3. Les différents liants utilisés pour la fabrication des éprouvettes sont donc des ciments de type 10, 30, 50; et un liant de type 10 contenant 8% de fumée de silice¹. Les rapports eau/liant utilisés sont de 0,35, 0,45 et 0,55. Les compositions chimiques et minéralogiques de ces ciments sont données au tableau 8.1.

Les éprouvettes de pâte de ciment ont été confectionnées dans des moules de 220 mm de long par 100 mm de diamètre. Les cylindres ont subi une cure humide de 24 heures dans une chambre humide contrôlée à 20°C avant d'être démoulés et maintenus dans l'eau saturée de chaux jusqu'à ce qu'ils soient sciés et testés. Au moment de tester les mélanges de pâte, les cylindres ont été sciés en tranches de 15 mm d'épaisseur et chaque disque de pâte de ciment a été saturé sous vide pendant 48 heures avant d'être installé dans la cellule de diffusion pour y être testé.

11.3.2 Procédure expérimentale

Les essais ont été réalisés à partir du premier montage de diffusion présenté à la section 8.3, dans lequel la solution du compartiment aval était constituée de NaOH à 0,300 mol/L et celle

¹ Les essais de diffusion réalisés sur le mélange de fumée de silice sont toujours en cours car le régime stationnaire du flux de chlorures n'est toujours pas atteint après 3 ans d'expérimentation.

du compartiment amont constituée de NaOH à 0,300 mol/L et de NaCl à 0,508 mol/L. La solution aval a été renouvelée à intervalles de temps réguliers après que le régime permanent ait été atteint. La concentration en chlorures de la solution amont a été corrigée lorsque l'appauvrissement en chlorures atteignait entre 5 et 8%. Les essais ont été réalisés sur deux éprouvettes de chaque mélange.

Le coefficient de diffusion pour chacun des mélanges a été calculé à l'aide de l'équation 11.1, supposant les conditions initiales et aux limites décrites à la section 11.2.

11.3.3 Résultats et discussion

Le tableau 11.3 présente les résultats obtenus des essais de diffusion effectués sur les mélanges fabriqués avec un ciment de type 10; les coefficients de diffusion correspondant aux divers types de ciment, à rapport eau/liant constant, sont présentés au tableau 11.4. L'identification des éprouvettes proposée dans la première colonne est faite de la façon suivante: le C indique que le mélange est une pâte de ciment, le chiffre qui suit, par exemple 0,35, est le rapport eau/liant, le nombre suivant fait référence au type de ciment et le dernier chiffre correspond au numéro de l'éprouvette d'un même mélange. Les données recueillies lors de ces essais de diffusion sont fournies à l'annexe K.

Tableau 11.3 - Coefficients de diffusion pour différents rapports eau/liant

no. éprouvette	eau/liant	c_0 (mol/L)	D_e (m ² /s)
C0,35 10#1	0,35	0,587	2,5E-12
C0,35 10#2	0,35	0,570	7,6E-13
C0,45 10#1	0,45	0,567	4,3E-12
C0,45 10#2	0,45	0,581	4,4E-12
C0,55 10#1	0,55	0,539	1,6E-11
C0,55 10#2	0,55	0,533	1,5E-11

Malgré l'observation de résultats très variables sur le mélange C0,35 10, cette série d'essais montre bien l'influence du rapport eau/liant sur le coefficient de diffusion. On peut attribuer ce phénomène à l'effet du rapport eau/liant sur la porosité et sur la distribution de la taille des

pores; en effet, comme il a déjà été mentionné à section 9.3 du chapitre 9, une diminution du rapport eau/liant contribue à diminuer la porosité totale du matériau et à modifier la distribution de la taille des pores, ces phénomènes provoquant alors une diminution de la quantité d'ions traversant la structure poreuse [REGOURD et coll., 1980].

Tableau 11.4 - Coefficients de diffusion pour différents types de ciment et pour un rapport eau/liant constant

no. éprouvette	Type ciment	c_0 (mol/L)	D_e (m^2/s)
C0,45 10#1	10	0,567	4,3E-12
C0,45 10#2	10	0,581	4,4E-12
C0,45 30#1	30	0,536	11,4E-12
C0,45 30#2	30	0,547	8,1E-12
C0,45 50#1	50	0,550	5,6E-12
C0,45 50#2	50	0,550	5,8E-12

On observe également une influence significative du type de ciment. Si on ne tient pas compte de la variabilité des résultats observée sur le mélange fabriqué avec un ciment de type 30, les résultats montrent clairement que le mélange C0,45 30 est nettement plus perméable à la pénétration des chlorures que les deux autres mélanges fabriqués avec des ciments de type 10 et 50. Ces résultats montrent que la composition du ciment peut également influencer la diffusivité des chlorures dans les matériaux. Les caractéristiques du réseau poreux propre à chaque type de liant sont probablement à l'origine de ces observations. Des essais de porosimétrie au mercure ont été effectués sur ces mélanges afin d'expliquer ce phénomène. Le tableau 11.5 présente les résultats de porosité totale obtenus sur les différents types de mélange de rapport eau/liant de 0,45 avant et après les essais de diffusion.

Tableau 11.5 - Résultats de porosimétrie au mercure sur les éprouvettes avant et après les essais de diffusion

No. de mélange	Porosité totale initiale (%)	Porosité totale après l'essai (%)
C0,45 10	20,4	22,8
C0,45 30	17,4	21,7
C0,45 50	16,2	18,0

Les résultats de la porosité totale initiale des mélanges fabriqués avec différents types de liant n'expliquent pas à eux seuls les résultats de diffusion. Cependant, l'augmentation beaucoup plus marquée de la porosité du mélange C0,45 30 au cours de l'essai pourrait contribuer à augmenter sa diffusivité. La figure 11.2 illustre la distribution de la taille des pores résultant des essais de porosimétrie au mercure pour chacun des mélanges de rapport eau/liant de 0,45 après un essai de diffusion.

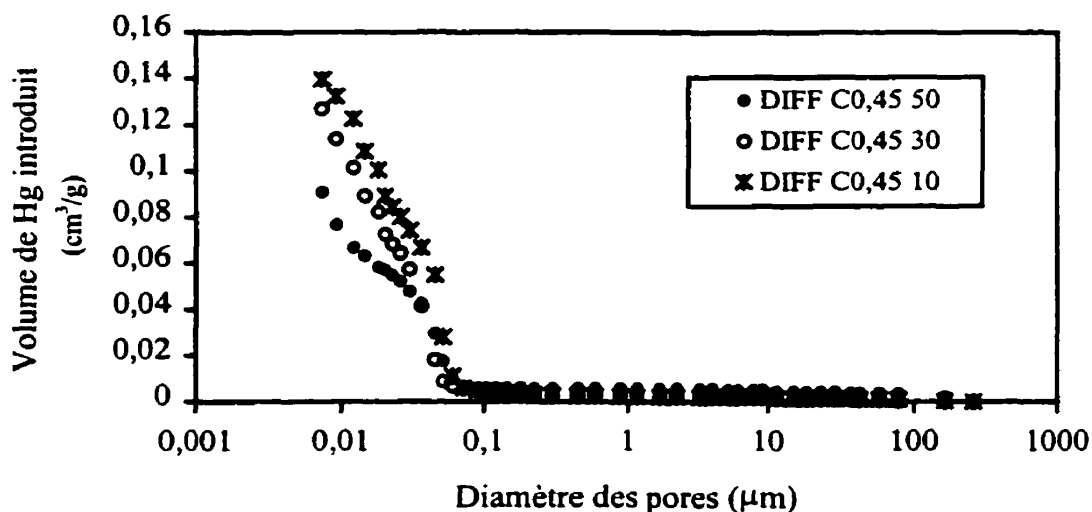


Figure 11.2 - Distribution de la taille des pores des mélanges de pâte de ciment de type 10, 30 et 50 pour un rapport eau/liant constant de 0,45

Les courbes illustrées sur cette figure ne démontrent pas de particularité pour le mélange de pâte de ciment de type 30. De plus, bien que la quantité de pores de diamètre supérieur à $0,15 \mu\text{m}$, soit la taille des pores qui affecte la durabilité des matériaux cimentaires [MEHTA et MANMOHAN, 1980, GOTO et ROY, 1981, FELDMAN, 1981], soit relativement semblable pour les mélanges de pâte de ciment de type 10 et 30, la diffusivité du mélange de type 10 reste plus faible. Cette dernière observation laisse croire que la connectivité du réseau poreux du mélange de type 10 est plus faible. Soulignons toutefois que les résultats de porosimétrie au mercure ne permettent pas de confirmer, hors de tout doute, cette hypothèse.

D'autre part, en plus de modifier la structure poreuse du matériau, le type de liant peut également affecter la composition de la solution interstitielle des mélanges. En effet, on a souligné, au chapitre 9, que la composition et la concentration des constituants de la solution pouvaient avoir un effet sur la vitesse des ions chlore à travers le béton. Cependant aucun des essais effectués dans le cadre de cette recherche ne permet de quantifier l'effet que peut avoir ce paramètre.

Les figures 11.3 et 11.4 illustrent respectivement l'influence du rapport eau/liant et du type de liant sur le coefficient de diffusion, et proposent une comparaison entre les résultats issus des essais de diffusion (« D_e » diffusion) et de migration (« D_e » migration). À l'analyse de ces résultats, on constate que le coefficient de diffusion déterminé par l'essai de diffusion traditionnel est influencé par le type de liant et par le rapport eau/liant de la même façon que le coefficient mesuré à partir d'un essai de migration. Cependant, la relation entre le rapport eau/liant et D_e mesuré par l'essai de diffusion n'est pas linéaire contrairement à ce que l'on a observé dans le cas de la campagne d'essais de migration. D'autre part, les coefficients mesurés par ces deux types d'essai sont relativement semblables, si l'on excepte le mélange ayant un rapport eau/liant de 0,55 et le mélange fabriqué avec un ciment de type 30.

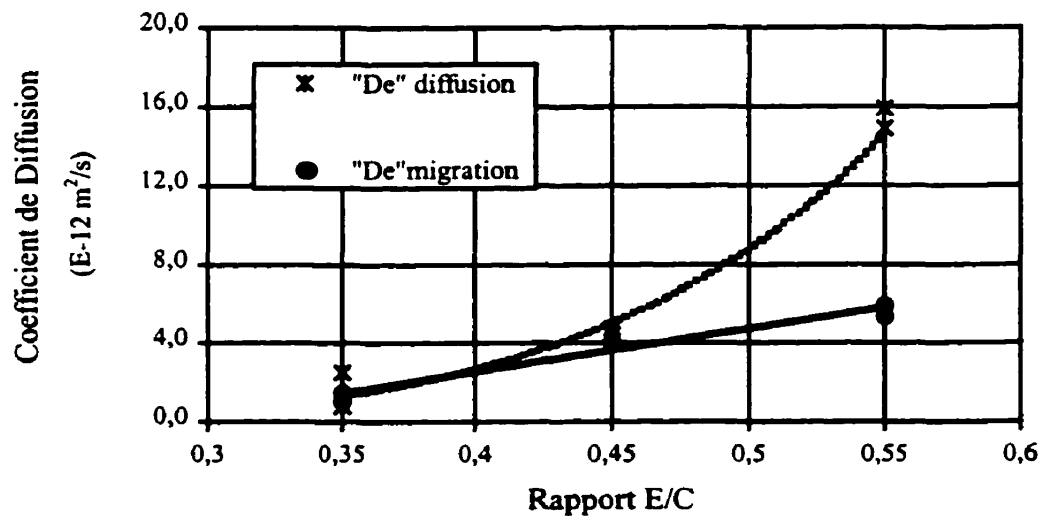


Figure 11.3 - Variation du coefficient de diffusion en fonction du rapport eau/liant

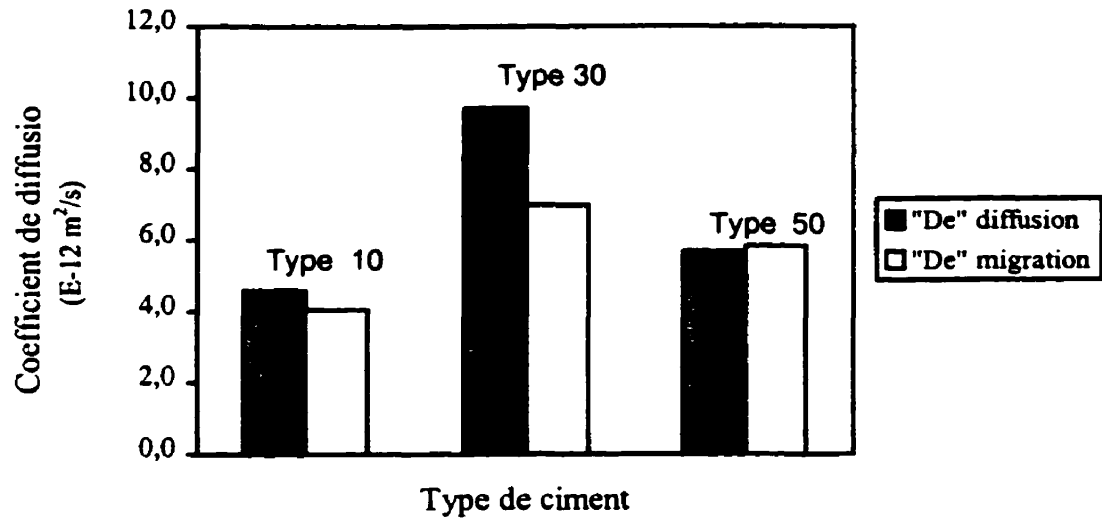


Figure 11.4 - Variation du coefficient de diffusion en fonction du type de ciment

11.3.4 Conclusion

Les résultats de cette campagne d'essais ont permis de constater que le coefficient de diffusion calculé à l'aide de l'essai de diffusion traditionnel était lui aussi affecté de la même façon par le rapport eau/liant et par le type de ciment que le coefficient de diffusion calculé à partir de la méthode accélérée. À priori, ce phénomène est non seulement attribuable à la porosité totale du matériau, mais également à la connectivité de son réseau poreux.

On a également pu constater que les coefficients de diffusion issus des deux méthodes expérimentales étaient, encore une fois, relativement semblables pour une concentration en chlorures de 0,508 mol/L. On a cependant pu noter des écarts sur les mélanges de pâte de ciment de type 30 et celui de type 10 de rapport eau/liant de 0,55.

11.4 Considérations pratiques

Jusqu'à maintenant, ce travail a permis de constater, entre autres, que le coefficient de diffusion était influencé par la concentration en chlorures de la solution amont des montages expérimentaux. On a alors attribué ce phénomène au choix de l'équation qui décrit la diffusion des ions chlore dans les matériaux cimentaires comme étant un transport de particules non-chargées. Cependant, selon la théorie de la diffusion ionique, le mouvement de chaque particule serait affecté par un potentiel électrostatique induit par la présence des autres espèces ioniques dans son voisinage. Suivant cette considération, on a vérifié la présence d'une différence de potentiel à l'intérieur de la cellule de diffusion.

Cette étude a été conduite lors des essais de diffusion sur le mélange de mortier M1 présentée à la section 11.2. Les mesures ont été faites à l'aide de tiges d'acier inoxydable introduites à l'interface éprouvette/solution de chaque côté de l'éprouvette et à l'aide d'un multivolmètre. Les mesures ont été faites ponctuellement après que le régime permanent du flux de chlorures était atteint.

On a effectivement pu détecter l'existence d'une différence de potentiel à l'intérieur du montage. Les valeurs de potentiel mesurées aux bornes de l'éprouvette, pour chacun des essais de diffusion à différentes concentrations, sont montrées au tableau 11.6.

Tableau 11.6 - Valeurs de potentiel aux bornes d'une éprouvette de mortier dans un essai de diffusion

c_0 (mol/L)	ddp (mV)
1,410	25
0,564	29
0,282	17
0,141	28
0,028	18

Les différences de potentiel mesurées à l'interface éprouvette/solution ne semblent pas varier de façon notable pour les concentrations en chlorures comprises entre 0,028 et 1,410 mol/L.

Par ailleurs, les coefficients de diffusion peuvent être recalculés en introduisant les différences de potentiel mesurées dans l'équation de Nernst-Planck (équ.3.19). Les résultats de cet exercice sont donnés au tableau 11.7.

Tableau 11.7 - Valeurs des coefficients de diffusion corrigés pour le potentiel électrostatique

c_0 (mol/L)	ddp (mV)	D_e ($10^{12} \text{m}^2/\text{s}$)	D_e corrigé ($10^{12} \text{m}^2/\text{s}$)
1,410	25	2,5	5,1
0,564	29	3,4	6,5
0,282	17	2,7	6,6
0,141	28	2,5	4,8
0,028	18	3,5	8,4

Malgré la variabilité de la valeur des coefficients de diffusion corrigés donnés à la dernière colonne du tableau 11.7, on constate que la prise en compte du potentiel mesuré dans la cellule de diffusion a vraisemblablement un effet significatif sur le coefficient de diffusion. Il faut cependant rester prudent vis-à-vis de ces résultats car les mesures de potentiel effectuées dans les montages de diffusion ne sont qu'approximatives en raison des moyens dont on disposait pour mesurer le potentiel aux bornes de l'éprouvette.

Des résultats récemment publiés sur ce sujet [ZHANG et BUENFELD, 1997] confirment toutefois l'ordre de grandeur des différences de potentiel présentées ci-dessus. Les auteurs de cette publication attribuent la différence de potentiel mesurée aux bornes de l'éprouvette à un potentiel de membrane développé par les charges de surface que génèrent les hydrates de la pâte de ciment. Les auteurs ont également montré que le potentiel demeure relativement constant après 4 à 6 jours d'essai, et ce même pour différents sels de chlorures. Ils ont aussi estimé l'effet du potentiel de membrane sur le coefficient de diffusion et sur le profil des concentrations en chlorures à l'intérieur de l'éprouvette à partir de l'équation de Nernst-Planck. La figure 11.5 illustre l'effet de ce potentiel de membrane sur les profils de concentrations en chlorures dans le matériau après 1 an.

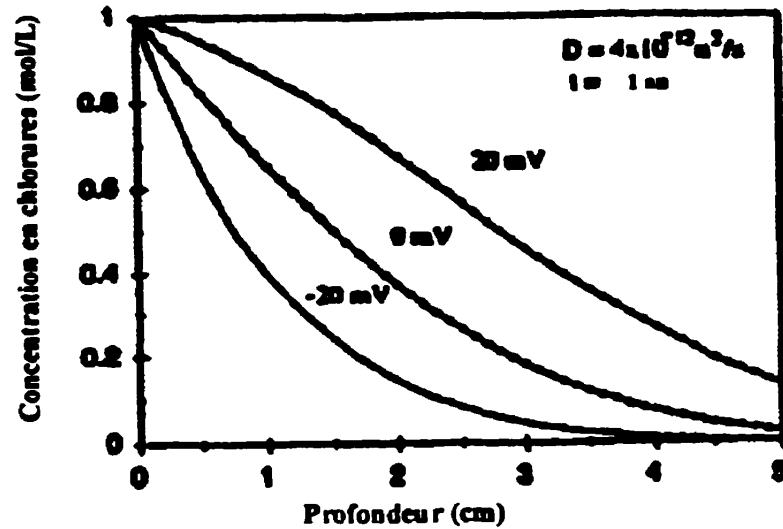


Figure 11.5 - Effet de la membrane électronégative sur le profil de chlorures après 1 an
[ZHANG et BUENFELD, 1997]

Ces résultats pourraient effectivement traduire l'effet de la double couche électrique développée sur les parois de la structure poreuse sur le transport des chlorures à l'intérieur d'une matrice cimentaire. Cependant, rien ne permet encore de conclure sur ce phénomène. Davantage de recherches dans le domaine seront nécessaires à la compréhension du phénomène d'induction de potentiel à l'intérieur de la cellule de diffusion.

Ces résultats montrent quand même l'importance de remettre en question l'hypothèse de départ voulant que l'effet du potentiel électrostatique induit par les particules chargées soit négligeable.

11.5 Conclusion

On peut conclure, à la lumière des éléments présentés jusqu'à maintenant, que la concentration en chlorures dans les essais de diffusion et de migration ainsi que le type de ciment et le rapport eau/liant ont un effet sur le coefficient de diffusion D_e .

La comparaison entre les coefficients de diffusion mesurés au moyen des deux méthodes expérimentales a permis de constater que certains coefficients de diffusion étaient semblables pour des concentrations en chlorures supérieures à 0,500 mol/L. Par contre, on a également remarqué un écart considérable entre certains coefficients de diffusion. On a aussi pu constater que, dans certains cas, les coefficients de diffusion pouvaient être très variables quelle que soit la méthode employée pour mesurer le coefficient. Cette observation est probablement attribuable à l'hétérogénéité des éprouvettes.

On a aussi détecté l'existence d'une différence de potentiel à l'intérieur de la cellule de diffusion. Ce phénomène devra cependant faire l'objet d'une étude plus approfondie avant de confirmer l'origine et l'ordre de grandeur du potentiel induit à l'intérieur du montage de diffusion.

Enfin, tous ces résultats laissent supposer que l'équation de départ (équ.3.7), choisie pour décrire la diffusion, n'est pas adéquate. On verra au chapitre 15 une autre façon d'interpréter les résultats des essais de diffusion et de migration en tenant compte de certains facteurs mentionnés ci-dessus. Les résultats de cette analyse devraient permettre d'évaluer l'effet de ces paramètres et de statuer sur la pertinence de les décrire dans les équations de transport. Ils devraient également permettre d'évaluer, à nouveau, la relation qui existe entre les coefficients mesurés selon les deux méthodes expérimentales.

Chapitre 12

ÉVOLUTION DE L'ÉTAT DE LA MICROSTRUCTURE DE LA PÂTE DE CIMENT AU COURS D'UN ESSAI DE DIFFUSION

12.1 Introduction

L'étude concernant la caractérisation de la microstructure d'une pâte de ciment après un essai de migration présentée au chapitre 10 a permis de constater que le champ électrique n'induisait pas d'altération marquée au sein de la microstructure des mélanges. Les résultats d'une étude similaire menée sur des éprouvettes testées en diffusion sont présentés dans ce chapitre. Cette étude devrait permettre d'identifier les modifications subies par la structure interne d'une pâte de ciment lors d'un essai de diffusion et de comparer l'altération des éprouvettes ayant subi un essai de diffusion et de migration.

L'évolution de la composition des solutions adjacentes à l'éprouvette a également été analysée au cours du temps dans le but de mieux comprendre l'essai.

Les résultats de ce programme de recherche devraient aussi contribuer à l'identification de facteurs pouvant influencer le transport ionique en diffusion pure et permettre une meilleure compréhension des mécanismes de diffusion et de migration.

12.2 Caractérisation de la microstructure d'une pâte de ciment après un essai de diffusion

Cette étude a suivi la même démarche que celle proposée dans l'étude sur l'état de la microstructure des éprouvettes ayant subi un essai de migration présentée au chapitre 10. L'évaluation de l'état la microstructure a donc été faite à partir des essais de caractérisation présentés à la section 8.4.2 du chapitre 8, soit par analyses thermogravimétriques, par analyses par diffraction des rayons X, par observations au microscope électronique à balayage (MEB) et par porosimétrie au mercure.

L'analyse de l'état de la microstructure a été effectuée sur les éprouvettes de pâte de ciment utilisées dans le programme expérimental présenté à la section 11.3 du chapitre 11. Tous les détails concernant les matériaux, la préparation des éprouvettes et la procédure expérimentale suivie lors des essais de diffusion sont aussi donnés à la section 11.3.

12.2.1 Procédure expérimentale

Une série d'essais de caractérisation a donc été réalisée sur des échantillons prélevés sur les éprouvettes ayant subi un essai de diffusion. L'échantillonnage de chaque éprouvette a été fait selon la procédure expliquée à la section 8.4.2 du chapitre 8. Les résultats de cette caractérisation seront ensuite comparés aux résultats obtenus sur les éprouvettes testées en migration et sur le matériau sain, résultats présentés à la section 10.2 du chapitre 10.

12.2.2 Résultats et discussion

- *Analyse thermogravimétrique et porosimétrie au mercure*

Le tableau 12.1 montre les résultats des analyses de thermogravimétrie et de porosimétrie au mercure. Les termes TO, DIFF et MIG qui accompagnent l'identification des mélanges de la première colonne, correspondent respectivement à l'éprouvette témoin, l'éprouvette ayant subi l'essai de diffusion et l'éprouvette ayant subi l'essai de migration. Les deuxième et troisième colonnes présentent les résultats issus des analyses thermogravimétriques et nous informent

respectivement sur la quantité d'eau non-évaporable correspondant à la quantité totale d'hydrates présente dans le mélange et sur la quantité de portlandite présente dans l'éprouvette. La quantité d'eau non-évaporable est la perte de masse de l'échantillon entre 105°C et 1000°C et correspond à la somme de l'eau des hydrates et du CO₂ fixé dans l'échantillon. Il est cependant très difficile de tenir compte du départ du CO₂ car ce type d'essai ne permet pas de distinguer de façon très précise les valeurs de températures correspondant au départ de CO₂. Dans ces conditions, l'éventuel départ du CO₂ est assimilé à un départ d'eau. La quantité de portlandite correspond au pic de perte de masse d'eau qui se situe entre 400°C et 550°C, soit plus précisément à la perte d'eau comprise entre les dérivées minimales situées approximativement dans cet intervalle de valeurs. La dernière colonne fait le bilan de la porosité totale mesurée par l'essai de porosimétrie au mercure. La figure 12.1 montre quelques courbes représentant la distribution de la taille des pores de certains mélanges de pâte de ciment pour les 3 types de traitement étudiés.

Tableau 12.1 - Caractéristiques des mélanges avant et après les essais de diffusion et de migration

no. éprouvette	Eau non-évaporable (% masse initiale)	Quantité de portlandite (% massique)	Poro Hg poro totale (%)
C0,35 10 TO	21,4	20,6	13,4
C0,35 10 DIFF	21,5	20,3	14,2
C0,35 10 MIG	22,6	16,9	15,5
C0,45 10 TO	22,1	22,2	20,4
C0,45 10 DIFF	22,4	23,9	22,8
C0,45 10 MIG	23,4	20,7	22,2
C0,45 30 TO	22,1	20,7	17,4
C0,45 30 DIFF	24,4	23,1	21,7
C0,45 30 MIG	25,1	20,0	17,8
C0,45 50 TO	19,5	19,4	16,2
C0,45 50 DIFF	21,5	24,2	18,0
C0,45 50 MIG	22,6	18,7	13,2
C0,55 10 TO	23,1	20,6	29,5
C0,55 10 DIFF	25,1	23,5	30,1
C0,55 10 MIG	22,9	21,1	28,9

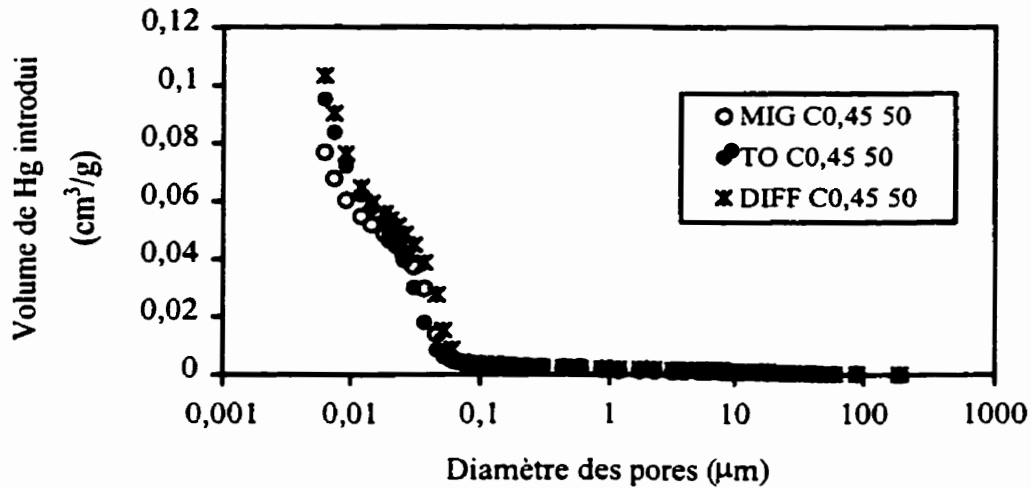
L'augmentation du pourcentage massique d'eau non-évaporable signifie qu'il y a eu une augmentation de la quantité des hydrates au cours de l'essai de diffusion, et ce, pour la plupart des mélanges, comme c'est le cas pour la majorité des mélanges ayant subi un essai de migration. L'augmentation observée dans le cas de la diffusion n'est toutefois pas aussi importante que celle observée après l'essai de migration, et n'est pas significative pour les mélanges de diffusion de rapport eau/liant de 0,35 et de 0,45 fabriqués avec un ciment de type 10.

Par ailleurs, contrairement à ce qui a été observé pour les essais de migration, la quantité de portlandite mesurée dans les éprouvettes testées en diffusion est plus importante à l'exception du mélange C0,35 10. Ce phénomène semble cohérent dans la mesure où la poursuite de l'hydratation dans les éprouvettes se traduit généralement par la formation de portlandite [NILSSON et coll., 1996]. La poursuite de l'hydratation de la pâte de ciment dans un essai de diffusion semble aussi normal considérant la durée de l'essai et les conditions d'immersion de l'éprouvette.

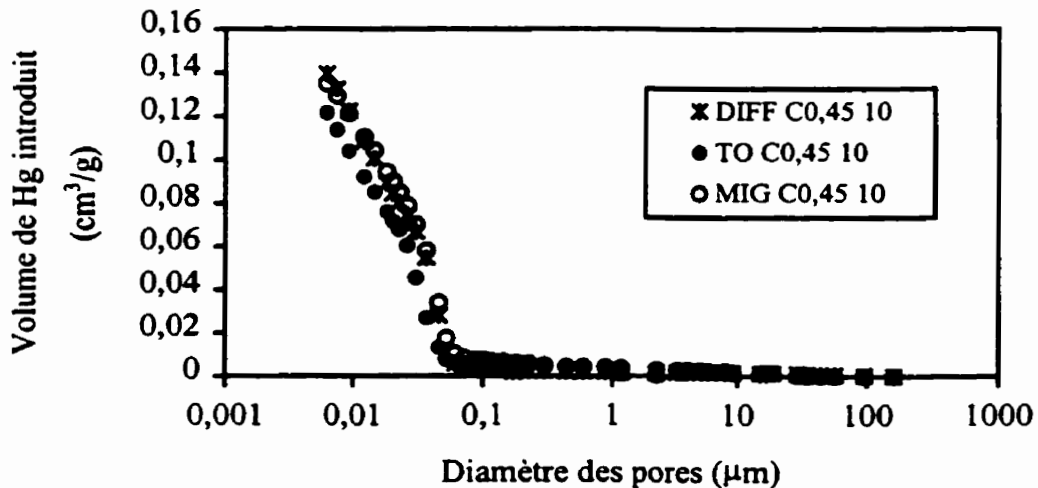
Les courbes résultantes des essais de thermogravimétrie présentées à l'annexe L signalent également de faibles pertes de masse dans l'intervalle des températures comprises entre 600 et 800°C correspondant à la décomposition de la calcite. Rappelons toutefois que ces résultats ne permettent pas de déterminer avec précision la composition de ces produits, ni de les quantifier.

Contrairement aux résultats des essais de caractérisation sur les éprouvettes de migration, les résultats de porosimétrie au mercure sur les éprouvettes de diffusion montrent que, malgré la formation d'hydrates au cours de l'essai, la porosité des éprouvettes de diffusion augmente. Comme on le mentionnait plus haut, on peut imaginer qu'il a davantage d'hydrates à cause de la poursuite de l'hydratation pendant la durée de l'essai. On peut également penser que parmi tous les hydrates présents dans la matrice cimentaire, les plus solubles seraient dissous et, au bilan de ces deux phénomènes, la porosité augmenterait.

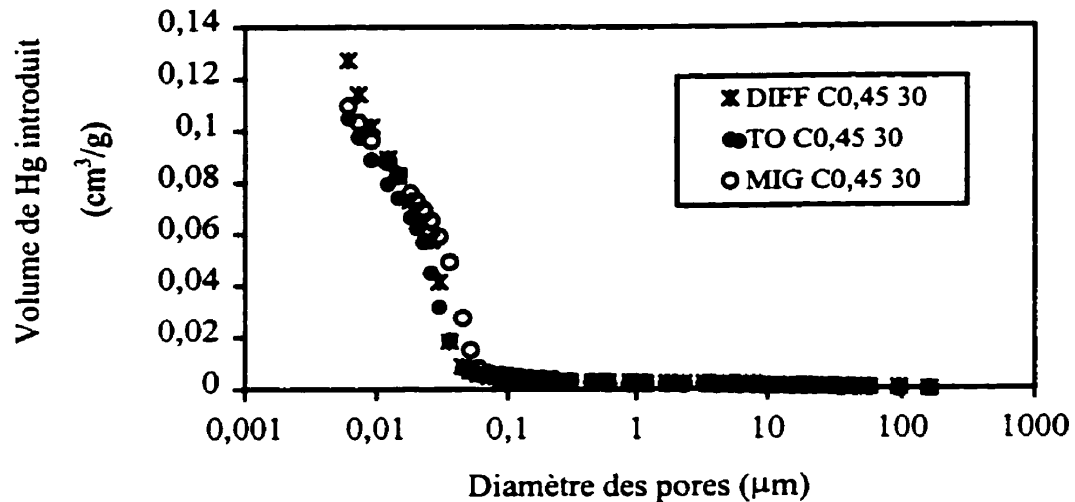
Les courbes résultantes des essais de porosimétrie au mercure illustrées à la figure 12.1 révèlent que les modifications subies par la structure poreuse des éprouvettes de diffusion se situent au niveau des pores les plus fins, comme dans le cas des éprouvettes de migration. Comme il est rapporté dans la documentation scientifique [MARCHAND et coll., 1996], l'augmentation de la porosité pour cette plage de valeurs de la taille des pores pourrait correspondre à l'apparition de microfissures créées par la formation de produits expansifs comme l'ettringite. Les analyses à la DRX confirment d'ailleurs la présence de ces produits à l'intérieur des éprouvettes de diffusion et de migration.



a) Mélange C0,45 50



b) Mélange C0,45 10



c) Mélange C0,45 30

Figure 12.1 - Distribution de la taille des pores pour des échantillons de pâte de ciment témoin (TO), après un essai de diffusion (DIFF) et après un essai de migration (MIG)

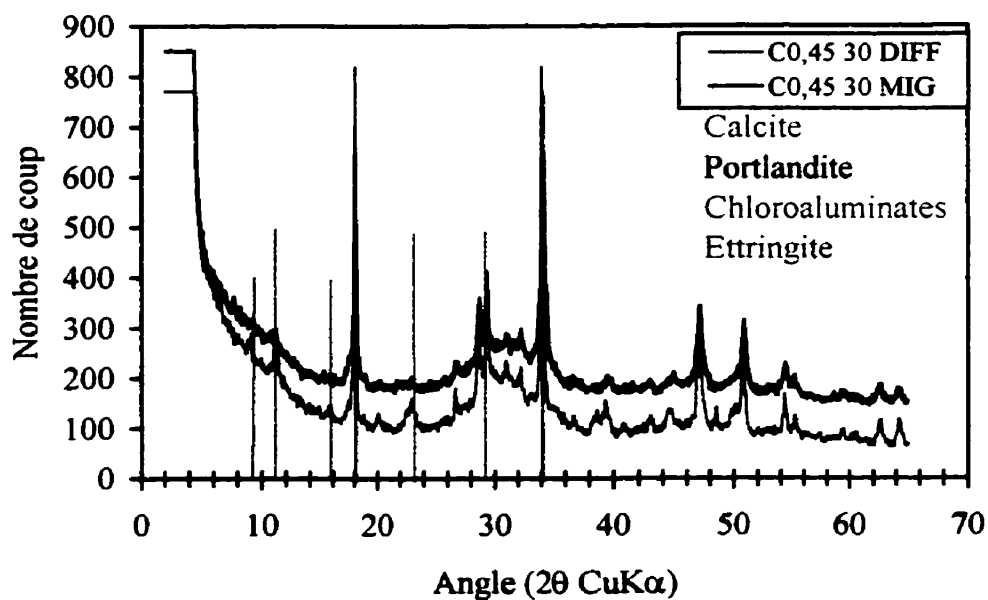
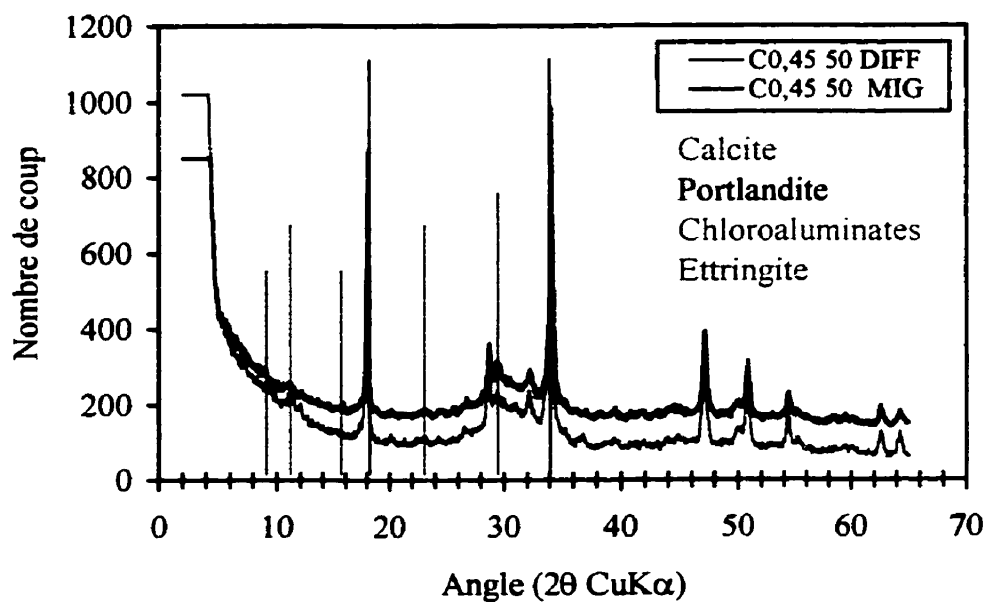
Si l'on considère que la perméabilité et la durabilité des matériaux cimentaires sont reliés aux pores de diamètre supérieur à $0,15 \mu\text{m}$ [MEHTA et MANMOHAN, 1980, GOTO et ROY, 1981, FELDMAN, 1981], la diffusivité des mélanges de pâte de ciment ne devrait pas être affectée par les modifications subies par leur structure interne.

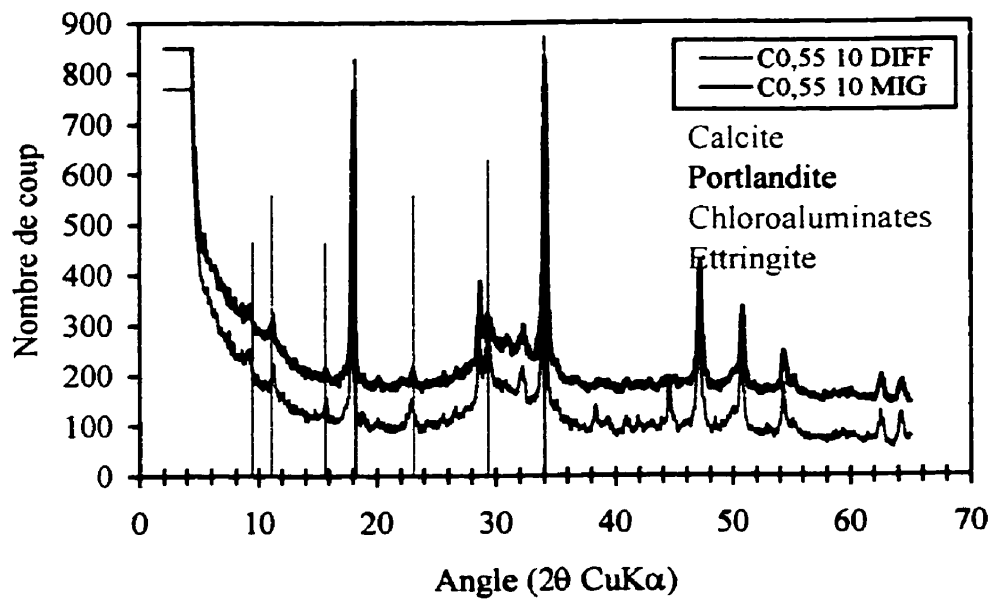
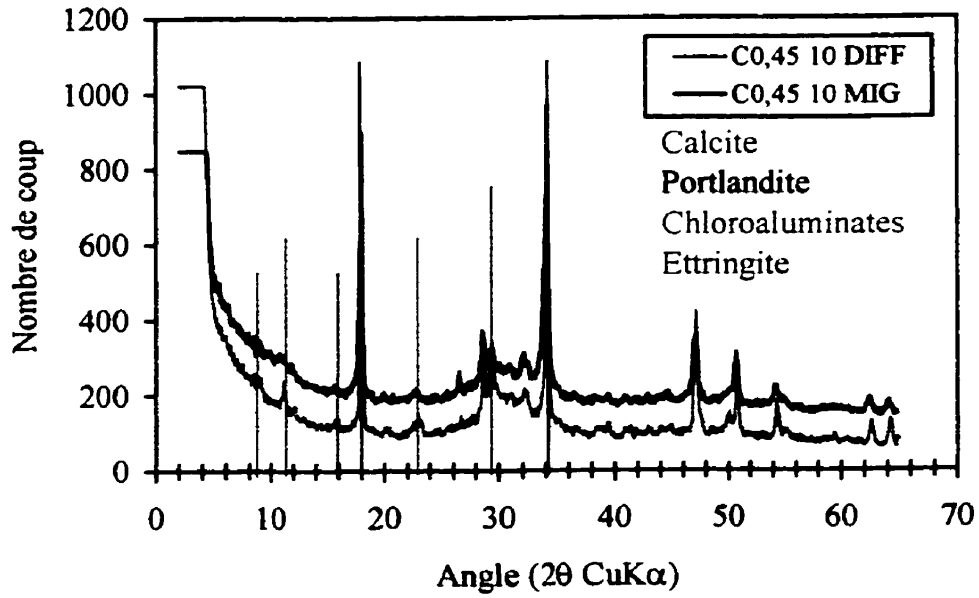
Analyses par diffraction des rayons X

Les résultats d'analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les éprouvettes issues des essais de diffusion sont présentés à l'annexe M. Les résultats de DRX illustrent clairement la présence d'ettringite et de produits à base de chlore dans tous les mélanges de pâte de ciment, à l'exception du mélange C0,45 50 dans lequel la présence d'ettringite n'a pu être détectée. Les résultats illustrés sur cette figure confirment également les résultats de thermogravimétrie concernant la présence de calcite dans chacune des éprouvettes. Ils permettent aussi de constater la très faible quantité de calcite et de chloroaluminates dans le mélange C0,45 50.

D'autre part, la figure 12.2 présente une comparaison entre les diagrammes de DRX des éprouvettes de diffusion et des éprouvettes de migration. Les résultats mettent en évidence une quantité plus importante de portlandite dans toutes les éprouvettes ayant subi un essai de

diffusion. Ils révèlent également, de façon générale, que la quantité d'ettringite est légèrement supérieure dans les éprouvettes de diffusion et que la quantité de chloroaluminates est prédominante dans toutes les éprouvettes de diffusion à l'exception du mélange fabriqué avec un ciment de type 50.





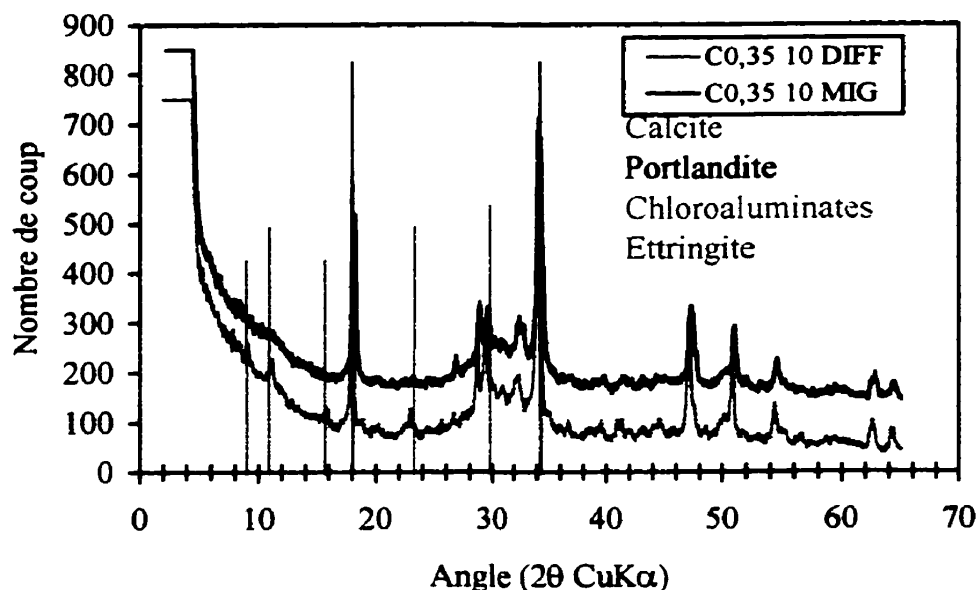
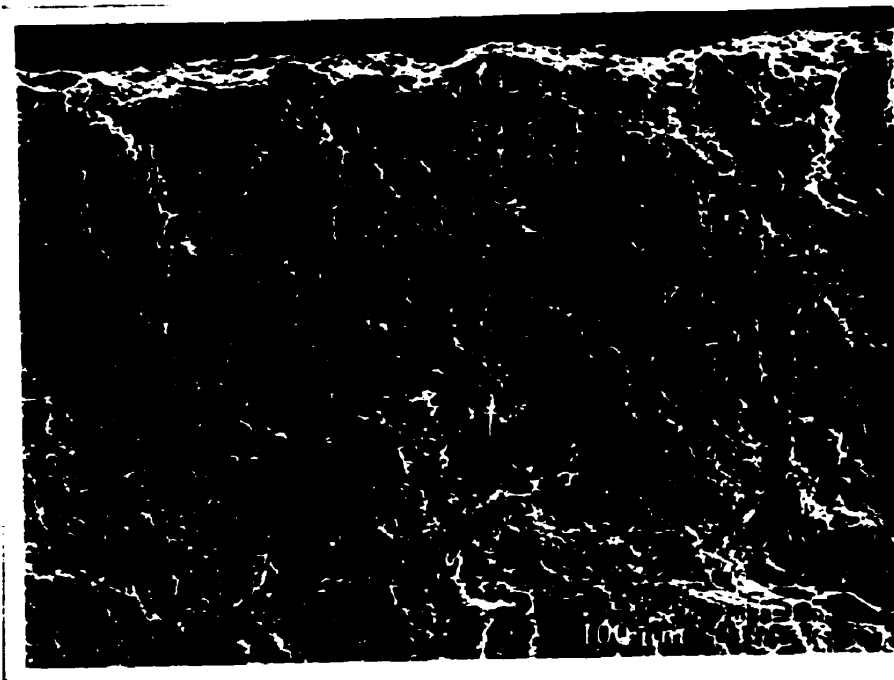


Figure 12.2 - Résultats des essais de caractérisation par DRX sur les éprouvettes de diffusion et de migration

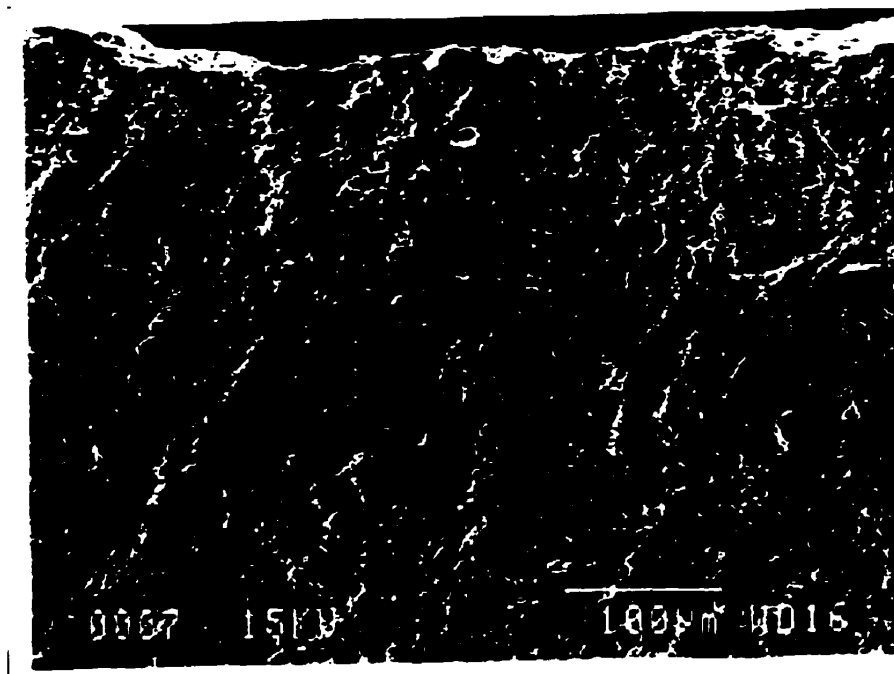
- *Observations au microscope électronique à balayage (MEB)*

Les observations au MEB ont montré que les modifications subies par les pâtes de ciment se situent surtout à la surface des éprouvettes et sont plus particulièrement localisées à la surface de contact avec la solution amont. En effet, la photo de gauche de la figure 12.3 illustre l'augmentation de la porosité sur une épaisseur d'environ 250 μm , observée à la surface amont de l'éprouvette testée en diffusion. Les observations ont également permis de constater quelques signes d'altérations sur les C-S-H dans les mélanges de diffusion de rapport eau/liant de 0,45. Le type d'altération n'a toutefois pas pu être identifié.

La figure 12.3 illustre également une comparaison entre l'état de la microstructure d'une éprouvette testée dans un essai de diffusion (microphotographie a) et l'état de la structure interne d'une éprouvette de migration (microphotographie b).



a) Essai de diffusion



b) Essai de migration

Figure 12.3 - Microphotographies de MEB à grossissement 200X représentant l'état de la surface amont d'éprouvettes testées en diffusion et en migration

Les microphotographies de la figure 12.3 montrent que l'épaisseur de matériau altérée à la surface de l'éprouvette de diffusion pure est plus importante que celle de l'éprouvette de migration. Les examens au MEB ont également permis de constater que, dans les deux cas, la structure des hydrates au cœur des éprouvettes n'a pas été endommagée.

12.2.3 Conclusion

- *Analyse thermogravimétrique et porosimétrie au mercure*

Les résultats des analyses thermogravimétriques ont permis de constater que, de façon générale, la quantité totale d'hydrates dans les éprouvettes testées en diffusion et en migration augmentait légèrement au cours des essais. D'autre part, les résultats concernant la quantité de portlandite dans les échantillons après les essais de diffusion et de migration ne révèlent pas de tendance générale. Soulignons toutefois que l'écart observé entre toutes ces valeurs ne permet de rien conclure, hors de tout doute, sur le comportement de la phase hydratée lors de ces essais.

Les résultats de la porosité totale des éprouvettes de diffusion et de migration ne démontrent pas non plus de tendance générale sur le comportement de la structure poreuse lors de ces essais. Les courbes résultantes des essais de porosimétrie au mercure montrent toutefois que les modifications subies par la microstructure des mélanges testés en diffusion et en migration se situent approximativement aux mêmes endroits.

- *Analyses par diffraction des rayons X*

Malgré le caractère semi-quantitatif des analyses par DRX, les résultats ont permis d'identifier l'augmentation d'ettringite et la formation de nouvelles phases cristallines au cours de l'essai de diffusion et d'appuyer les résultats obtenus des analyses thermogravimétriques.

- *Observation au MEB*

Les examens au MEB ont montré que les changements observés sur la microstructure se concentraient à la surface des deux types d'éprouvette. Ils n'ont toutefois pas permis de noter la présence de nouveaux composés à base de chlorures.

12.3 Évaluation du degré d'altération des éprouvettes de diffusion

Les résultats présentés ci-dessus ont permis de qualifier l'état de la microstructure d'une pâte de ciment ayant subi un essai de diffusion et de le comparer à l'état de la structure interne du même matériau testé dans un essai sous champ électrique. Les résultats ont démontré que l'altération de la structure interne des éprouvettes testées en migration est moins importante que celle observée sur des éprouvettes testées en diffusion.

Une étude complémentaire sur des éprouvettes de mortier ayant subi un essai de diffusion a été menée afin de donner davantage d'information sur le degré d'altération de la microstructure des matériaux testés en diffusion. L'étude a été effectuée à partir d'analyses à la microsonde électronique et d'essais de porosité à l'eau [AFREM, 1997].

12.3.1 Matériaux utilisés

Les analyses ont été effectuées sur un mélange de mortier fabriqué avec un ciment de type CPA-CEM I 52,5 HTS (M1) dont les compositions chimiques et minéralogiques ainsi que les proportions du mélange sont données respectivement aux tableaux 8.2 et 8.3.

Les éprouvettes ayant servi à cette étude, ont préalablement subi un essai de diffusion pour différentes concentrations en chlorures, soit de 0,141; 0,282; 0,846 et 1,410 mol/L. En plus de l'information sur le degré d'altération, les résultats permettront d'estimer l'effet de la concentration en chlorures sur l'altération de la microstructure d'un mortier. Les essais de diffusion sont décrits en détail à la section 11.2.2 du chapitre 11.

12.3.2 Procédure expérimentale

L'analyse à la microsonde électronique et l'essai de porosité à l'eau ont été réalisés au terme de l'essai de diffusion. Ainsi, immédiatement après l'essai, l'éprouvette a été retirée du montage et mis dans un dessiccateur sous vide pour éviter la carbonatation. L'échantillonnage a ensuite été effectué sur le matériau saturé surface sèche. Pour l'analyse à la microsonde, des

sections d'échantillon ont été polies à sec, et dans le cas de la porosité à l'eau, les échantillons ont été mis à sécher à l'étuve à 105°C.

- *Analyse à la microsonde*

L'analyse à la microsonde a été réalisée sur un échantillon de mortier prélevé au centre et sur toute l'épaisseur de l'éprouvette. Le balayage a été effectué manuellement¹ sur l'épaisseur de l'éprouvette à partir de la surface amont jusqu'à la surface aval. Les éléments étudiés lors de l'analyse sont le calcium (CaO) et la silice (SiO₂) sous forme de % d'oxyde. L'évolution du rapport entre le calcium et la silice (C/S) sur l'épaisseur de l'éprouvette devrait permettre d'évaluer le degré d'altération des hydrates de la pâte de ciment.

- *Porosité à l'eau*

Deux autres échantillons de l'éprouvette ont été prélevés sur toute l'épaisseur de l'éprouvette pour effectuer la porosité à l'eau. Les échantillons ont d'abord été mis à l'étuve à 105°C jusqu'à ce que la différence de masse entre deux pesées à 24 heures d'intervalle soit inférieure à 0,5%. Par la suite, les échantillons sont immergés dans l'eau et saturés sous vide pendant 24 heures avant d'effectuer la pesée hydrostatique. Enfin, la dernière étape consiste à effectuer une pesée de l'échantillon saturé, surface séchée. La différence entre ces valeurs donne l'information sur la porosité ouverte et la masse volumique apparente du matériau.

Dans le cas des deux analyses, la comparaison avec un échantillon de matériau sain conservé dans l'eau saturée de chaux depuis sa fabrication jusqu'à l'étude de sa composition et de sa porosité devrait permettre de déterminer le degré d'altération des éprouvettes ayant été en contact avec des solutions salines à différentes concentrations.

12.3.3 Résultats et discussion

- *Analyse à la microsonde*

Les résultats de l'analyse à la microsonde du rapport CaO/SiO_2 (C/S) des hydrates à travers l'échantillon sont illustrés à la figure 12.4. Les différents graphiques correspondent aux résultats d'analyses sur chacune des éprouvettes issues des essais de diffusion menés à différentes concentrations en chlorures en comparaison avec l'éprouvette témoin. Notons que la distance reportée sur l'axe des « x » se lit de la surface amont de l'éprouvette à la surface aval.

Les résultats montrent que le rapport C/S des échantillons testés est légèrement plus faible que celui du matériau sain au niveau de la surface amont de l'échantillon. Cette observation est analogue à l'observation faite au MEB, selon laquelle l'épaisseur de la surface amont est plus dégradée que le reste de l'échantillon. On observe également un effet de la concentration sur cette épaisseur; l'épaisseur dégradée augmente avec la concentration en chlorures. Cette dernière observation tend à confirmer les travaux de GÉGOUT et coll. (1992) qui notent une influence de la concentration en chlorures sur la décalcification de la pâte de ciment.

Cette observation semble vouloir traduire une diminution de la quantité de calcium dans les hydrates situés à la surface amont de l'éprouvette. Cette diminution ne semble toutefois pas très importante compte tenu du faible écart de valeur observé entre les échantillons de diffusion et l'échantillon témoin.

¹ L'analyse à la microsonde a été réalisée manuellement afin d'optimiser les sections de pâte à l'étude car le matériau analysé est un mortier contenant des grains de sable ou de ciment anhydre qui ne sont pas déterminant pour l'étude

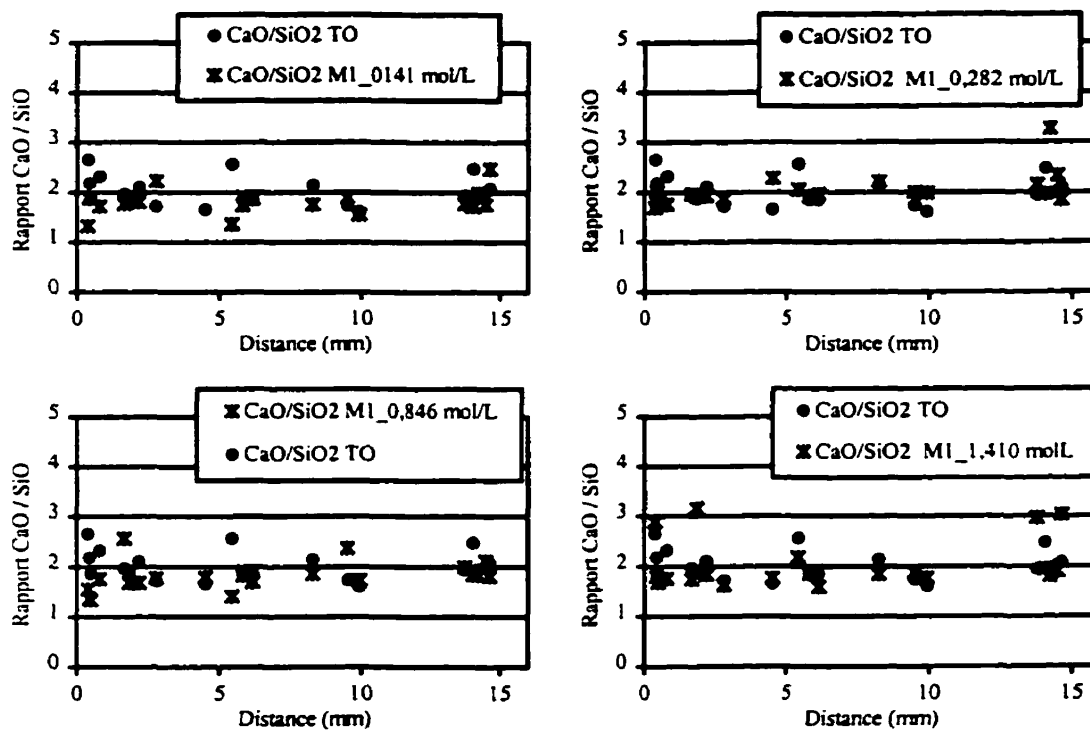


Figure 12.4 - Variation du rapport C/S à l'intérieur d'éprouvettes ayant subi des essais de diffusion à différentes concentrations en chlorures

- Porosité à l'eau

Les résultats présentés dans le tableau 12.2 sont la moyenne de 2 essais pour chacune des concentrations testées.

Tableau 12.2 - Résultats des essais de porosité à l'eau

Concentration en chlorures (mol/L)	Porosité à l'eau (%)
0	16,9
0,141	17,2
0,282	17,6
0,846	17,0
1,410	18,3

D'après les résultats présentés au tableau 12.2, la structure poreuse de toutes les éprouvettes, à l'exception de celle testée à 1,410 mol/L de chlorures, ne semble pas avoir été affectée par la

diffusion des chlorures, si on compare leur porosité à celle de l'éprouvette témoin identifiée par la concentration 0 mol/L. Ces résultats démontrent que l'altération de la structure des pores accessibles à l'eau des éprouvettes ayant subi un essai de diffusion n'est pas significative pour des concentrations en chlorures égales ou inférieures à 0,846 mol/L.

12.3.4 Conclusion

À l'issue des résultats de cette étude, on peut conclure que les modifications subies par la structure poreuse d'une éprouvette après un essai de diffusion ne sont pas très importantes. En effet, les résultats ont démontré que, pour des concentrations en chlorures inférieures à 1,410 mol/L, la diffusion des chlorures ne modifie pas de façon significative la structure poreuse d'une pâte de ciment hydratée.

Les résultats de porosité à l'eau ont aussi démontré que la structure des pores accessibles à l'eau des éprouvettes de diffusion n'avait pas été altérée de façon importante au cours de l'essai de diffusion, ce qui confirme, en partie, les résultats de porosimétrie au mercure, lesquels ont démontré que les modifications de la porosité étaient situées au niveau des pores les plus fins.

12.4 **Évolution de la concentration des ions dans les solutions adjacentes à l'éprouvette**

La prochaine section propose une analyse sur l'évolution de certaines espèces ioniques dans les solutions d'un essai de diffusion. Cette analyse devrait mettre en évidence l'effet du caractère ionique des solutions. L'étude a été conduite à l'aide d'essais de diffusion dans lesquels une analyse régulière de la composition des solutions amont et aval a été effectuée tout au long de l'essai.

12.4.1 Procédure expérimentale

Cette étude a été réalisée à partir des essais de diffusion présentés à la section 11.3. Tous les détails concernant les matériaux utilisés, la préparation des éprouvettes et la procédure expérimentale suivie lors des essais de diffusion sont donnés à la section 11.3

Les espèces ayant fait l'objet de cette étude sont les suivantes: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} et Al^{3+} . L'évolution de leur concentration au cours de l'essai a nécessité une analyse régulière des solutions amont et aval de la cellule de diffusion. Le dosage des éléments Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} et Al^{3+} a été effectué par absorption atomique et le dosage des SO_4^{2-} a été fait par chromatographie ionique.

12.4.2 Résultats et discussion

L'évolution des éléments Fe^{3+} , SO_4^{2-} et Al^{3+} dans les solutions amont et aval de l'essai de diffusion n'a pas pu être étudiée, les concentrations étant trop faibles. Par contre, les mesures de concentration en ions Na^+ , K^+ et Ca^{2+} des solutions amont et aval ont donné des résultats quantifiables qui sont montrés sur les figures 12.5, 12.6 et 12.7 respectivement.

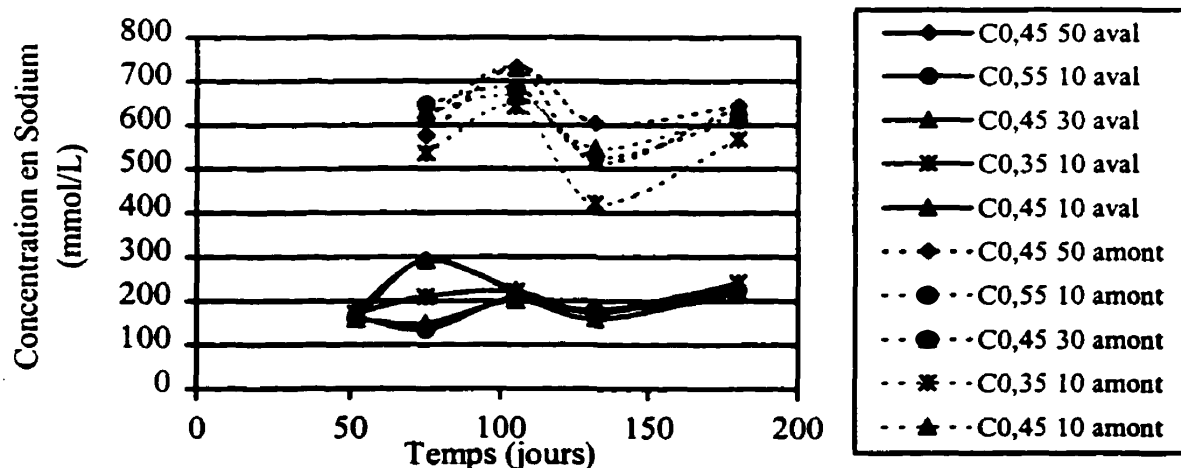


Figure 12.5 - Évolution de la concentration en ions Na^+ dans les compartiments amont et aval au cours d'un essai de diffusion

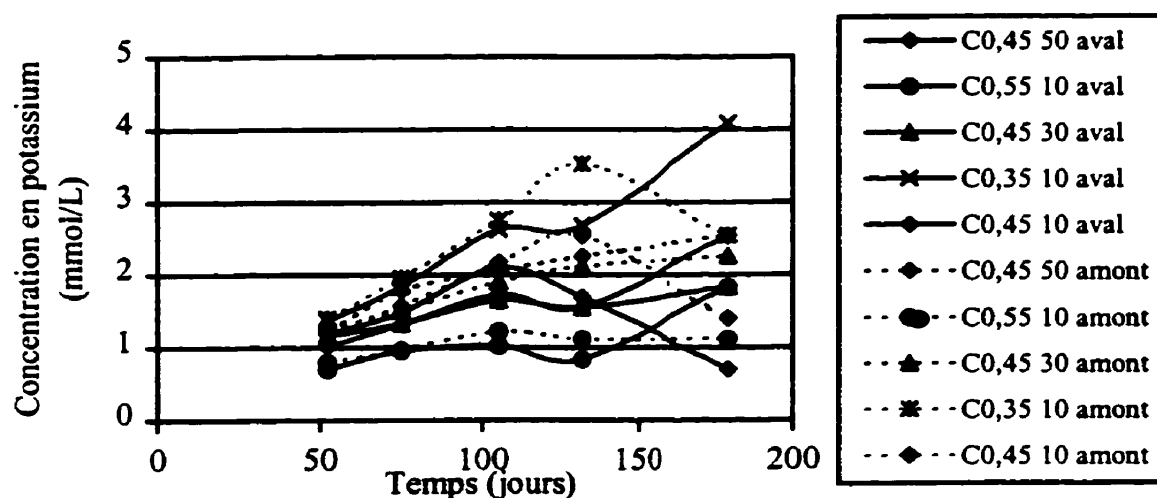


Figure 12.6 - Évolution de la concentration en ions K⁺ dans les compartiments amont et aval au cours d'un essai de diffusion

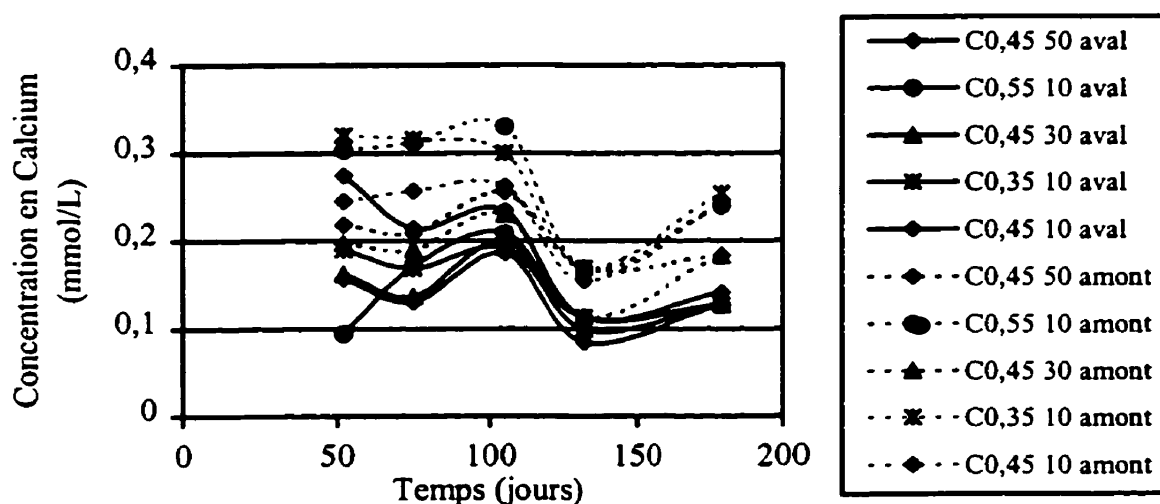


Figure 12.7 - Évolution de la concentration en ions Ca²⁺ dans les compartiments amont et aval au cours d'un essai de diffusion

La figure 12.5 montre que, pour tous les mélanges de pâte de ciment, la concentration en sodium dans les compartiments amont et aval est à peu près constante au cours de l'essai, à l'exception de légères fluctuations explicables, en partie, par la correction de la concentration en chlorures de la solution amont au cours de l'essai. Soulignons que la concentration initiale

en ions Na^+ dans le compartiment aval est d'environ 0,300 mol/L et celui du compartiment amont est d'environ 0,500 mol/L de plus correspondant à la quantité de NaCl ajouté dans la solution amont.

Les résultats illustrés sur la figure 12.6 montrent que la concentration en ions potassium augmente à peu près de la même façon dans les compartiments amont et aval pendant les 100 premiers jours de l'essai. Par la suite, les concentrations aval continuent d'augmenter légèrement et les concentrations amont diminuent aussi légèrement ou se stabilisent. Notons que la concentration initiale en ions K^+ des solutions aval et amont du montage de diffusion est nulle.

Même si l'écart est très faible, la concentration en potassium dans la solution amont est systématiquement plus élevée que celle de la solution aval. Soulignons également que la quantité lessivée au cours de l'essai est fonction du type de ciment. Pour un même rapport eau/liant, le mélange fabriqué avec un ciment de type 50 lessive plus de potassium. Cette observation est cohérente dans la mesure où le ciment de type 50 possède une plus grande quantité d'oxyde de potassium que les deux autres types de ciment (voir tableau 8.1).

Par ailleurs, les résultats de l'évolution du calcium au cours de l'essai de diffusion révèlent également une plus forte concentration en calcium dans la solution amont. Enfin, les mesures de concentration en calcium au cours de l'essai permettent de conclure qu'il n'y a qu'une très faible quantité de calcium lessivée au cours de l'essai. De plus, comme dans le cas du potassium, la quantité de calcium ayant diffusé dans les solutions amont et aval semble être fonction du type de ciment, car on observe une plus grande quantité de calcium dans les solutions amont et aval des essais menés avec les mélanges fabriqués avec un ciment de type 10.

12.5 Conclusion

Les résultats de caractérisation de la pâte de ciment des éprouvettes ayant subi un essai de diffusion ont signalé, de façon générale, une augmentation de la quantité d'hydrates ainsi qu'une augmentation de la porosité. De façon plus spécifique, les analyses thermogravimétriques ont démontré que l'hydratation des éprouvettes se poursuivait au cours des essais de diffusion, et, contrairement aux résultats de migration, la quantité de portlandite a augmenté au cours de l'essai.

Les résultats de porosimétrie au mercure et les observations au MEB ont, pour leur part, décrit une porosité un peu plus importante dans le cas des éprouvettes ayant subi un essai de diffusion. L'examen au MEB a aussi démontré que la dégradation des éprouvettes était plus importante du côté de la surface amont. Cette observation a d'ailleurs été confirmée par les résultats d'analyse à la microsonde.

Les résultats de l'analyse à la microsonde et de la porosité à l'eau ont également démontré que la composition des hydrates et la porosité ouverte² du matériau n'avaient pas été modifiées de façon significative au cours de l'essai de diffusion.

À partir des résultats présentés au chapitre 10 ainsi que ceux du présent chapitre, on peut conclure que les deux types d'essai ne sont pas destructifs et que, contrairement à ce que plusieurs chercheurs tentent de démontrer, l'essai de migration ne modifie pas les propriétés du matériau et peut paraître un bon outil de caractérisation de la diffusivité.

L'étude sur l'évolution de la concentration de différentes espèces dans les bacs amont et aval de l'essai de diffusion confirme le fait que d'autres ions, à l'instar des chlorures, se déplacent sous l'effet d'un gradient de concentration. Cette étude a également mis en évidence la diffusion d'une plus grande quantité de calcium et de potassium dans le compartiment amont.

² Pores ouverts : pores qui sont pénétrés par l'eau. Ces pores sont, en principe, tous ceux qui sont en communication avec l'atmosphère soit directement, soit de proche en proche.

La théorie de la double couche électrique évoquée par CHATTERJI et KAWAMURA (1992) pourrait, en partie, expliquer ces dernières observations; en fait, selon cette théorie, une grande proportion des cations serait confinée à l'intérieur de la solution de la double couche située à la surface des hydrates, comme il a été énoncé au chapitre 4. Ces cations seraient également fortement adsorbés sur cette couche et, en principe, ils ne peuvent être retirés de cette couche sans qu'il y ait une force qui vienne contre-balancer l'électroneutralité du système. Ainsi, le mouvement des cations peut intervenir s'il existe un gradient de concentration ou tout simplement pour rétablir l'électroneutralité. C'est probablement pour cette raison que les cations diffusent en plus grande quantité dans la solution amont.

La théorie proposée par ZHANG et BUENFELD (1997) pourrait également tenter d'expliquer la présence d'une plus grande quantité d'ions potassium et calcium dans le compartiment amont; en fait, ce phénomène pourrait être dû à l'effet du potentiel de membrane développé par les hydrates de la matrice cimentaire en présence d'une solution ionique. D'après leur théorie, le champ électrique, induit à l'intérieur de la cellule de diffusion, pourrait favoriser le transport des certains ions dans un sens en particulier. Il est toutefois important de noter que rien encore, ne permet de confirmer cette hypothèse, car le potentiel de membrane évoqué par ces auteurs est un phénomène microscopique difficile à mesurer et très complexe à traiter, compte tenu de l'état des connaissances dans ce domaine. De plus, les techniques utilisées dans ces derniers travaux pour mesurer le potentiel à l'intérieur des cellules restent plus ou moins précises. Les données répertoriées dans la documentation scientifique en ce qui concerne le potentiel de surface des hydrates [CHATTERJI et KAWAMURA, 1992, GARTNER et coll., 1994, CHATTERJI, 1998] ne sont aussi qu'approximatives, compte tenu de la difficulté à mesurer cette caractéristique.

Enfin, les résultats présentés jusqu'à maintenant ont démontré l'effet de plusieurs facteurs sur le transport des chlorures à travers un matériau cimentaire et la complexité que pouvait représenter la description des mécanismes de transport.

Comme la diffusion des chlorures est également influencée par la capacité de rétention des chlorures par la matrice cimentaire, il paraît important de présenter les résultats d'une étude visant la quantification des interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire.

PARTIE V

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE L'ÉTUDE SUR LES INTERACTIONS ENTRE LES CHLORURES ET LA PÂTE DE CIMENT HYDRATÉ

Chapitre 13

QUANTIFICATION DES INTERACTIONS À PARTIR D'UN ESSAI D'IMMERSION

13.1 Introduction

Depuis quelques années on s'intéresse de plus en plus aux phénomènes d'interaction entre les ions chlore et la matrice cimentaire car la nature et l'intensité de ces interactions ont un effet direct sur le transport des chlorures dans le béton. Malgré tous les efforts consacrés à ce champ d'étude les phénomènes d'interaction ne sont pas encore tous très bien compris. C'est pourquoi on propose ici un programme expérimental qui vise à identifier les facteurs pouvant affecter les interactions. Ce programme de recherche consiste donc à évaluer l'effet de certaines conditions expérimentales ainsi que l'effet de la composition du ciment et de l'âge du matériau sur la quantité des chlorures liés par la matrice cimentaire.

13.2 Mesure de la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire

Tel que mentionné au chapitre 7, la mesure de la capacité de rétention des chlorures par la pâte de ciment se fait généralement selon 2 types d'essais expérimentaux. L'un d'eux consiste à dissoudre une certaine quantité de sel de chlorures dans l'eau de gâchage lors de la fabrication du mélange. La quantité de chlorures liés est alors estimée en dissociant la quantité de chlorures libres de la teneur en chlorures totaux en analysant la solution des pores par la méthode d'extraction de la solution interstitielle. L'autre type d'essai propose plutôt d'immerger une petite quantité de matériau cimentaire dans une solution de concentration en

chlorures connue. Lorsque l'équilibre entre la solution externe et la solution interstitielle de l'échantillon est atteint, on analyse la concentration en chlorures libres de la solution externe et la concentration en chlorures liés est déterminée par la différence entre la concentration en chlorures libres initiale et la concentration en chlorures libres à l'équilibre. Étant donné la grande variabilité des résultats issus des essais d'extraction de la solution interstitielle, on a choisi de travailler uniquement avec l'essai d'immersion proposé par TANG et NILSSON, (1993a).

Il paraît important de rappeler ici que les chlorures liés peuvent se trouver sous différentes formes dans la matrice cimentaire. En effet, ils peuvent se trouver sous forme de nouveaux produits à base de calcium et d'aluminium, on dit alors que les chlorures sont liés chimiquement. Ils peuvent également être adsorbés à la surface des hydrates ou intercalés entre les feuillets de C-S-H, dans ces cas on dit que les chlorures sont physiquement liés.

Il est cependant très difficile de dissocier les différentes formes de chlorures liés. Les résultats exposés dans les deux prochains chapitres qui traitent des interactions entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté ne feront donc pas de distinction entre les différentes formes de chlorures liés. On traitera le phénomène d'interaction comme un phénomène global.

13.2.1 Matériaux utilisés

Tous les essais d'immersion présentés dans ce chapitre ont été effectués sur des mélanges de pâte de ciment et de mortier. Les différents liants utilisés pour la fabrication des éprouvettes de pâte de ciment sont des ciments de type 10, 30 et 50. Les rapports eau/ciment sont de 0,35 et 0,45. Les compositions chimiques et minéralogiques de ces ciments sont données au tableau 8.1. Les mélanges de mortier, aussi identifiés M1 et M2, ont respectivement été fabriqués avec un ciment de type CPA-CEM I 52,5 HTS, et de type CPA-CEM I 52,5. La dimension maximale des grains de sable était de 2 mm. Les compositions chimiques et minéralogiques de ces ciments ainsi que les proportions des mélanges de mortier sont données respectivement aux tableaux 8.2 et 8.3.

13.2.2 Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de pâte de ciment ont été confectionnées dans des moules de 220 mm de long par 100 mm de diamètre, tandis que celles de mortier ont été fabriquées dans des moules de 220 mm de long par 95 mm de diamètre. Tous les cylindres ont subi une cure humide de 24 heures dans une chambre humide contrôlée à 20°C avant d'être démoulés et maintenus dans l'eau saturée de chaux jusqu'à ce que les mélanges soient testés.

13.2.3 Programme expérimental

La première partie du programme vise à vérifier l'effet de certains paramètres de l'essai d'immersion sur la capacité de fixation des matrices cimentaires, alors que la deuxième partie s'intéresse aux effets de la nature du liant et de l'âge du matériau sur les mécanismes d'interaction. Les résultats sont présentés respectivement dans les deux prochaines sections.

13.3 Influence des paramètres de l'essai sur la capacité de fixation

L'objectif de cette étude vise à vérifier l'effet de la granulométrie des échantillons et du type de solution utilisé dans les essais d'immersion sur la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire. Une analyse semi-quantitative sur la formation de nouveaux produits à base de chlorures a également été réalisée par diffraction des rayons X (DRX).

13.3.1 Influence de la granulométrie

Dans leur essai, TANG et NILSSON, (1993a) qui ont travaillé sur des pâtes de ciment et mortiers, suggèrent de sécher et de broyer le matériau à l'étude pour accélérer le processus d'équilibre entre la solution des pores et la solution d'immersion. Ils proposent également de ne conserver, dans les échantillons, que les particules de diamètre compris entre 0,25 et 2 mm, excluant alors les fines. Dans le cadre de ce programme, on a voulu identifier l'effet de la taille des particules de l'échantillon sur la capacité de fixation des chlorures par la pâte de ciment.

Cette étude a été réalisée sur des échantillons de mortier, concassés en particules de diamètre inférieur à 2 mm à l'aide d'un concasseur mécanique. Trois granulométries différentes ont été étudiées (voir tableau 13.1). À l'aide d'une analyse granulométrique du matériau concassé, la taille des particules a d'abord été répartie selon trois plages de dimension différentes; la première était constituée de particules passant le tamis 80 μm , la deuxième était constituée de particules retenues sur le tamis 80 μm et passant le tamis 1,25 mm, et les particules de la troisième plage étaient des particules retenues sur le tamis 1,25 mm et passant le tamis 2 mm. L'échantillonnage a été fait en fonction de ces trois groupes de taille de particule, dans les proportions données au tableau 13.1.

Le mélange ayant servi à l'étude est un mortier fabriqué avec un ciment de type CPA CEM I 52,5 (M2), de rapport eau/ciment de 0,50.

Tableau 13.1 - Description de la répartition granulométrique de chacun des échantillons

Granulométrie	<0,080mm	0,080mm<x<1,25mm	1,25mm <x <2mm
Granulo 1	16%	42%	42%
Granulo 2	0%	100%	0%
Granulo 3	0%	0%	100%

Les essais ont été réalisés sur un échantillon pour chacune des granulométries décrites au tableau 13.1. L'effet de la granulométrie a été étudié pour trois concentrations en chlorures différentes, soit de 0,028; 0,141 et 0,282 mol/L. La solution de base dans laquelle le sel de chlorures a été dissous était constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L. Pour chacune des concentrations en chlorures et granulométries étudiées, environ 20 g d'échantillon séché, selon les prescriptions de l'essai de TANG et NILSSON, ont été immergés dans 100 ml de solution saline pendant 21 jours. D'après une étude sur la cinétique d'équilibre dans les essais d'immersion, FRANCY (1998) conclut que l'équilibre entre la solution des pores et la solution externe est atteint dans les premiers jours d'immersion. Dans une étude réalisée dans le cadre de ce projet de recherche sur un mélange de pâte de ciment de rapport eau/ciment de 0,45, la quantité de chlorures liés par la matrice cimentaire après 21 jours d'immersion est équivalente à la quantité de chlorures liés mesurée après un an d'immersion. Alors, considérant que l'équilibre entre la solution interstitielle et la solution externe est atteint

dans les premiers jours d'immersion, la concentration en chlorures libres de la solution externe a été analysée après 21 jours d'immersion par titration potentiométrique afin de pouvoir calculer la quantité de chlorures liés c_b (équ. 7.1) en fonction de la concentration en chlorures libres à l'équilibre c_f .

Résultats et discussion

Les résultats de cette étude sont présentés à la figure 13.1. Ils montrent que l'échantillon contenant une plus grande quantité de particules de grande dimension, soit celui dans lequel 100% des particules ont un diamètre compris entre 1,25 et 2 mm, fixe moins de chlorures que les granulométries 1 et 2, granulométries possédant une plus grande quantité de particules de petit diamètre. Cette observation est peut être reliée au caractère non-réactif des grains de sable susceptibles de se trouver en plus grande quantité dans l'échantillon possédant des particules de diamètre compris entre 1,25 et 2 mm. En fait, on sait que le diamètre maximal des grains de sable est de 2 mm et sachant qu'ils sont plus difficiles à broyer que la pâte de ciment, il paraît alors cohérent de retrouver une plus grande quantité de grains de sable dans la répartition granulométrique possédant une plus grande proportion de particules de grande taille. Ainsi, il est possible que les deux échantillons possédant une certaine quantité de fines, par conséquent une plus grande quantité de grains de pâte de ciment, fixent davantage de chlorures.

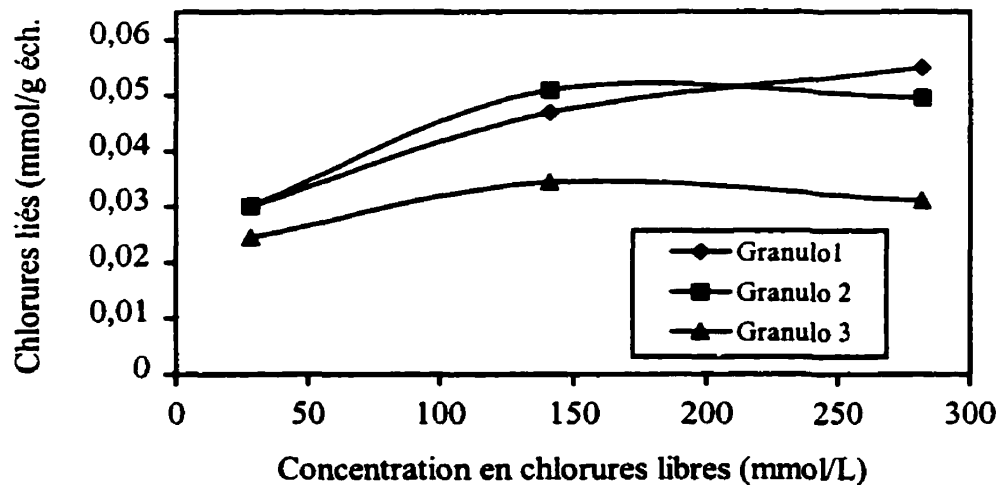


Figure 13.1 - Résultats des essais d'immersion pour trois répartitions granulométriques

À l'issue de ces résultats, il est suggéré de porter une attention particulière à l'échantillonnage du matériau. L'échantillon doit respecter le plus possible les proportions de pâte de ciment et de sable qui constituent l'échantillon avant le concassage. La répartition de la taille des particules de la granulométrie 1 semble une bonne façon de conserver la représentativité du matériau. C'est d'ailleurs selon les mêmes proportions que tous les autres essais d'immersion sur mortier de ce programme ont été réalisés. Dans la mesure où les mélanges de pâte de ciment ne contiennent pas de sable ou de granulat, aucune précaution particulière n'a été apportée pour l'échantillonnage du matériau.

13.3.2 Analyse d'une courbe d'interaction

La capacité de fixation des matériaux cimentaires est généralement exprimée sous forme de courbe d'interaction, selon laquelle la quantité de chlorures liés est reliée à la quantité de chlorures libres en solution à l'équilibre. La relation qui décrit généralement la courbe d'interaction est fortement non-linéaire et plusieurs chercheurs ont tenté de caractériser les interactions entre les ions chlore et le béton par plusieurs équations de la forme $c_b = f(c_f)$. Parmi ces équations, celles de Freundlich et de Langmuir sont les plus couramment rencontrées [BIGAS, 1994, TANG, 1996 et DELAGRAVE, 1996]:

$$\text{Freundlich : } c_b = a_y c_f^y \text{ avec } 0 < y < 1 \quad (13.1)$$

$$\text{Langmuir : } c_b = c_{st} \left[\frac{k_f c_f}{(1 + k_f c_f)} \right] \quad (13.2)$$

où a_y , y , c_{st} et k_f représentent des constantes relatives à la matrice adsorbante.

La figure 13.2 illustre une courbe d'interaction type résultant d'un essai d'immersion effectué dans le cadre de ce programme sur un mélange de pâte de ciment fabriqué avec un ciment de type 50 pour un rapport eau/ciment de 0,45. Les concentrations en chlorures choisies pour cet essai étaient respectivement de 0,028, 0,085, 0,141, 0,197, 0,282, 0,423, 0,564, 0,705 et 1,128 mol/L. La solution de base était constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L.

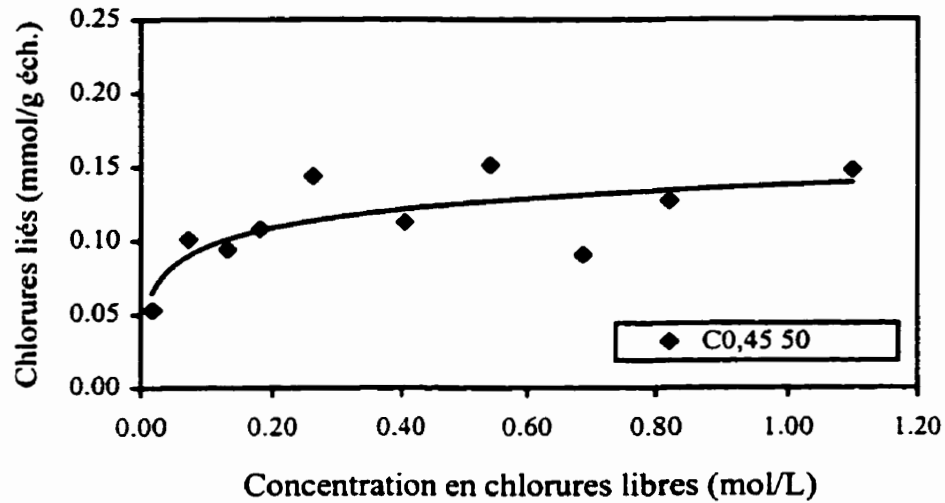


Figure 13.2 - Courbe d'interaction sur une pâte de ciment de type 50, de rapport eau/ciment de 0,45

Malgré la variabilité des résultats exposés sur cette figure, la courbe de tendance démontre la non-linéarité de la relation qui décrit la capacité de fixation du mélange de pâte de ciment. En s'appuyant sur les travaux de BIGAS, (1994), DELAGRAVE et coll., (1997b), et de TANG et NILSSON, (1993a et 1995), pour la plage de concentrations en chlorures testées, la courbe peut être décrite par l'équation de Freundlich.

Pour comparer cette courbe d'interaction à celles présentées par TANG (1996), on a exprimé c_b en mg de Cl^- par g de gel, calculé à partir du degré d'hydratation α_h du mélange et de la formule suivante:

$$W_{gel} = \frac{(1 + W_n^0) f_c \alpha_h}{1 + W_n^0 f_c \alpha_h} W \quad (13.3)$$

où W_n^0 : est une constante égale à 0,25 pour les ciments de type CPA qui signifie qu'à 100% d'hydratation il faut 0,25 g d'eau pour hydrater 1 g de ciment;
 f_c : est la teneur en ciment du mélange ($f_c = 1$ pour les pâtes de ciment);
 W : est le poids de l'échantillon.

Le degré d'hydratation α_h a été calculé à l'aide d'une analyse thermogravimétrique faite à partir d'une balance thermique Seiko-320 dans laquelle l'échantillon a été chauffé entre 100°C et 1000°C. Les résultats de l'analyse ont permis de déterminer W_n :

$$W_n = \frac{(\text{masse de l'échantillon à } 105^\circ\text{C}) - (\text{masse de l'échantillon à } 1000^\circ\text{C})}{(\text{masse de l'échantillon à } 1000^\circ\text{C})} \quad (13.4)$$

qui a ensuite permis le calcul du degré d'hydratation:

$$\alpha_h = \frac{W_n}{0,25} \cdot 100 \quad (\%) \quad (13.5)$$

Alors, la fonction se rapprochant le plus de la courbe, si on exprime c_b en mg de Cl⁻/g-gel et c_F en mol de Cl⁻/L, comme le propose TANG, (1996) est la suivante: $c_b \cdot = 10^{0,93} c_F^{0,32}$. Cette fonction se rapproche assez bien des résultats rapportés par TANG pour un ciment Portland ordinaire ($c_b \cdot = 10^{1,14} c_F^{0,38}$).

Par ailleurs, à titre de comparaison, les teneurs en chlorures libres et liés des échantillons de pâte de ciment de type 50 ayant subi l'essai d'immersion ont été mesurées à l'aide d'une autre méthode de mesure. Cette technique est souvent utilisée pour déterminer la quantité de chlorures totaux et libres dans une éprouvette de matériau cimentaire et consiste à analyser les chlorures totaux par la technique d'extraction par attaque à l'acide, et par la technique de dissolution à l'eau pour mesurer la quantité de chlorures libres. La quantité de chlorures liés est ensuite déterminée en dissociant la quantité de chlorures libres de la quantité de chlorures totaux.

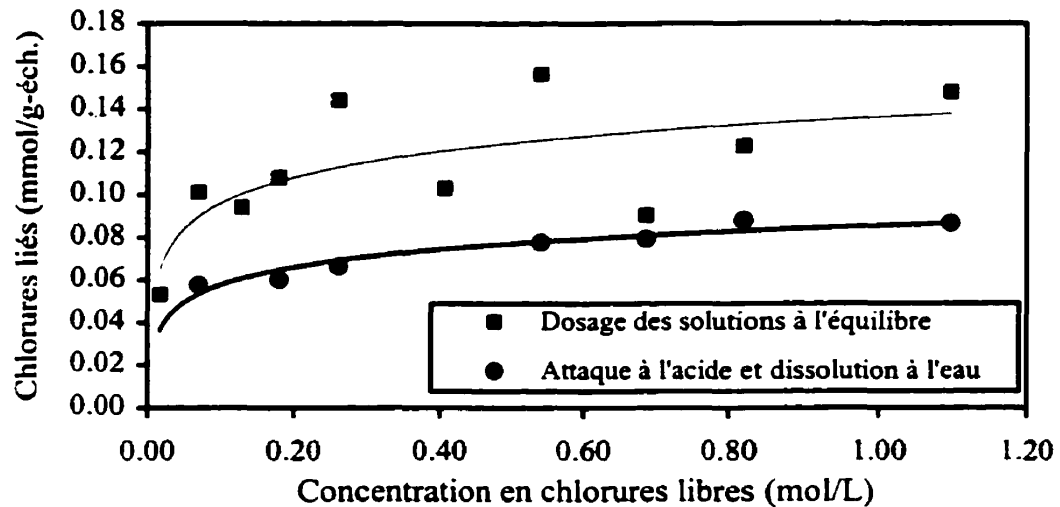


Figure 13.3 - Courbes d'interaction déterminées selon deux méthodes de mesure

Les résultats de la figure 13.3 révèlent non seulement un décalage significatif entre les deux méthodes de mesure, mais signalent également des résultats beaucoup moins variables dans le cas des techniques d'extraction à l'acide et de dissolution à l'eau.

13.3.3 Analyse de la composition des échantillons après l'essai

Les échantillons de pâte de ciment de type 50 soumis à l'essai d'immersion présenté ci-dessus ont été conservés pour une analyse par diffraction des rayons X. Cette étude avait pour but de détecter la présence de nouveaux composés à base de chlorures et d'identifier les modifications subies par les phases solides de la matrice cimentaire au cours de l'essai.

Les analyses par DRX ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type Siemens D5000 utilisant une radiation au cobalt et opérant à 40 kV et 30 mA. Chaque échantillon a été examiné pour des valeurs comprises entre 9° et 70° (2θ CoK α). Le pas de temps a été fixé à 2 secondes pour des intervalles de $0,04 \cdot 2\theta$ CoK α . Les analyses ont été effectuées sur 5 des 10 concentrations en chlorures étudiées dans l'essai d'immersion soit à 0,028, 0,141, 0,423, 0,705 et 1,128 mol/L.

- **Formation de nouveaux produits à base de chlorures**

Les résultats de l'analyse présentés à la figure 13.4 ont permis de déceler, entre autres, la présence de chloroaluminates. On remarque également que l'intensité du pic distinctif des chloroaluminates ($13^{\circ} 2\theta$ CoK α) augmente avec la concentration en chlorures, résultats correspondant aux observations faites par DELAGRAVE, (1997), sur des échantillons soumis au même type d'essai. On ne peut cependant pas distinguer le type de chloroaluminates car les pics distinctifs des monochloroaluminates et des trichloroaluminates sont presque superposés sur le diagramme.

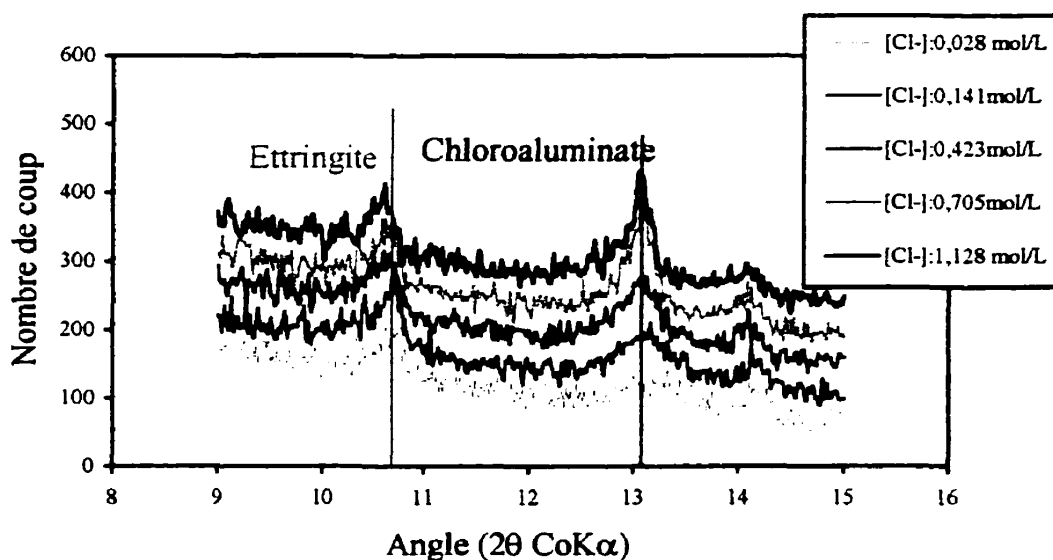


Figure 13.4 - Diagrammes de DRX représentant les phases d'ettringite et de chloroaluminates pour différentes concentrations en chlorures

Notons que les diagrammes de DRX illustrés à la figure 13.4 indiquent également la présence d'une quantité significative d'ettringite ($10,6^{\circ} 2\theta$ CoK α) dans tous les échantillons à l'étude.

- **Carbonatation**

Le phénomène de carbonatation sur les échantillons testés dans l'essai d'immersion ne semble pas très important. En effet, les diagrammes illustrés à la figure 13.5 ne signalent pas de pics de calcite ($34,4^{\circ} 2\theta$ CoK α) très importants, signifiant, a priori, une très faible quantité de phases carbonatées et ce pour toutes les concentrations en chlorures étudiées.

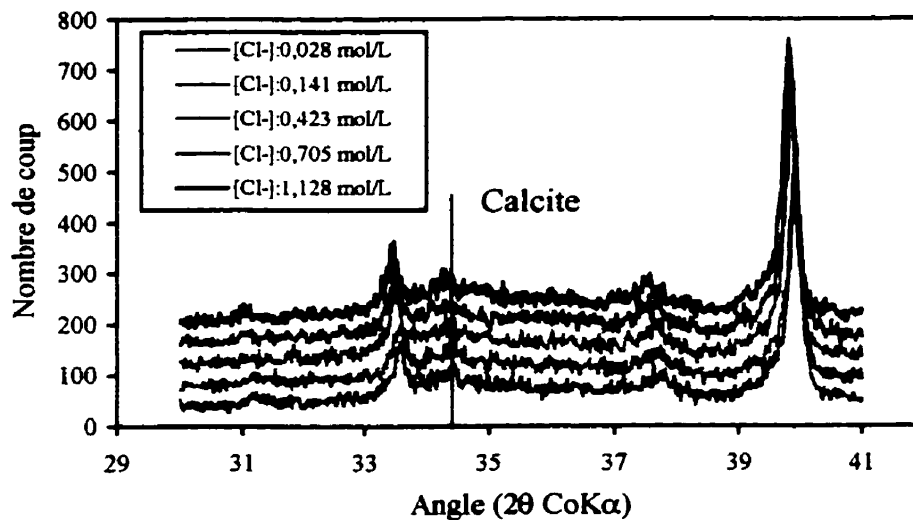


Figure 13.5 - Diagrammes de DRX mettant en évidence la phase cristalline de la calcite

Bien que cette analyse ne permette pas de quantifier de façon précise les phases cristallines dans l'échantillon à l'étude, car l'intensité du pic ne dépend pas uniquement de la quantité de phases dans l'échantillon mais dépend aussi de l'orientation des cristaux et du faisceau, les résultats ont permis de constater la présence de nouveaux produits à base de chlorures et d'aluminium, ainsi qu'une quantité significative d'ettringite sur tous les échantillons à l'étude. Cette étude a aussi permis de reconnaître qu'il n'y a pas eu de phénomène de carbonatation significatif lors des essais d'immersion.

13.3.4 Influence de la composition des solutions

Récemment, les travaux de DELAGRAVE et coll., (1997b), ont confirmé les résultats d'ARYA et coll., (1990), selon lesquels le type de solution affectait les mécanismes d'interaction entre les ions chlore et la pâte de ciment hydraté. Une série d'essais d'immersion a été menée avec des solutions de composition différente dans le but d'éclaircir l'influence de la composition des solutions sur la capacité de fixation. On a également mesuré le pH de certaines solutions, avant et après l'essai afin de voir l'évolution de la concentration en ions OH^- au cours de l'essai d'immersion.

Matériaux utilisés

Les différents mélanges utilisés dans cette série d'essais sont des pâtes de ciment et des mortiers. Les pâtes de ciment ont été fabriquées avec des ciments de type 10 et 50, dont les rapports eau/ciment sont respectivement de 0,35 et de 0,45. Les mélanges de mortier, aussi identifiés M1 et M2, ont été confectionnés respectivement avec des ciments de type CPA-CEM I 52,5 HTS et de type CPA-CEM I 52,5.

Procédure expérimentale

Les essais d'immersion ont été réalisés selon la procédure décrite à la section 7.3.2 du chapitre 7, et avec quatre solutions de base différentes, soit une solution saturée de chaux comme le proposent TANG et NILSSON, (1993a), pour éviter la lixiviation du calcium, une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L, une autre solution constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L et une dernière préparée avec du NaOH à 0,025 mol/L et du KOH à 0,082 mol/L en plus d'être saturée en chaux. Certaines de ces solutions sont utilisées dans les essais de diffusion et de migration sur matériaux massifs. Elles sont généralement utilisées pour éviter les modifications de la structure et de la composition des hydrates. Les concentrations en chlorures retenues pour cette série d'essais ont été les suivantes: 0,028; 0,085; 0,141; 0,197; 0,282; 0,423; 0,564; 0,705; 0,846 et 1,128 mol/L.

Pour chacune des concentrations en chlorures étudiées environ 20 g d'échantillon ont été immergés dans 100 ml de solution pendant 21 jours. Considérant que l'équilibre entre la solution interstitielle et la solution externe est atteint après cette période de temps, la concentration en chlorures libres à l'équilibre c_l de la solution externe a été analysée par titration potentiométrique afin de pouvoir calculer la quantité de chlorures liés c_b (équ. 7.1) et de porter les valeurs (c_l , c_b) dans un graphique. Pour certaines solutions le pH a été mesuré avant l'essai et après l'essai soit au même moment que le dosage en chlorures. Les valeurs de pH ont été déterminées à partir des concentrations en ions OH^- mesurées par titration au HCl à 0,1 mol/L et déterminée au point de virage. Soulignons également que le pH a été calculé en tenant compte de l'activité des ions, soit en multipliant la concentration en ions OH^- et H^+ par leur coefficient d'activité. Les coefficients d'activité ont été déterminés à l'aide de SIMUL [REARDON, 1992] qui utilise le modèle de Pitzer pour calculer l'activité.

Résultats

Les figures 13.6, 13.7, 13.8 et 13.9 illustrent les résultats des essais d'immersion menés sur les différents mélanges de pâte de ciment et de mortier, avec différentes solutions de base.

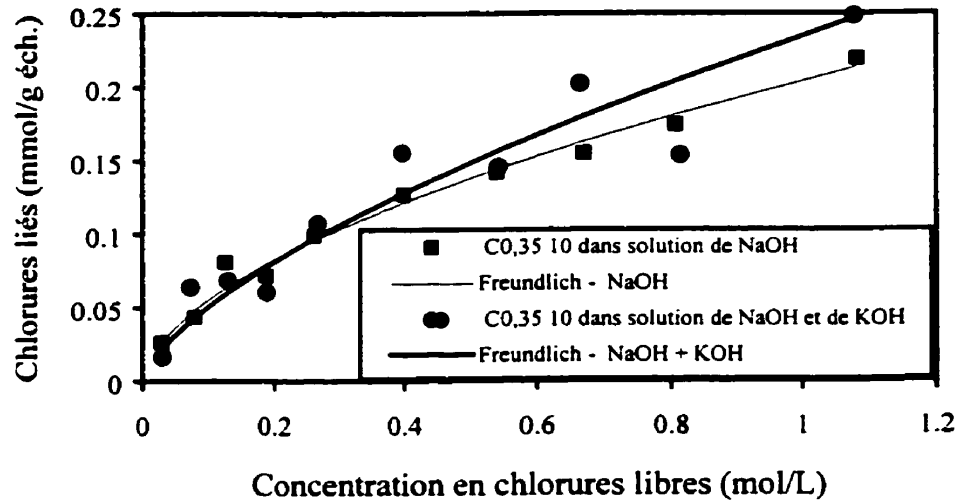


Figure 13.6 - Courbes d'interaction de Freundlich d'une pâte de ciment fabriquée avec un ciment de type 10 et de rapport eau/ciment de 0,35 pour deux solutions alcalines différentes

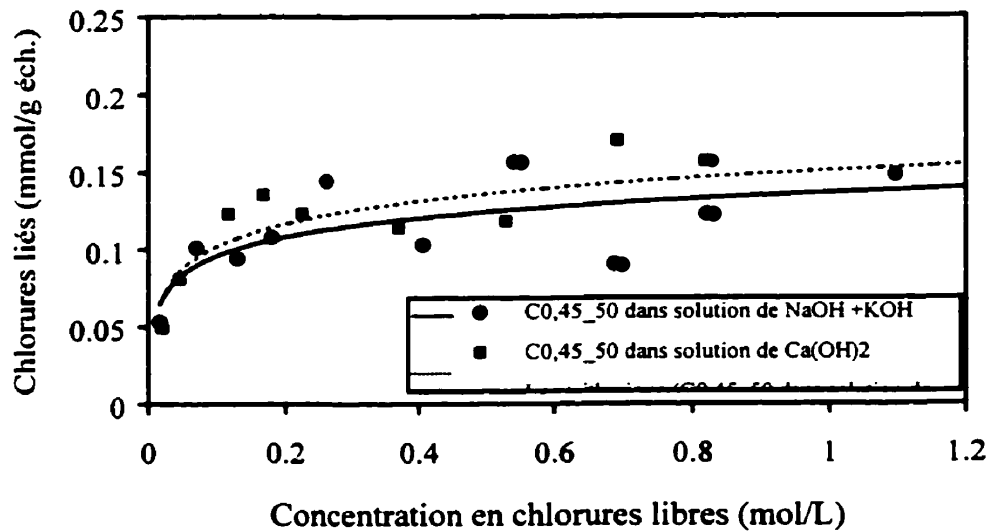


Figure 13.7 - Courbes d'interaction pour une pâte de ciment de type 50 de rapport eau/ciment de 0,45, pour deux solutions différentes

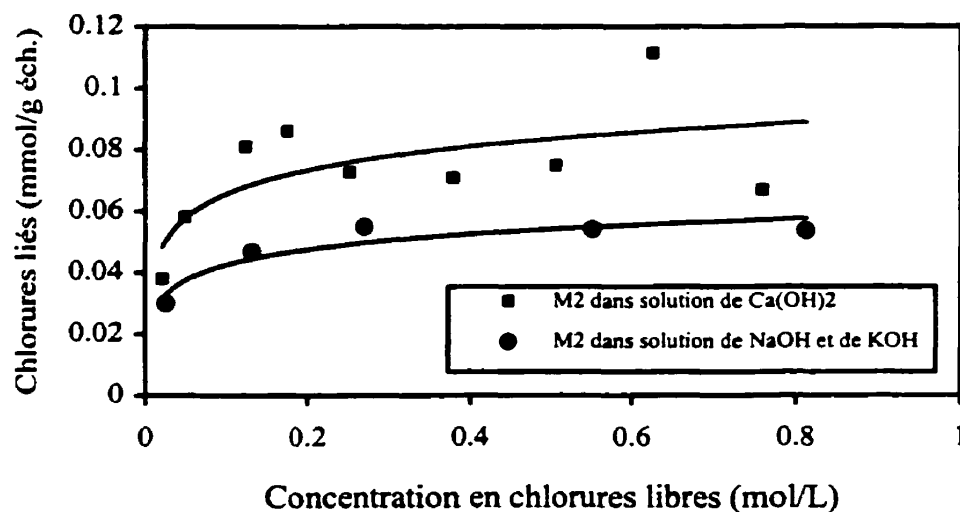


Figure 13.8 - Courbes d'interaction sur le mélange M2 pour deux solutions différentes

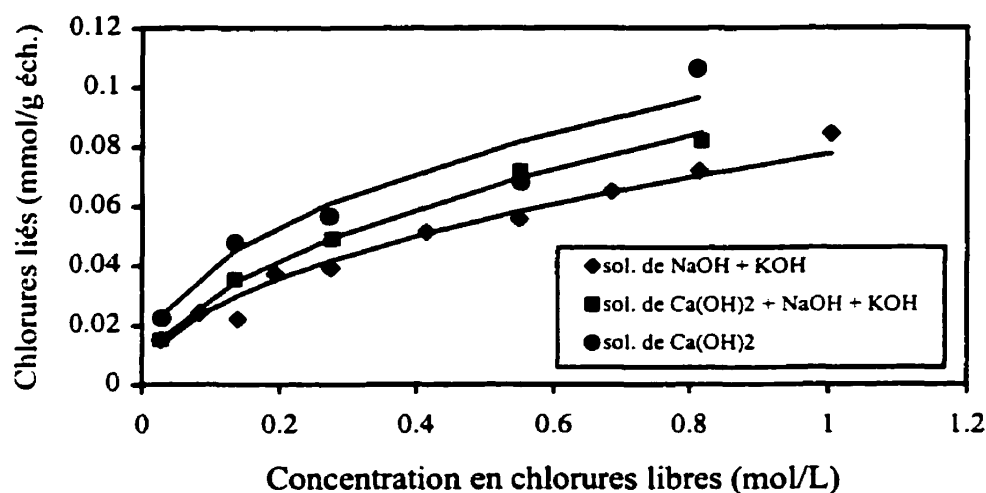


Figure 13.9 - Courbes d'interaction de Freundlich sur le mélange M1 pour trois solutions de base différentes

De façon générale, les capacités de fixation du mélange de pâte de ciment de type 10 (figure 13.6) et du mélange de mortier M1 (figure 13.9) peuvent être relativement bien décrite par la relation de Freundlich avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,95. Étant donné le faible coefficient de corrélation obtenu pour les autres mélanges (figures 13.7 et 13.8), les courbes ont été tracées par régression non-linéaire.

De façon plus spécifique, les résultats démontrent que, dans la plupart des cas, la composition des solutions affecte la capacité de fixation, mais ne démontre aucun effet marqué sur l'allure générale des courbes. Dans un premier temps, la figure 13.6 semble indiquer que la solution de NaOH et de KOH dans laquelle la concentration initiale en ions OH^- est de 0,105 mol/L a une influence bénéfique sur la capacité de rétention des chlorures du matériau pour des concentrations en chlorures supérieures à 0,25 mol/L, si on la compare à la solution de NaOH où la concentration initiale en ions OH^- est de 0,300 mol/L.

Les résultats de la figure 13.7, concernant le mélange de pâte de ciment de type 50, tendent à démontrer que la solution saturée en chaux, dans laquelle la concentration initiale en ions hydroxydes est de 0,022 mol/L, procure une meilleure capacité de fixation que la solution de NaOH et de KOH. Il reste cependant difficile de conclure sur l'effet du type de solution à cause de la variabilité des résultats observée sur ce mélange.

La même tendance est observée sur la figure 13.8 qui illustre les résultats obtenus sur le mortier M2. Malgré leur variabilité, ces résultats montrent clairement l'effet de la composition de la solution sur la quantité de chlorures liés.

Enfin, les résultats présentés à la figure 13.9 révèlent également que le matériau fixe davantage de chlorures lorsqu'il est immergé dans une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dont la concentration initiale en ions OH^- est de 0,022 mol/L, que dans les solutions à base d'alcalins. Les résultats de cette figure montrent aussi que l'ajout de chaux dans une solution à base de NaOH et de KOH, de concentration initiale en ions OH^- de 0,112 mol/L, procure une meilleure capacité de fixation au matériau.

On remarque également que l'effet de la composition des solutions sur la capacité de fixation est beaucoup moins prononcé sur les mélanges de pâte de ciment que sur les mortiers.

D'autre part, les valeurs présentées au tableau 13.2 sont le résultat des mesures de pH effectuées dans chacune des solutions de chlorures initiales et à l'équilibre des essais d'immersion pour les solutions de Ca(OH)_2 et de $\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH} + \text{KOH}$ présentés à la figure 13.9.

Tableau 13.2 - pH des solutions d'immersion avant et après l'essai

conc. Cl ⁻	solution	[OH ⁻] _{initial}	pH	[OH ⁻] _{final}	pH
		mmol/L	initial	mmol/L	final
28,2 mmol/L	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH} + \text{KOH}$	108,4	12,92	111,9	12,94
141 mmol/L	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH} + \text{KOH}$	110,9	12,93	112,2	12,94
282 mmol/L	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH} + \text{KOH}$	112,7	12,94	115,9	12,95
564 mmol/L	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH} + \text{KOH}$	113,0	12,94	119,1	12,96
846 mmol/L	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{NaOH} + \text{KOH}$	111,9	12,94	116,8	12,95
28,2 mmol/L	Ca(OH)_2 saturée	20,7	12,26	51,8	12,63
141 mmol/L	Ca(OH)_2 saturée	14,0	12,09	56,5	12,66
282 mmol/L	Ca(OH)_2 saturée	20,3	12,25	60,9	12,69
564 mmol/L	Ca(OH)_2 saturée	20,1	12,24	68,1	12,74
846 mmol/L	Ca(OH)_2 saturée	20,2	12,25	70,6	12,75

Les résultats du tableau 13.2 montrent que la concentration en ions OH⁻ de la solution d'immersion tend à augmenter au cours de l'essai. On remarque également que l'augmentation de la concentration en ions OH⁻ est beaucoup plus importante dans la solution constituée uniquement de chaux.

L'augmentation de la concentration en ions OH⁻ dans la solution survient probablement, en partie, pour combler le déficit de charge créé par le départ d'ions chlore vers la matrice cimentaire.

Discussion

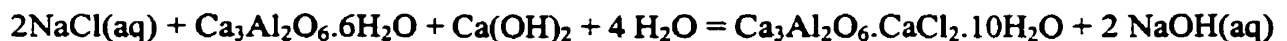
Les résultats des essais d'immersion menés avec des solutions de composition différente ont montrés, dans un premier temps, que le type de solution pouvait effectivement affecter la capacité de fixation. Certains de ces résultats ont même tendance à confirmer les travaux de TRITTHART (1988 et 1989) dans lesquels la pâte de ciment lie davantage de chlorures dans les

solutions où la concentration en ions OH^- est plus faible, les ions OH^- offrant alors une moins grande compétition aux ions chlore. D'un autre côté, on a pu remarquer que la concentration en ions OH^- n'était pas le seul facteur pouvant affecter la quantité de chlorures liés car l'ajout d'une quantité de chaux dans une solution alcaline, comme le démontre la figure 13.9, augmente la capacité de fixation des chlorures du mortier M1.

Certains auteurs prétendent qu'une plus forte teneur en calcium dans la solution des pores favorise la formation de chloroaluminates à partir des C_4AH_{13} et ses dérivés [SURYAVANSHI et coll., 1996]. Cette hypothèse pourrait expliquer la plus grande capacité de rétention des matériaux immergés dans les solutions saturées en chaux.

Par ailleurs, les résultats illustrés au tableau 13.2 sont à rapprocher des travaux de recherche de SURYAVANSHI et coll., (1996) qui observent une augmentation systématique du pH à la fin de l'essai d'immersion. Selon cette équipe de chercheurs, l'augmentation du pH serait reliée à l'augmentation d'ions OH^- dans la solution d'immersion provenant de la dissolution de la phase solide du matériau comme la portlandite ou provenant des sites d'adsorption à la surface des hydrates pour rééquilibrer le départ des ions chlore de la solution vers la phase solide de la pâte de ciment.

D'autres chercheurs [JUSTNES, 1997] vont plutôt expliquer l'augmentation du pH dans une solution source de NaCl par la réaction suivante:



On peut tenter de vérifier ces hypothèses en calculant la variation de la concentration en ions OH^- au cours de l'essai d'immersion et comparer ces résultats à la quantité de chlorures fixés par le solide c_b , quantité normalement exprimée en mole de chlorures par gramme de matériau. Les résultats de cette analyse sont portés au tableau 13.3.

Tableau 13.3 - Comparaison entre la concentration en ions OH⁻ expulsés et les chlorures liés lors d'un essai d'immersion

conc. Cl ⁻	solution	$\Delta[\text{OH}^-]$ mmol/g-é	c_b mmol/g-é	$\Delta[\text{OH}^-] / c_b$
28,2 mmol/L	Ca(OH) ₂ + NaOH + KOH	0,0204	0,0151	1,35
141 mmol/L	Ca(OH) ₂ + NaOH + KOH	0,0073	0,0352	0,21
282 mmol/L	Ca(OH) ₂ + NaOH + KOH	0,0176	0,0489	0,36
564 mmol/L	Ca(OH) ₂ + NaOH + KOH	0,0359	0,0718	0,50
846 mmol/L	Ca(OH) ₂ + NaOH + KOH	0,0277	0,0819	0,34
28,2 mmol/L	Ca(OH) ₂ saturée	0,1868	0,0224	8,34
141 mmol/L	Ca(OH) ₂ saturée	0,2266	0,0477	4,75
282 mmol/L	Ca(OH) ₂ saturée	0,2381	0,0567	4,20
564 mmol/L	Ca(OH) ₂ saturée	0,2754	0,0680	4,05
846 mmol/L	Ca(OH) ₂ saturée	0,3033	0,1060	2,86

À l'exception de la solution de concentration en chlorures de 28,2 mmol/L, on peut estimer que la quantité d'ions OH⁻ expulsée dans la solution composée de NaOH, de KOH et de Ca(OH)₂ au cours de l'essai d'immersion représente entre 20 et 50 % de la quantité de chlorures liés, alors que l'augmentation de la concentration en ions OH⁻ dans la solution de Ca(OH)₂ est entre 3 et 8 fois plus importante que la quantité de chlorures liés.

La série de résultats concernant la solution saturée de chaux démontre clairement que l'augmentation de la concentration en ions OH⁻ dans la solution d'immersion ne correspond pas uniquement à la quantité de chlorures liés. En effet, cette augmentation peut également être due, par exemple, à la formation d'ettringite au cours de l'essai, qui, pour la génération d'une mole de produit, libère 6 moles de OH⁻. Ces résultats peuvent également être comparés aux valeurs prédites par le modèle SIMUL [REARDON, 1992], qui donne une estimation de la composition de la solution interstitielle, ainsi que la quantité de nouveaux produits formés lorsqu'un système cimentaire donné est exposé à une source de sel de chlorures. Ainsi, pour un système comprenant les phases de brucite, de portlandite, d'ettringite, de C-S-H, d'hydrogrenat et de sel de Friedel, les résultats des simulations indiquent que le pH de la solution des pores augmente avec la quantité de sels de Friedel formés. Ces résultats tendent à appuyer les résultats expérimentaux illustrés au tableau 13.3. Il faut toutefois rester prudent quant à l'interprétation des résultats issus des simulations effectuées à partir du modèle

SIMUL car ce modèle ne traduit pas les phénomènes d'adsorption sur les CSH et surestime probablement la quantité d'alcalins en solution [REARDON, 1992]. À priori, ce modèle surestime la quantité d'alcalins présents dans la solution interstitielle de matériaux cimentaires rendant alors difficile la prise en compte de l'effet des alcalins dans ce programme. Enfin, ces dernières observations démontrent, encore une fois, la complexité des phénomènes d'interaction. Il demeure également évident que les efforts de recherche dans ce domaine sont indispensables à la compréhension du phénomène d'interaction.

13.3.5 Phénomène de lixiviation

Il paraît important de signaler un détail intéressant observé lors des essais d'immersion réalisés sur les pâtes de ciment et sur les mortiers. Après les premiers jours d'essai, et ce jusqu'à la fin de l'expérimentation, une pellicule blanchâtre s'est formée à la surface de l'échantillon. Un examen au microscope électronique à balayage a révélé la présence d'ettringite sur la surface des particules de pâte de ciment. La microphotographie de MEB portée à la figure 13.10 illustre ces cristaux d'ettringite, ainsi que quelques chloroaluminates, à la surface d'un échantillon ayant été immergé dans une solution de NaCl à 0,425 mol/L, également constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L.

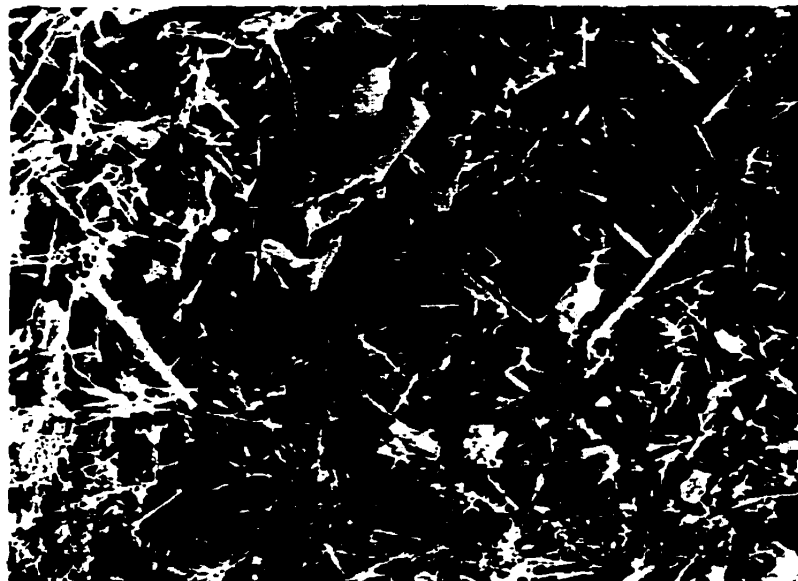


Figure 13.10 - Microphotographie prise au MEB illustrant les cristaux d'ettringite et de chloroaluminates à la surface des grains de ciment hydraté

Cette observation appuie en partie les analyses par DRX qui ont permis d'identifier la présence d'une quantité importante d'ettringite dans les échantillons (figure 13.4).

Une des explications possibles de ce phénomène pourrait être reliée au concassage de l'éprouvette qui pourrait favoriser les réactions de dissolution, grâce à une plus grande surface de contact entre les hydrates et la solution externe. La réduction du matériau en particules de petite dimension peut également faciliter l'accès des ions de la solution interstitielle vers la solution externe pouvant ainsi accélérer les réactions de recristallisation à la surface des particules.

Une des façons de vérifier l'effet du concassage du matériau sur la solubilité des hydrates est de mesurer la concentration en ions calcium des solutions provenant principalement de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), l'une des phases les plus solubles des constituants la pâte de ciment hydraté.

Les analyses de la concentration en calcium ont été réalisées dans les solutions de la série d'essais d'immersion présentée à la section 13.3.2. Le dosage en calcium a été effectué au même moment que le dosage en chlorures, soit lorsque l'équilibre entre la solution interstitielle et la solution externe était atteint. La concentration en calcium de chaque solution a été déterminée par absorption atomique.

Résultats et discussion

Les résultats de la figure 13.11 montrent que le phénomène de lixiviation du calcium au cours d'un essai d'immersion n'est pas négligeable et n'est pas fonction de la concentration en chlorures.

Ces résultats laissent croire que le concassage du matériau n'a pas seulement pour effet d'accélérer le processus d'équilibre entre la solution des pores et la solution d'immersion, mais il amplifie également le phénomène de lessivage des ions de la solution interstitielle. On observe effectivement des phénomènes que l'on ne voit pas sur des éprouvettes massives

comme la formation de quantités significatives d'ettringite ou la lixiviation de quantités importantes de calcium. Il faut cependant souligner que le temps d'équilibre sur des éprouvettes de plus grande dimension comme celles utilisées dans les essais de diffusion (diamètre de 100 mm et épaisseur de 10 à 15 mm) est très long, soit de plusieurs années, une durée assez importante pour qu'on ne puisse observer de tels phénomènes.

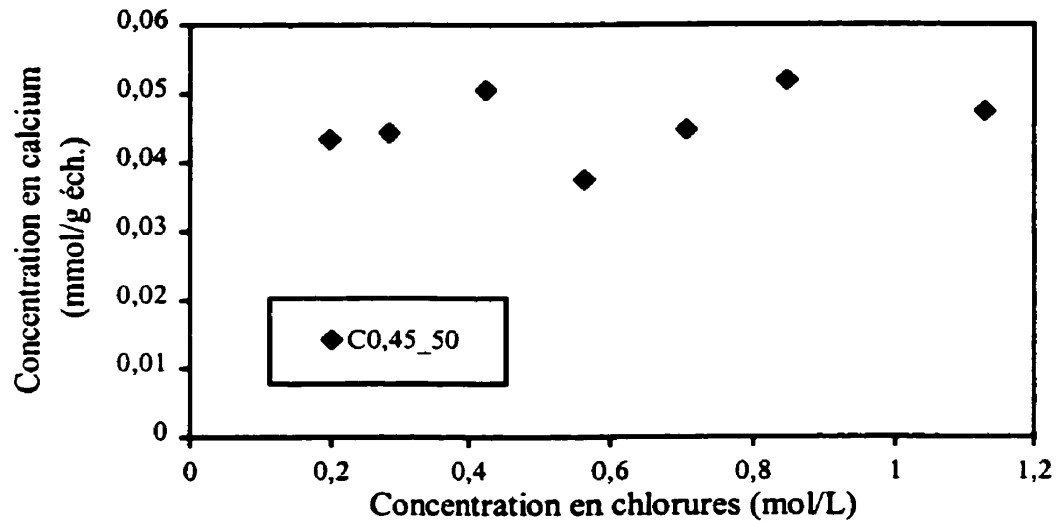


Figure 13.11 - Calcium lixivié en fonction de la concentration en chlorures des solutions d'immersion

13.3.6 Conclusion

Les résultats de cette campagne d'essais ont d'abord permis de constater que la proportion de grains de sable dans l'échantillon à l'étude pouvait affecter la capacité de fixation des chlorures du matériau. Il faut donc essayer de respecter le plus possible les proportions initiales des constituants du matériau avant concassage en utilisant des méthodes de broyage appropriées pour amener toutes les particules de l'échantillon dans la classe désirée.

Les résultats de l'étude sur la quantification des interactions à partir de l'essai d'immersion ont permis de confirmer la relation fortement non-linéaire entre les chlorures liés et les chlorures

libres à l'équilibre généralement observée dans les travaux de recherche portant sur les phénomènes d'interaction.

Les analyses par DRX, ainsi que les observations au MEB, ont mis en évidence la présence de nouveaux composés à base de chlorures et d'une quantité significative d'ettringite.

L'étude sur l'effet de la composition des solutions sur la capacité de fixation n'a pas permis de conclure sur l'effet exacte des propriétés de la solution car les mécanismes en causes sont très complexes. Cependant, malgré la complexité du phénomène d'interaction, les résultats ont quand même permis de constater que la concentration initiale en ions OH^- des solutions d'immersion pouvait affecter la quantité de chlorures liés à la matrice cimentaire. Ils ont également démontré que la présence de chaux dans la solution conférait au matériau une plus grande facilité à lier des chlorures. Cette série d'essais a également mis en évidence l'effet du mélange étudié.

On a également pu remarquer, dans cette section, que la décalcification du matériau était relativement importante au cours de l'essai d'immersion. Cette observation semblerait être reliée à la taille des particules de l'échantillon qui pourrait faciliter la diffusion des ions de la solution interstitielle vers la surface des hydrates, amplifiant ainsi la lixiviation du calcium et la formation de phases cristallines à la surface des particules de matériau broyé.

13.4 Influence des caractéristiques du mélange sur la capacité de fixation

Cette section présente les résultats de l'étude consacrée à l'influence de la composition du ciment et de l'âge des matériaux étudiés sur la capacité de rétention des chlorures.

13.4.1 Influence de la nature du ciment et de l'âge du matériau

L'effet de la teneur totale en aluminates et de la teneur en C_3A du ciment sur la capacité de fixation des chlorures est encore aujourd'hui très controversé. On a donc jugé opportun

d'évaluer l'effet de ces constituants du ciment sur la quantité de chlorures liés par la matrice cimentaire.

On rapporte également dans la documentation scientifique que l'âge du matériau est un autre facteur pouvant affecter la quantité de chlorures liés. Certains de ces travaux ont démontré que la capacité de fixation variait jusqu'au 10^{ième} jour d'hydratation [DIAMOND, 1986, BYFORS, 1990]. D'autres ont observé que la quantité de chlorures liés se stabilisait après les 2 premiers jours d'hydratation [ARYA et coll., 1990].

Encore aujourd'hui, il n'existe que très peu de résultats concernant ce sujet et ceux qui existent sont plutôt divergents [BLUNK et coll., 1986, DIAMOND, 1986 et ARYA et coll., 1990]. Ce phénomène est pourtant très important et très déterminant dans l'estimation de la durée de vie de l'ouvrage de béton surtout si la capacité de fixation varie de façon significative dans les premiers jours de l'hydratation du ciment. C'est pourquoi on a mené une étude sur l'influence de l'âge du matériau sur la capacité de fixation.

Matériaux utilisés

Les différents mélanges ayant fait l'objet de cette étude sont des pâtes de ciment confectionnées avec des ciments de type 30 et 50, de rapport eau/ciment de 0,45, et des mélanges de mortier fabriqués avec des ciments de type CPA-CEM I 52,5 HTS et CPA-CEM I 52,5, de rapport eau/ciment de 0,50.

Procédure expérimentale

Les essais d'immersion ont été effectués selon la procédure d'essai décrite à la section 7.3.2 du chapitre 7. Les solutions de tous les essais de cette étude étaient constituées de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L, et les concentrations en chlorures choisies pour le programme d'essais concernant l'influence de la composition du ciment étaient comprises entre 0,025 et 4,000 mol/L alors que pour l'étude sur l'âge du matériau, les concentrations en chlorures étaient comprises entre 0,025 et 1,000 mol/L. Dans cette dernière étude les essais d'immersion ont été effectués sur les deux mélanges de mortier à 7 jours, puis à 28 mois d'hydratation.

Pour chacune des concentrations en chlorures étudiées, environ 20 g d'échantillon ont été immergés dans 100 ml de solution pendant 21 jours. Considérant que l'équilibre entre la solution interstitielle et la solution externe est atteint après cette période de temps [BYFORS, 1990, TANG ET NILSSON, 1993, FRANCY, 1998], la concentration en chlorures libres à l'équilibre c_l de la solution externe a été analysée par titration potentiométrique afin de pouvoir calculer la quantité de chlorures liés c_b (équ. 7.1) et porter (c_b, c_l) dans un graphique.

Résultats et discussion

L'influence de la nature du ciment sur la capacité de rétention des chlorures est illustrée aux figures 13.12 et 13.13. D'après ces résultats, le mélange de pâte de ciment de type 30 fixe plus de chlorures que le mélange de type 50, tandis que le mortier M2 fixe davantage de chlorures que le mortier M1.

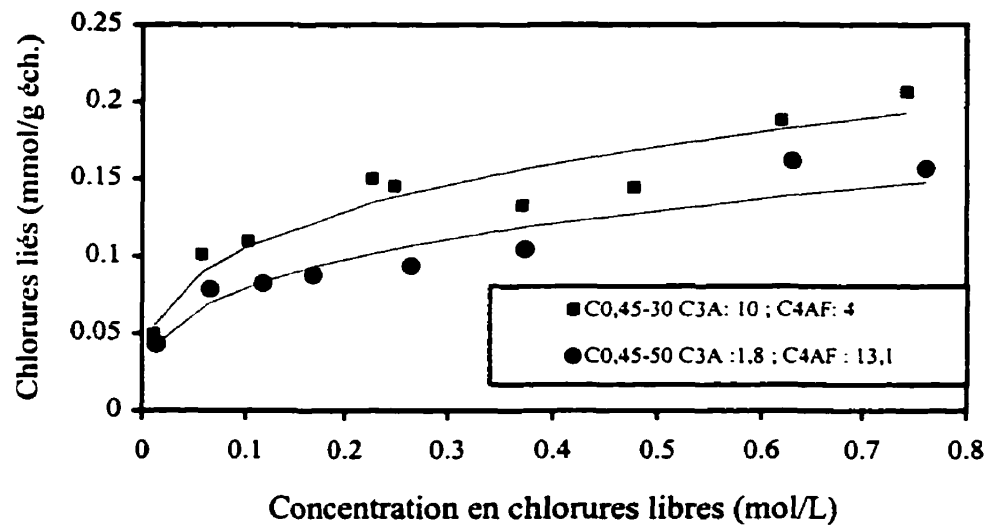


Figure 13.12 - Courbes d'interaction de Freundlich sur pâtes de ciment de type 30 et 50, de rapport eau/ciment de 0,45

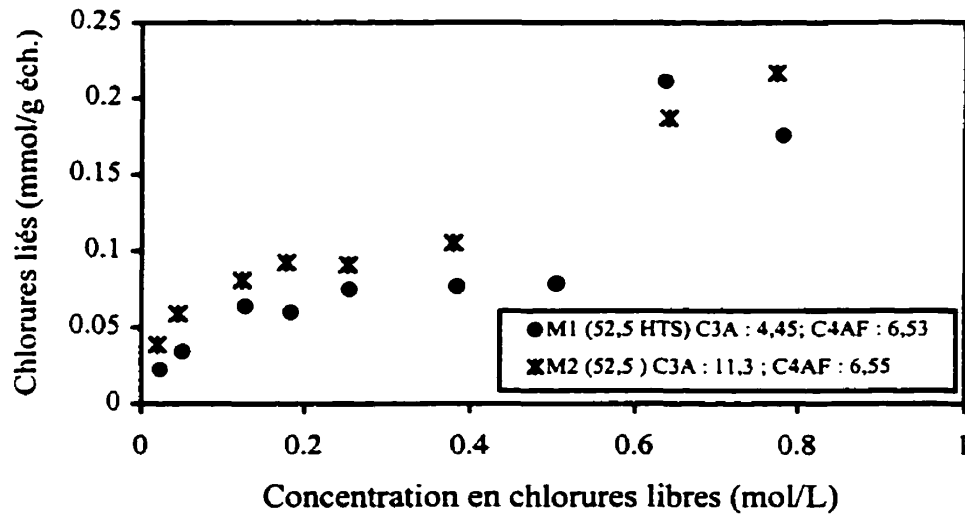


Figure 13.13 – Interactions mesurées sur 2 types de mortier, de rapport eau/ciment de 0,50

Les résultats de la figure 13.12 indiquent que, pour une même teneur totale en aluminates (C_3A et C_4AF), le mélange ayant une plus grande proportion de C_3A démontre plus de facilité à lier des chlorures. Cependant, les proportions en C_3A et C_4AF du ciment de chacun de ces mélanges (voir tableau 13.4) montrent que la quantité de chlorures liés n'est pas uniquement fonction de la proportion en C_3A . Par exemple, la teneur en C_3A du ciment de type 50 ne représente que 12% de sa quantité totale en aluminates, tandis que la proportion de C_3A du ciment de type 30 représente 71,5%. Ces proportions ne correspondent pas aux résultats illustrés sur les courbes selon lesquels le ciment de type 30 lie environ 15 à 20% plus de chlorures que le ciment de type 50. La capacité de fixation est peut être alors fonction de la totalité des hydrates de chacun des mélanges. On peut vérifier cette hypothèse en reliant la quantité de mole de chlorures liés par gramme de gel de ciment à la quantité de chlorures libres en solution. La figure 13.14 illustre ces courbes d'interaction sur les mélanges de pâte de ciment C0,45 30 et C0,45 50. Les quantités de gel ont été calculées à partir du degré d'hydratation α_h des mélanges de type 30 et 50 trouvé à l'aide de la démarche décrite par les équations 13.4 et 13.5, et de la formule 13.3. Les degrés d'hydratation pour les mélanges de pâte de ciment de type 30 et 50 étaient respectivement de 72% et 65%.

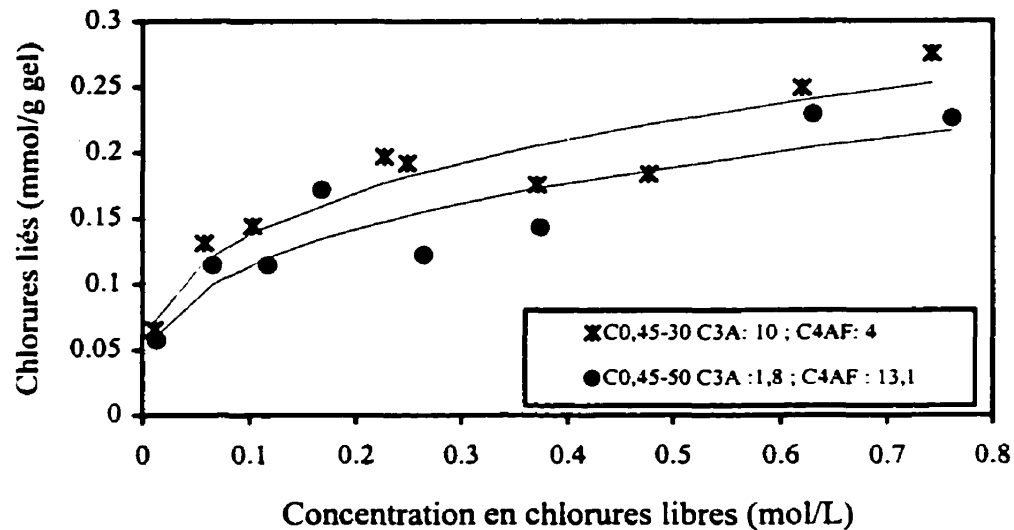


Figure 13.14 - Courbes d'interaction de Freundlich sur les mélanges de pâte de ciment de type 30 et 50, où les chlorures liés sont exprimés en fonction de la quantité de gel

Les résultats de la figure 13.14 montrent que l'écart entre les courbes de la quantité de chlorures liés aux gels de la pâte de ciment des deux mélanges de pâte est réduit d'environ 5% par rapport aux courbes exprimant la quantité de chlorures liés par gramme d'échantillon. L'écart est encore relativement important et infirme l'hypothèse de TUUTTI, (1982), de THITTHART, (1989), de DELAGRAVE et coll., (1997) et de TANG, (1996), voulant que le type de ciment n'affecte pas la quantité de chlorures liés aux gels.

D'autre part, selon PAGE et VENNESLAND, (1983), une augmentation de la teneur en alcalis dans la solution interstitielle augmenterait la stabilité des chloroaluminates. Ainsi, la plus grande quantité de chlorures liés observée dans le mélange de type 30 pourrait être expliquée par la plus forte teneur en alcalis de ce ciment (voir tableau 13.4). Les hypothèses de PAGE et VENNESLAND sont toutefois très discutées. Enfin, chose certaine, ces dernières observations mettent en évidence l'effet de la totalité des aluminates, et l'éventuelle influence des autres constituants du ciment.

Tableau 13.4 - Proportion des constituants à base d'aluminates
et teneur en alcalis des ciments testés

Mélange	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)	Na ₂ O _{equ} * (%)
C0,45 50	1,8	13,1	0,69
C0,45 30	10	4	0,83
M1	4,45	6,5	0,48
M2	11,3	6,6	0,41

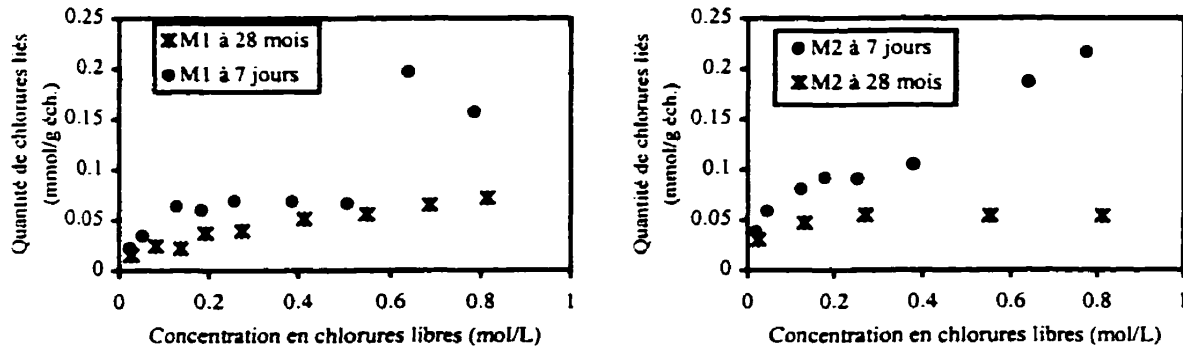
$$* \text{Na}_2\text{O}_{\text{equ}} = \text{Na}_2\text{O} + 0,66 \text{K}_2\text{O}$$

Les résultats sur les mélanges de mortier ne permettent pas, non plus, d'identifier l'effet des constituants du ciment à base d'aluminates mais permettent de conclure sur l'effet de la quantité totale d'aluminates. En effet, le mélange de mortier M2, qui possède une plus grande quantité de C₃A, lie plus de chlorures que le mélange M1. Par contre, la teneur totale en aluminates du ciment de ce mélange est plus élevée (voir tableau 13.4). On peut aussi estimer, à partir des données du tableau 13.4 et des résultats illustrés par les courbes, que la teneur totale en aluminates du mélange M2 est environ 40% plus élevée que celle du mélange M1. Cette observation coïncide avec l'écart observé sur les courbes d'interaction selon lesquelles le mélange de mortier M2 fixe, en moyenne, 40% plus de chlorures que le mélange de mortier M1. On ne connaît toutefois pas la quantité totale d'hydrates dans chacun des mélanges, et on ne peut malheureusement pas conclure sur l'effet de la totalité des hydrates dans le cas des mélanges de mortier.

D'autre part, en faisant une analyse plus critique des courbes d'interaction des mélanges de mortier M1 et M2 (figure 13.13), on observe, dans les deux cas, un changement relativement brusque de l'allure de la courbe pour une concentration en chlorures libres se situant entre 0,7 et 0,9 mol/L. Cette observation pourrait être expliquée, en partie, par la solubilité de la portlandite qui, selon les travaux de THEISSING et coll., (1978), se trouve grandement modifiée lorsque la solution environnante au matériau atteint des concentrations en chlorures aux alentours de 0,9 mol/L, une valeur qui correspond relativement bien au saut observé sur les courbes. D'autre part, des simulations réalisées à l'aide du programme numérique SIMUL [REARDON, 1992] n'ont pas permis d'identifier ce phénomène. Enfin, rien ne permet de confirmer l'hypothèse de THEISSING car le phénomène de stabilité des hydrates dépend de

plusieurs facteurs rendant le problème très complexe. Ce phénomène nécessiterait une étude plus approfondie sur la solubilité des phases solides de la pâte de ciment au contact de différentes solutions salines.

D'autre part, les résultats concernant l'influence de l'âge du matériau sont présentés à la figure 13.15.



a) Mélange de mortier M1

b) Mélange de mortier M2

Figure 13.15 - Résultats des essais d'immersion en fonction de l'âge du matériau

Le décalage entre les points des deux temps de mûrissement différents pour les deux mélanges de mortier montre clairement l'influence de l'âge du matériau sur la capacité de fixation des chlorures. De plus, le saut qui était observé sur les courbes d'interaction pour le matériau mûri 7 jours disparaît à long terme. Ce phénomène pourrait être expliqué par la plus grande stabilité du système hydrate/solution interstitielle normalement acquise après les 28 premiers jours de mûrissement. En effet, la figure 1.4, qui illustre l'évolution de la composition de la phase aqueuse d'un mélange de rapport eau/ciment de 0,50, montre les fluctuations que peut subir la composition de la solution interstitielle entre 5 heures et 28 jours de mûrissement.

Les résultats montrent que la capacité de fixation des chlorures est significativement plus importante dans le cas où les échantillons sont peu hydratés. ZHANG et GJORV, (1994) ont observé la même tendance pour des éprouvettes en contact avec des solutions de chlorure de sodium. Ces observations pourraient être reliées au fait qu'il existe une plus grande quantité de grains anhydres dans une éprouvette à 7 jours d'hydratation que dans une éprouvette mûrie 28

mois; les grains anhydres étant plus nombreux, il est alors possible que l'on observe une plus grande probabilité de réactions de dissolution des constituants du ciment à base d'aluminates pouvant alors réagir avec les chlorures. Il existe aussi sûrement des phénomènes d'adsorption physique qui ne peuvent être expliqués pour l'instant en raison du peu de moyens expérimentaux disponibles pour observer les phénomènes de cet ordre de grandeur.

Des simulations réalisées à l'aide du code de calcul SIMUL [REARDON, 1992] tendent à confirmer les résultats expérimentaux illustrés à la figure 13.15. Les simulations ont été effectuées sur un matériau à 7 jours d'hydratation, puis sur le même matériau mûri 900 jours. Les résultats, donnés au tableau 13.5 indiquent effectivement que la quantité de sels de Friedel (FS) est plus importante dans le matériau ayant le plus faible degré d'hydratation.

Tableau 13.5 - Résultats des simulations: la quantité de chlorures liés en fonction de la concentration en chlorures libres pour deux degrés d'hydratation

[Cl] ⁻ libres (mmol/L)	[Cl] ⁻ liés (FS) (mmol/L)	[Cl] ⁻ liés (FS) (mmol/L)
	7 jours	900 jours
28,2	7,51	3,68
84,6	35,3	31,2
141	62,8	58,8
197	90,4	86,4
423	201	197
705	339	335
1128	547	544

Les simulations ont aussi permis de constater que la solution interstitielle d'un matériau au jeune âge est moins enrichie d'ions OH⁻ et SO₄²⁻, offrant ainsi une moins grande compétition aux ions Cl⁻. La quantité de phases formées après 7 jours d'hydratation est également nettement inférieure à celle atteinte après 28 mois de mûrissement. Le tableau 13.6 résume ces derniers résultats.

Tableau 13.6 - Résultats des simulations: la composition de la solution interstitielle et la quantité de phases formées pour deux degrés d'hydratation

	Concentration 7 jours (mmol/L)	Concentration 900 jours (mmol/L)
OH ⁻	400	666
Ca ²⁺	1,36	31,2
Mg ²⁺	1,3E-5	8,73E-7
Na ⁺	251	460
K ⁺	158	256
Al ³⁺	0,0694	0,12
Si	0,179	1,12
SO ₄ ²⁻	5,63	24,6
Brucite	123	446
Portlandite	7360	12010
Ettringite	271	269
C-S-H	4390	7266
Hydrogrenat	234	504

Ces derniers résultats révèlent qu'il est important de prendre en compte l'âge du matériau car la capacité de fixation des chlorures est clairement affectée par ce paramètre, du moins pour les matériaux au très jeune âge. Cette étude nécessite cependant davantage de recherche sur l'évolution de la capacité de fixation des matériaux de faible degré d'hydratation.

13.4.2 Conclusion

En conclusion, les résultats de cette étude ont permis de confirmer l'effet de la quantité totale d'aluminates dans le ciment sur la capacité de fixation comme le rapportent DELAGRAVE et coll., (1997) et TANG et NILSSON, (1993). La teneur en alcalis semble être aussi un paramètre important dans le processus d'interaction entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté. Cependant, au terme de cette recherche, il reste encore des questions qui devront être résolues par d'autres expérimentations. Soulignons qu'à l'heure actuelle, l'identification de la nature des interactions reste encore difficile, considérant les moyens expérimentaux dont on dispose. Néanmoins, on rapporte l'utilisation récente de la technique de résonance magnétique nucléaire (RMN) au CEA de Saclay en France, pour étudier, entre autres, les mécanismes d'interaction entre les chlorures et les C-S-H. Cette technique devrait éventuellement

permettre d'identifier le type et l'intensité des liaisons qui existent entre les chlorures et les C-S-H.

Ce programme de recherche a également permis de constater qu'un matériau au très jeune âge fixe davantage de chlorures qu'un matériau bien hydraté. Ce facteur devra cependant faire l'objet d'une étude plus approfondie afin de mieux connaître l'influence du degré d'hydratation sur les matériaux au jeune âge.

13.5 Conclusion

L'étude sur la quantification des interactions à partir de l'essai d'immersion a permis de constater que la proportion de sable compris dans l'échantillon à l'étude et que la composition de la solution de base pouvaient affecter la capacité de fixation des matériaux cimentaires. On ne peut cependant pas conclure sur l'effet précis des propriétés de la solution, les phénomènes d'interaction étant trop complexes.

Cette étude a aussi permis de mettre en évidence l'effet de la teneur totale en aluminates et de d'autres constituants du ciment sur les interactions, sans cependant pouvoir encore conclure sur l'effet exacte de chacun de ces constituants. Soulignons toutefois que l'on rapporte de plus en plus d'études réalisées sur des phases pures de la pâte de ciment afin de pouvoir traiter les problèmes individuellement [FRANCY, 1998, CATINAUD, 1999, VIALIS et coll. 1999]. Ces travaux apporteront sûrement beaucoup de développement dans le domaine des interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire au cours des prochaines années.

Cette campagne d'essais a également permis de constater la grande variabilité des résultats qui pouvait être observée dans ce type d'essai. On a aussi pu remarquer que cet essai accélérât vraisemblablement la décalcification du matériau et favorisait la formation de quantités significatives d'ettringite. En fait, dans ce type d'essai, la taille des particules a probablement une influence sur la vitesse de pénétration de la solution car le chemin pour atteindre la plupart des capillaires est réduit par le broyage du matériau. La taille des particules de l'échantillon

facilite alors aussi la diffusion des ions de la solution interstitielle vers la surface des hydrates, accélérant ainsi la lixiviation du calcium et la formation de phases cristallines à la surface des particules de matériau broyé.

L'écart des résultats observé selon la technique de mesure utilisée pour tracer la courbe d'interaction est un autre facteur qui remet en question la fiabilité de cette méthode pour mesurer les interactions. Un comité de recherche en Europe [AFREM, 1997] a dernièrement statué sur la méthode de mesure par attaque à l'acide et dissolution à l'eau. Selon ce groupe de recherche, cette méthode donne une bonne estimation des quantités de chlorures totaux et libres dans les matériaux cimentaires.

Enfin, le prochain chapitre propose une nouvelle méthode de quantification des interactions développée dans le cadre de ce programme de recherche, et qui a pour but d'améliorer les méthodes de quantification des interactions proposées jusqu'à maintenant.

Chapitre 14

QUANTIFICATION DES INTERACTIONS À PARTIR D'UN ESSAI DE MIGRATION

14.1 Introduction

On suggère ici une nouvelle méthode de quantification des interactions, qui a pour but d'améliorer la fiabilité des techniques proposées jusqu'à maintenant. Cette méthode consiste à exploiter le régime stationnaire des essais de migration et plus précisément à utiliser les éprouvettes ayant été soumises à des essais de migration à différentes concentrations en chlorures. En analysant la teneur en chlorures totaux et libres de chacune des éprouvettes par les méthodes d'extraction par attaque à l'acide et de dissolution à l'eau, on peut déterminer la quantité de chlorures liés pour une concentration en chlorures libres donnée. Ces résultats permettent alors de tracer une courbe d'interaction. Comparativement à l'essai d'immersion, cette technique permet de mesurer les interactions sur une éprouvette de matériau massif, en plus d'accéder à la diffusivité des chlorures.

Cette méthode suppose, cependant, que l'on mesure les interactions dans un matériau ayant été soumis à un champ électrique. Or, bien qu'on ne rapporte que très peu de résultats de recherche concernant l'effet du champ électrique sur la capacité de fixation des chlorures [HAUCK, 1993], plusieurs chercheurs prétendent que le champ électrique modifie considérablement l'équilibre ionique de la solution interstitielle et par conséquent les mécanismes de fixation des chlorures.

Ce chapitre propose donc, dans un premier temps, de décrire le principe de la nouvelle méthode de quantification des interactions. Après quoi on présente les résultats d'une étude concernant l'effet du champ électrique sur les interactions, ainsi que quelques résultats issus de la nouvelle méthode. Enfin, une étude complémentaire sur la quantification des interactions à partir d'un essai de diffusion sur matériau massif permettra de comparer la quantité de chlorures liés dans une éprouvette de diffusion, à la quantité de chlorures liés dans une éprouvette de migration.

14.2 Principe de l'essai

Le principe de la méthode repose d'abord sur des considérations théoriques: considérant un flux de chlorures unidirectionnel suivant l'axe des x et négligeant l'effet de l'activité de la solution, l'équation du transport ionique de Nernst-Planck (équ.3.20) peut s'écrire de la façon suivante:

$$J = -D_c \left(\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{zF}{RT} c \frac{\partial \psi}{\partial x} \right) \quad (14.1)$$

En intégrant le flux de chlorures en régime stationnaire entre les bornes de l'éprouvette, en considérant un champ électrique constant à travers l'éprouvette ($d\psi/dx = \Delta\psi/L$) et pour $\alpha = zF\Delta\psi/RTL$, la solution du profil des concentrations est la suivante:

$$c(x) = \frac{c_0 e^{\alpha L} - c_L - e^{\alpha x} (c_0 - c_L)}{e^{\alpha L} - 1} \quad (14.2)$$

en considérant $c_L = 0$, on peut écrire :

$$c(x) = c_0 \frac{e^{\alpha L} - e^{\alpha x}}{e^{\alpha L} - 1} \quad (14.3)$$

Le profil des concentrations en chlorures libres à l'intérieur de l'éprouvette peut alors être décrit par la fonction $c(x)$, laquelle est reliée à la différence de potentiel électrique $\Delta\psi$. Comme

il est illustré à la figure 14.1, si le potentiel électrique est assez grand, la concentration en chlorures libres sera constante à travers l'éprouvette lorsque le régime stationnaire sera établi.

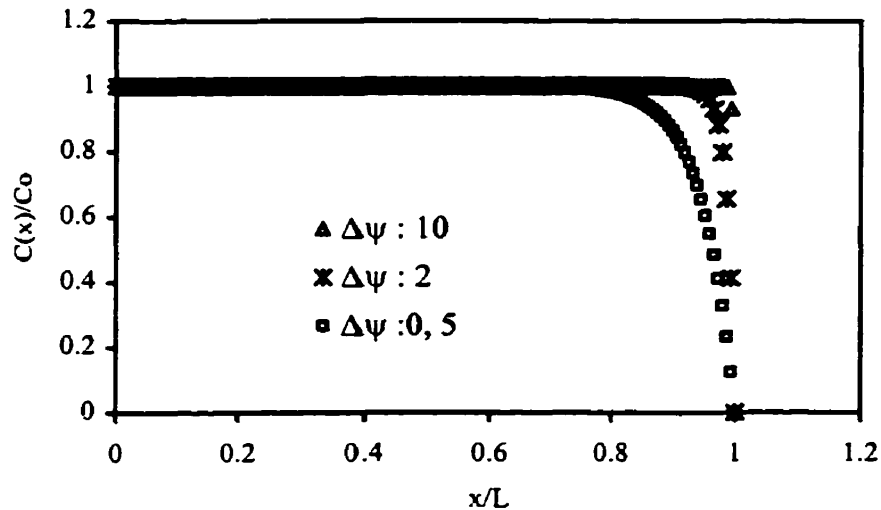


Figure 14.1 - Profil des concentrations en chlorures à travers une éprouvette pour trois différences de potentiel

Les profils de la figure 14.1 correspondent au front de pénétration des chlorures en régime stationnaire dans des éprouvettes soumises à des essais de migration dans lesquels le potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette est respectivement de 0,5, 2 et 10 V. Ainsi, lorsque le régime stationnaire du flux de chlorures est atteint, et si la différence de potentiel est suffisante, on peut prétendre que les chlorures sont distribués uniformément à travers l'éprouvette. Il est alors possible de déterminer la quantité de chlorures libres et liés en analysant la portion centrale de l'éprouvette.

L'analyse des chlorures totaux se fait à l'aide de la technique d'extraction à l'acide qui consiste à faire réagir environ 5 grammes d'échantillon broyé en particules de diamètre inférieur à 0,315 mm avec une solution d'acide nitrique diluée dans de l'eau déminéralisée. La solution est ensuite agitée pendant 30 minutes après quoi la solution est filtrée et la concentration en chlorures est déterminée par titration potentiométrique. La quantité de chlorures totaux, c_T est alors exprimée par unité de masse d'échantillon. Dans la mesure où l'analyse des chlorures totaux se fait immédiatement après l'essai de migration, on peut

considérer que la porosité de l'éprouvette est complètement saturée de solution interstitielle de densité ρ_e . Alors, si on désire exprimer la masse de chlorures c_T par unité de masse de matériau solide (d'échantillon sec), on peut utiliser l'équation suivante:

$$c_T = c'_T \left(1 + \frac{\rho_e p}{\rho_s (1-p)} \right) \quad (14.4)$$

où ρ_s est la masse volumique du matériau sec et p , la porosité.

La quantité de chlorures libres est obtenue par la méthode d'extraction à l'eau qui consiste à introduire environ 5 grammes d'échantillon broyé en particules de diamètre inférieur à 0,315 mm dans 200 ml d'eau déminéralisée. Après avoir agité le mélange pendant 3 minutes, on filtre la solution et on ajoute de l'acide nitrique pour acidifier la solution et stabiliser les chlorures. Par la suite, la concentration en chlorures est déterminée par titration potentiométrique. Comme dans le cas des chlorures totaux, la masse de chlorures libres c'_f est exprimée par unité de masse d'échantillon. La masse de chlorures libres peut aussi être exprimée par unité de masse de solide (d'échantillon sec) en la calculant à l'aide de l'équation suivante:

$$c_f = c'_f \left(1 + \frac{\rho_e p}{\rho_s (1-p)} \right) \quad (14.5)$$

La quantité de chlorures liés c_b , exprimée en unité de masse de solide peut finalement être calculée par l'équation suivante:

$$c_b = c_T - c_f = (c'_T - c'_f) \left[1 + \frac{\rho_e p}{\rho_s (1-p)} \right] \quad (14.6)$$

On obtient alors un point, (c_b, c_f) de la courbe d'interaction et on peut déterminer une courbe complète en répétant l'opération pour différentes concentrations en chlorures dans le compartiment amont de l'essai de migration.

14.3 Quantification des interactions

La prochaine section présente les résultats de l'étude sur l'influence du champ électrique et l'analyse d'une courbe tracée à partir d'essais de migration à différentes concentrations en chlorures.

Matériaux utilisés

Le matériau ayant fait l'objet de cette étude est un mélange de mortier. Le ciment utilisé pour la fabrication des éprouvettes est un ciment de type CPA-CEM I 52,5 HTS dont le rapport eau/ciment est de 0,50.

Procédure expérimentale

L'étude a été réalisée avec des essais de migration en régime stationnaire dont la procédure expérimentale est décrite au chapitre 8, à la section 8.3.2. Les solutions du montage étaient respectivement constituées de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L dans le compartiment aval, et de quantités variables de NaCl dissous dans une solution composée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L dans le compartiment amont. Dans un premier temps, on a fait varier la tension aux bornes de l'éprouvette afin de voir l'influence du champ électrique sur les interactions. Par la suite, le potentiel aux bornes des éprouvettes a été fixé à 10 V.

14.3.1 Influence du champ électrique sur les interactions

Pour vérifier l'effet du champ électrique sur la capacité de fixation des chlorures, huit essais de migration ont été conduits à différentes valeurs de potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette, soit de 2, 5, 20 et 30 V. La concentration en chlorures dans chacun des essais a été fixée à 0,564 mol/L.

À l'issue de chacun des essais de migration, l'éprouvette a immédiatement été retirée du montage pour effectuer l'analyse des chlorures libres c'_f et totaux c'_T , sur des poudres prélevées à différentes profondeurs dans l'éprouvette.

Résultats et discussion

La figure 14.2 montre les résultats expérimentaux obtenus pour des essais menés à 2, 5, 20 et 30 V. Les profils de chlorures libres représentés par les courbes pointillées, et totaux identifiés par les courbes pleines, sont la moyenne de deux essais pour chacun des potentiels testés. Ces profils semblent relativement constants à travers l'éprouvette à l'exception d'une légère diminution des concentrations en chlorures libres et totaux à la surface aval de l'éprouvette.

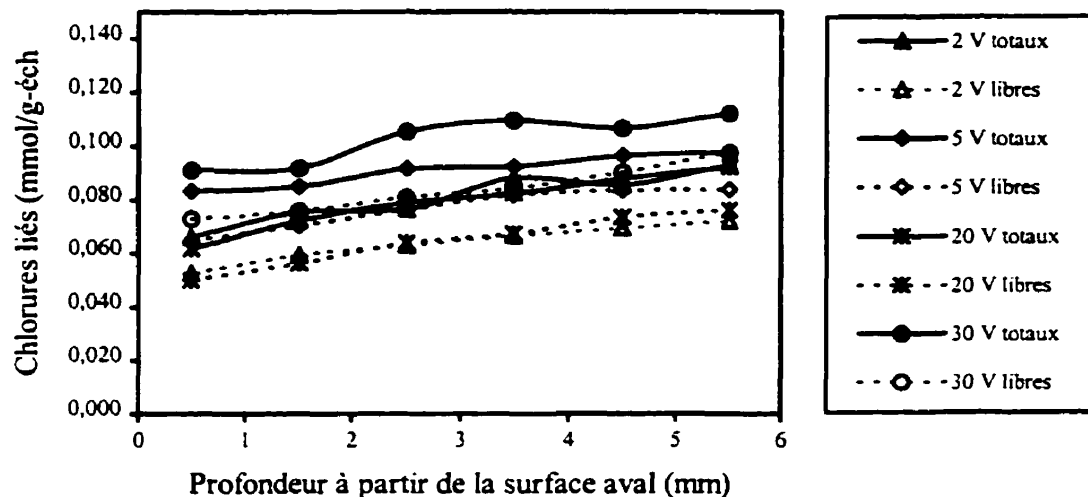


Figure 14.2 - Profil des concentrations en chlorures totaux et libres à travers l'éprouvette

Ces résultats démontrent que le profil des concentrations en chlorures est relativement constant à travers l'éprouvette; par conséquent, ils valident les résultats théoriques de l'équation 14.3 illustrés à la figure 14.1. Cette constatation donne ainsi accès aux équations mathématiques 14.4 à 14.6 qui permettent de quantifier les interactions. La concentration en chlorures liés peut alors être calculée à l'aide de l'équation 14.6. Les profils de chlorures liés à travers l'éprouvette pour chacune des valeurs de potentiel électrique testé sont illustrés à la figure 14.3. Les résultats de cette figure révèlent que la quantité de chlorures liés est

pratiquement constante à travers l'éprouvette, ce qui implique que l'on peut alors limiter l'analyse des chlorures libres et totaux à un seul échantillon prélevé au centre de l'éprouvette.

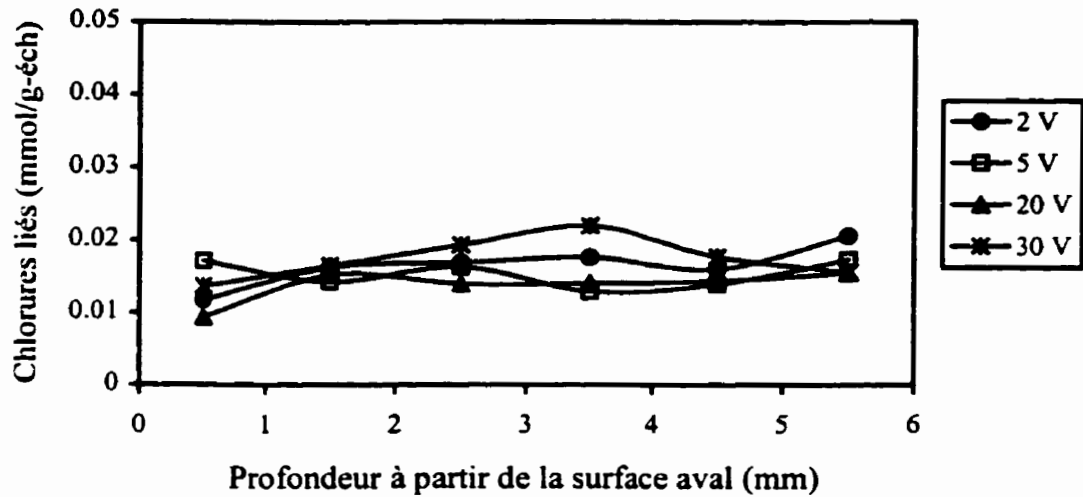


Figure 14.3 - Profils des concentrations en chlorures liés à travers l'éprouvette

Les résultats illustrés à la figure 14.3 montrent également que la valeur du potentiel électrique appliqué dans le montage de migration n'affecte pas, de façon importante, la quantité de chlorures liés mesurée dans les éprouvettes après l'essai.

14.3.2 Courbe d'interaction tracée à partir d'essais de migration

Après avoir identifié l'effet du champ électrique sur la quantité de chlorures liés au terme d'un essai de migration, une autre série d'essais de migration a été menée pour des concentrations en chlorures comprises entre 0,028 mol/L et 0,835 mol/L. Au terme de chaque essai de migration, les concentrations en chlorures totaux et libres ont été mesurées sur la portion centrale de l'éprouvette.

Résultats et discussion

Les concentrations en chlorures libres, totaux et liés mesurées sur chacune des éprouvettes testées dans les essais de migration sont données au tableau 14.1 et la courbe d'interaction tracée à partir de ces résultats est illustrée à la figure 14.4.

La courbe d'interaction présentée à la figure 14.4 montre que la capacité de fixation décrite par cette courbe est non-linéaire et peut être exprimée par une relation de type Freundlich, comme pour la plupart des essais d'immersion présentés au chapitre 13.

Tableau 14.1 - Capacité de fixation pour différentes concentrations en chlorures

c_l (mol/L)	c_f (mmol/g-éch. sec)	c_T (mmol/g-éch. sec)	c_b (mmol/g-éch. sec)
0,028	0,020	0,030	0,010
0,175	0,040	0,058	0,018
0,288	0,064	0,084	0,021
0,310	0,069	0,090	0,021
0,606	0,079	0,101	0,022
0,835	0,113	0,138	0,025

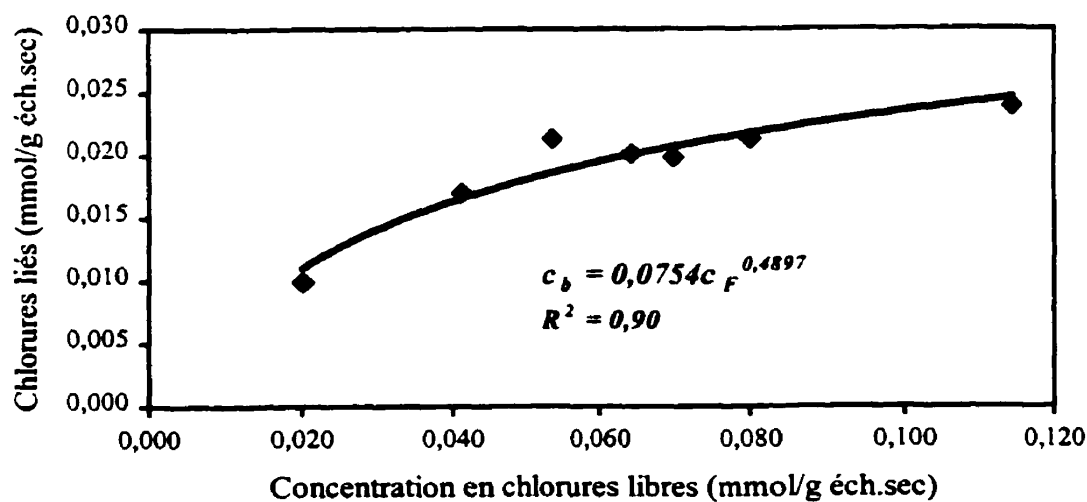


Figure 14.4 - Courbe d'interaction issue d'essais de migration à différentes concentrations

Une campagne d'essais de diffusion sur éprouvette massive a fait l'objet d'une étude sur la capacité de fixation du matériau en diffusion pure afin de comparer la quantité de chlorures liés dans les éprouvettes soumises aux deux types d'essai. La prochaine section présente les résultats de cette étude.

14.4 Quantification des interactions à partir d'essais de diffusion

Cette partie présente les résultats de l'étude menée dans le but de comparer les interactions mesurées à partir d'essais de migration en régime stationnaire et de diffusion en régime stationnaire sur matériaux massifs.

Matériaux et procédure expérimentale

La campagne d'essais de diffusion a été réalisée sur le même mélange de mortier que celui de la série d'essais de migration. Les concentrations en chlorures étaient comprises entre 0,028 et 0,846 mol/L, et la solution de base de tous les essais était constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L. Les essais ont été conduits sur une période de 24 mois.

Comme dans le cas de la méthode accélérée, on a exploité le régime stationnaire des essais de diffusion et mesuré la teneur en chlorures totaux et libres des éprouvettes par les techniques d'attaque à l'acide et de dissolution à l'eau. Les profils en chlorures n'étant généralement pas constants à travers l'éprouvette dans le cas de la diffusion, les concentrations en chlorures ont été déterminées à différentes profondeurs. Ainsi, plusieurs points de la courbe d'interaction sont obtenus de cette technique.

Résultats et discussion

Les résultats de cette dernière campagne d'essais sont donnés à la figure 14.5. D'abord, chaque groupe de points, représenté par des formes différentes, correspond à une éprouvette ayant subi un essai de diffusion à une concentration en chlorures donnée. Puis, chaque point constituant le groupe de points représente la quantité de chlorures liés en fonction de la quantité de chlorures libres mesurés à différentes profondeurs dans l'éprouvette.

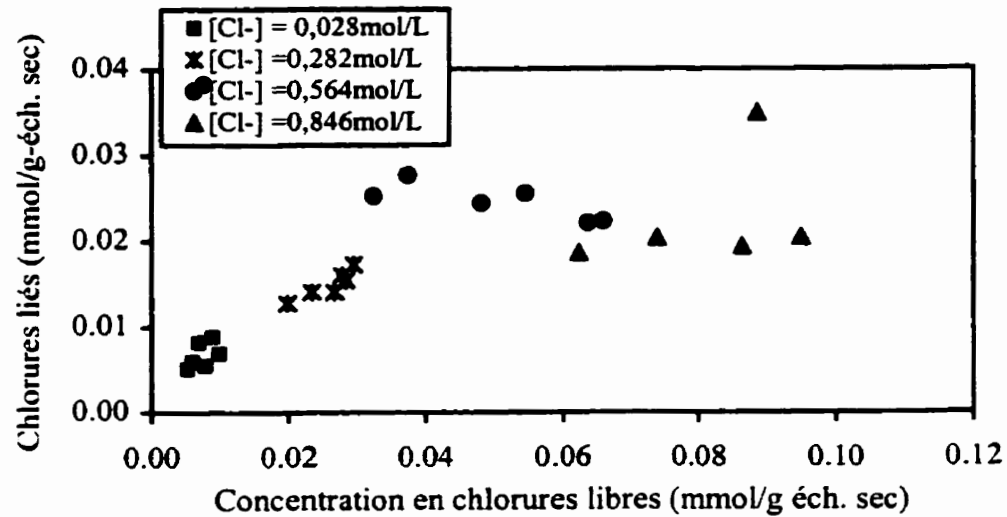


Figure 14.5 - Interactions mesurées sur des éprouvettes issues d'un essai de diffusion

La moyenne des chlorures liés en fonction de la concentration en chlorures libres pour chacune des éprouvettes ainsi que les résultats issus des essais de migration sont comparés à la figure 14.6.

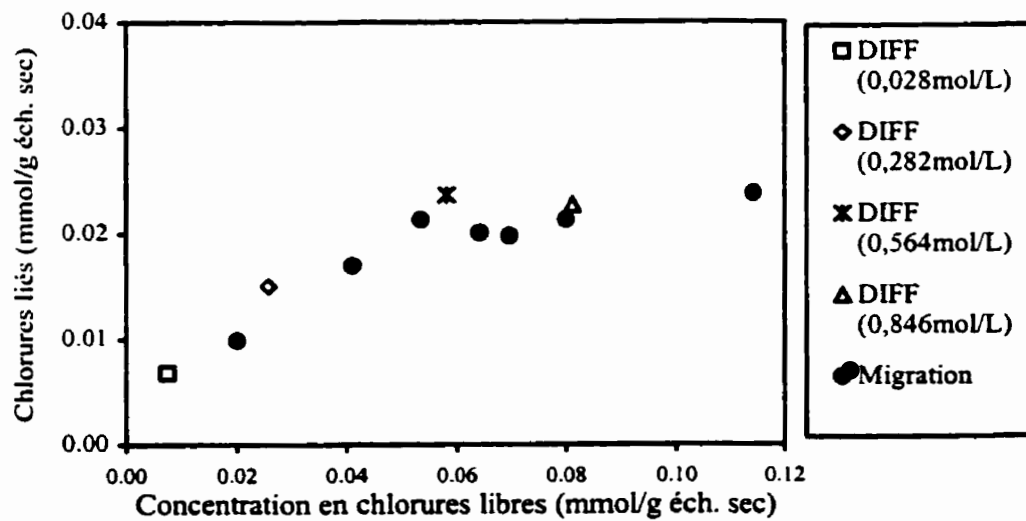


Figure 14.6 - Comparaison des interactions issues des essais de migration et de diffusion

Ces résultats révèlent que la quantité de chlorures liés mesurée dans les éprouvettes soumises à l'essai de diffusion correspond relativement bien aux chlorures liés mesurés dans les éprouvettes ayant subi un essai de migration.

Ces résultats laissent supposer que la majorité des interactions mesurées dans les éprouvettes issues d'un essai de migration surviennent au moment où la tension appliquée sur le système est retirée. À partir de l'instant où l'essai est arrêté, on peut imaginer que la majorité des réactions de dissolution, de recristallisation ainsi que des phénomènes d'adsorption physique prennent place dans la matrice cimentaire afin que le système retrouve un équilibre. Malheureusement, cette hypothèse n'est pas vérifiable, car l'analyse des chlorures libres et totaux à l'intérieur de l'éprouvette demande un certain délai d'expérimentation. De plus les interactions ne peuvent être mesurées expérimentalement lorsque le champ électrique est présent dans le système. Enfin, ce type d'essai permet quand même de quantifier les interactions au même titre que l'essai de diffusion conventionnel. Il demeure que l'essai de migration est beaucoup plus rapide que l'essai de diffusion, de là l'intérêt principal d'une telle méthode pour mesurer les interactions.

Il faut cependant souligner que la quantité de chlorures liés mesurée sur les éprouvettes soumises aux essais de migration ou de diffusion est loin d'être aussi importante que celle mesurée dans l'essai d'immersion. La figure 14.7 illustre l'écart qui peut être observé entre les deux méthodes de mesure. On rapporte aussi, dans la documentation scientifique, que la méthode de dissolution à l'eau pour extraire les chlorures libres surestime la quantité de chlorures libres en solution et, par conséquent, sous estime la quantité de chlorures liés.

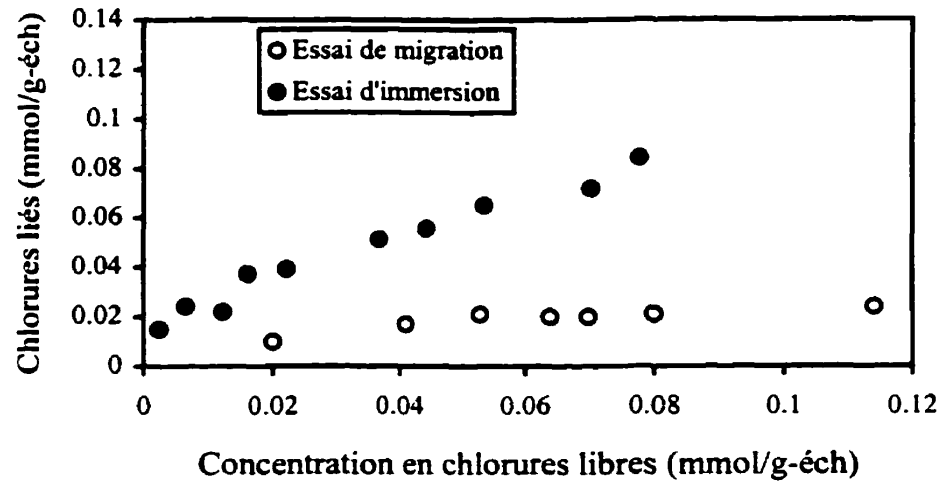


Figure 14.7 - Comparaison des courbes issues des essais d'immersion et de migration

Dans la mesure où la technique de dissolution à l'eau semble plus ou moins appropriée pour déterminer la véritable concentration en chlorures libres dans le matériau testé, on propose de considérer que la concentration en chlorures libres de la solution interstitielle de l'éprouvette est équivalente à celle de la solution amont de l'essai de migration. En effet, comme il a été décrit plus tôt dans ce chapitre, si le flux de chlorures a atteint un régime stationnaire à travers l'éprouvette et si le potentiel appliqué dans le système est assez élevé, la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle de l'éprouvette est équivalente à c_l , la concentration en chlorures de la solution amont du montage de migration. Enfin, connaissant la porosité et la masse volumique du matériau, on peut exprimer la concentration en chlorures libres par gramme d'échantillon et déterminer la quantité de chlorures liés :

$$c_f = \frac{c_l}{\rho_e + \rho_s \frac{1-p}{p}} \left[1 + \frac{\rho_e}{\rho_s} \frac{P}{(1-p)} \right] \quad (14.7)$$

Les résultats obtenus de cette estimation sont donnés au tableau 14.2.

Tableau 14.2 - Capacité de fixation déterminée avec la concentration en chlorures libres de la solution amont, c_l , de l'essai de migration

c_l (mol/L)	c_f (mmol/g-éch. sec)	c_T (mmol/g-éch. sec)	c_b (mmol/g-éch. sec)
0,028	0,002	0,030	0,028
0,175	0,014	0,058	0,044
0,288	0,024	0,084	0,060
0,310	0,026	0,090	0,064
0,606	0,050	0,101	0,058
0,835	0,069	0,138	0,069

Les résultats présentés au tableau 14.2 montrent clairement que la quantité de chlorures liés déterminée par cette dernière méthode est beaucoup plus importante que celle déterminée par la technique de dissolution à l'eau. On constate également que la quantité de chlorures liés se rapproche sensiblement des quantités mesurées par l'essai d'immersion. La figure 14.8 illustre une comparaison entre la capacité de fixation mesurée à partir d'un essai d'immersion et celle mesurée à l'aide d'essais de migration sur le mélange de mortier fabriqué avec un ciment de type CPA-CEM I 52,5 HTS.

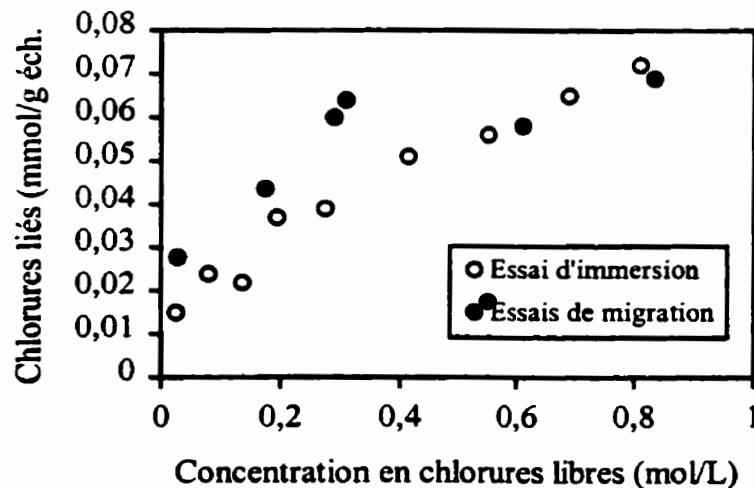


Figure 14.8 – Comparaison des courbes d'interaction obtenues d'un essai d'immersion et d'essais de migration à différentes concentrations en chlorures

Cette comparaison montre effectivement que, malgré la plus grande variabilité des résultats issus des essais de migration, les courbes issues des deux essais sont relativement proches. Soulignons que la variabilité observée sur les résultats de migration est probablement reliée à l'estimation de la porosité pour chacune des éprouvettes. Il serait donc plus approprié de mesurer la porosité de chacune des éprouvettes testées en migration afin d'estimer de façon plus précise la concentration en chlorures libres de la solution interstitielle de l'éprouvette.

Enfin, bien que très intéressants, ces résultats révèlent que la technique utilisée pour déterminer la quantité de chlorures liés influence de façon importante la quantification des interactions. Il semble donc nécessaire d'investir davantage de recherche dans ce domaine afin de proposer une technique fiable pour mesurer les chlorures libres.

14.5 Conclusion

L'étude de l'influence du champ électrique sur la capacité de fixation des chlorures par la matrice cimentaire a permis de confirmer que:

- le profil des concentrations en chlorures liés était constant à travers l'éprouvette pour une différence de potentiel supérieure à 2 V;
- la quantité de chlorures liés n'était pas affectée par l'intensité du champ électrique pour des valeurs comprises entre 1,33 et 20 V/cm.

Ces considérations valident les équations 14.4 à 14.6, permettant ainsi d'évaluer les interactions entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté.

Les résultats de la série d'essais de migration menés à différentes concentrations en chlorures ont permis de constater que la relation entre les chlorures liés et les chlorures libres n'était pas linéaire, comme dans le cas de l'essai d'immersion. Cependant, ils ont également signalé un décalage important entre les courbes tracées à partir de l'essai de migration et de l'essai d'immersion. En dépit de cette dernière constatation, la campagne d'essais de diffusion à

différentes concentrations en chlorures a clairement illustré la similitude entre les interactions mesurées à partir des essais de migration et des essais de diffusion sur éprouvette massive.

Ces derniers résultats indiquent que la quantification des interactions à partir de l'essai de migration est réaliste et possible dans la mesure où la quantité de chlorures liés est comparable à celle mesurée à partir de l'essai de diffusion pure. Cette méthode présente également de nombreux avantages: contrairement à l'essai d'immersion, cette méthode ne requiert pas de séchage ni de concassage de l'éprouvette pour accélérer le processus de diffusion. L'éprouvette utilisée dans la méthode accélérée reste aussi plus représentative du matériau dans son ensemble et n'amplifie pas les phénomènes de lessivage des produits de l'hydratation comme on a pu le constater dans les chapitres 9 et 10. Les autres intérêts de cette méthode résident dans la possibilité de mesurer la capacité de rétention des chlorures du matériau en plus de sa diffusivité aux ions chlores. C'est aussi un essai simple et rapide. Toutes ces considérations démontrent l'intérêt d'un tel essai pour déterminer la capacité de fixation.

Jusqu'à maintenant, ce projet de recherche a permis d'identifier des facteurs pouvant modifier le transport des ions à l'intérieur de la matrice cimentaire dans les essais de diffusion et de migration. Les résultats présentés dans les deux derniers chapitres ont aussi permis de mettre en évidence la capacité de fixation de la pâte de ciment hydraté et la relation qui existe entre les chlorures liés et les chlorures libres en solution. Ces facteurs contribuent à une meilleure compréhension des mécanismes de transport des ions sous champ électrique et, par conséquent, peuvent conduire à une description plus complète du transport des ions chlore dans le béton.

Récemment, grâce au progrès de l'informatique, des chercheurs [AMIRI et coll., 1996, SAMSON, 1998, NAGESH et coll., 1998 et HOUDUSSE, 1998] ont consacré leurs travaux de recherche à la modélisation des mécanismes de transport afin de proposer une interprétation plus complète des essais de diffusion et de migration. Le prochain chapitre propose d'évaluer l'effet des différents facteurs mis en évidence lors de l'interprétation des résultats obtenus dans ce programme de recherche sur le coefficient de diffusion à l'aide de l'un des modèles numériques proposés par ces chercheurs.

PARTIE VI

INTERPRÉTATION DES ESSAIS À L'AIDE D'UN MODÈLE NUMÉRIQUE

CHAPITRE 15

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DE MIGRATION

15.1 Introduction

Il existe, dans la documentation scientifique, plusieurs modèles qui permettent d'interpréter les essais de migration dans le but de déterminer la diffusivité du matériau testé. La plupart de ces modèles se basent sur les relations de Nernst-Planck et de Nernst-Einstein pour décrire la migration des chlorures dans les matériaux cimentaires. Rappelons toutefois que, dans la majorité des cas, certains termes des relations décrivant le transport des chlorures dans le béton sont négligés pour simplifier la résolution des équations. Les résultats des essais de migration présentés jusqu'à maintenant ont démontré que ces hypothèses n'étaient pas toujours valables.

Les résultats de ce programme de recherche ont effectivement mis en évidence des facteurs pouvant affecter les mécanismes de migration des ions chlore dans le béton. Dans la mesure où ces facteurs peuvent modifier le transport des chlorures, il semble essentiel d'en tenir compte dans les équations de transport. Aujourd'hui, les progrès dans le domaine du calcul numérique permettent de traiter des équations plus complexes et, par conséquent, de décrire de façon plus complète les mécanismes de transport.

Ce chapitre est donc consacré à l'interprétation des résultats des essais de migration réalisés dans le cadre de ce projet. Dans un premier temps, on propose de revoir brièvement différentes façons de traiter les essais de migration. Par la suite, les résultats des essais seront interprétés à

l'aide d'un modèle numérique permettant de résoudre le système d'équations de Nernst-Planck et de Poisson.

15.2 Interprétation des résultats obtenus des essais de migration

Cette section présente différentes façons d'interpréter les résultats des essais de migration à partir des relations de Nernst-Planck et de Nernst-Einstein.

15.2.1 Calcul du coefficient de diffusion selon la relation de Nernst-Planck simplifiée

Dans la plupart des essais de migration en régime stationnaire, on calcule le coefficient de diffusion des chlorures à partir de la mesure du flux de chlorures traversant l'éprouvette et d'une équation basée sur la relation de Nernst-Planck simplifiée:

$$J(x) = -D_e \frac{\partial c_F}{\partial x} + D_e \frac{Fz}{RT} c_F \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (3.19)$$

En négligeant l'effet de la diffusion, soit le premier terme de l'équation, et en faisant l'hypothèse que le champ électrique $\partial\psi/\partial x$ est constant à travers l'éprouvette, le coefficient de diffusion peut être déterminé avec l'équation suivante:

$$D_e = \frac{J_{Cl}RTL}{z_{Cl}F c_F \Delta\psi} \quad (9.2)$$

Tous les coefficients de diffusion présentés au chapitre 9 ont été calculés en considérant les flux de chlorures traversant l'éprouvette et en se servant de la relation 9.2.

Rappelons toutefois que l'équation 9.2 suppose que l'activité des solutions est négligeable et qu'il n'existe aucune interaction entre les différents flux ioniques. Les coefficients de diffusion calculés à l'aide de cette équation ont cependant permis de mettre en évidence l'effet de la concentration en chlorures ainsi que l'influence de la composition des solutions.

15.2.2 Calcul du coefficient de diffusion à partir de notions de courant

La diffusivité d'un matériau cimentaire peut également être calculée à partir des notions de courant électrique présentées au chapitre 3. Cette méthode consiste à relier la valeur de l'intensité du courant mesurée au cours d'un essai de migration, au coefficient de diffusion, à l'aide de l'équation suivante:

$$J_{Cl} = I t_{Cl} / zF \quad (3.59)$$

où I_t est l'intensité du courant mesurée durant l'essai, t_{Cl} est le nombre de transport de l'ion chlore calculé à partir des caractéristiques des solutions utilisées et de l'équation 3.57. En remplaçant la valeur du flux de chlorures de l'équation 9.2 par l'expression 3.59, le coefficient de diffusion peut être calculé à partir de l'équation suivante:

$$D_e = \frac{I t_{Cl} R T L}{z^2 F^2 c_{Cl} \Delta \psi} \quad (15.1)$$

Cette expression est l'équation de Nernst-Einstein appliquée à une espèce ionique en fonction de son nombre de transport.

Cette méthode présente un intérêt particulier car elle ne requiert que la mesure de l'intensité du courant au cours de l'essai de migration et le calcul du nombre de transport de l'ion chlore.

Résultats et discussion

À la section 9.2.2 du chapitre 9, quelques valeurs de courant enregistrées au cours d'essais de migration ont été présentées. Ces mesures avaient pour but d'évaluer l'effet des caractéristiques des solutions utilisées dans le montage de migration sur l'intensité du courant, et en vue de connaître les possibilités que peuvent offrir ces données pour le calcul d'un coefficient de diffusion.

Certaines valeurs de courant présentées à la figure 9.3 ont effectivement permis d'évaluer cette possibilité en comparant les coefficients de diffusion calculés à partir de la valeur du courant et ceux calculés à l'aide de l'équation 9.2. Le tableau 15.1 illustre cette comparaison, selon laquelle $D_{e\ Einstein}$ a été calculé à l'aide de la relation 15.1 où I_t est la valeur moyenne du courant lorsque le flux de chlorures est en régime stationnaire et où t_{Cl} a été calculé à partir d'une estimation de la concentration initiale des espèces présentes dans la solution amont de l'essai de migration. Le coefficient $D_{e\ simpl}$ a été calculé à partir du flux de chlorures et de la relation 9.2. Les détails concernant cette série d'essais réalisée sur le mortier M2 et pour différents types de solution de base sont donnés au chapitre 9.

Tableau 15.1 - Coefficients de diffusion issus des deux méthodes de calcul

$[Cl^-]$ (mol/L)	I (A)	Solution de base	$D_{e\ Einstein}$ (m ² /s)	$D_{e\ simpl}$ (m ² /s)
0,248	0,050	NaOH et KOH	7,6E-12	7,1E-12
0,592	0,062	NaOH et KOH	4,8E-12	3,7E-12
0,917	0,046	NaOH et KOH	2,6E-12	2,3E-12
1,015	0,051	NaOH et KOH	2,7E-12	2,3E-12
0,305	0,088	NaOH	6,7E-12	3,5E-12
0,460	0,086	NaOH	8,2E-12	3,8E-12

Les résultats du tableau 15.1 montrent que les coefficients de diffusion calculés à l'aide de la relation 15.1 sont systématiquement plus grands que ceux calculés à partir de l'équation de Nernst-Planck simplifiée. Il faut toutefois noter qu'à l'exception des concentrations en chlorures de 0,592, 0,305 et de 0,460 mol/L, l'écart entre les coefficients de diffusion $D_{e\ Einstein}$ et $D_{e\ simpl}$ reste assez faible. On constate également que, quelque soit la façon dont le coefficient de diffusion a été calculé, il tend à diminuer lorsque la concentration en chlorures augmente. On observe aussi que les coefficients de diffusion semblent varier si l'on modifie la

solution de base; les résultats présentés aux dernières lignes du tableau 15.1 montrent, en effet, que les coefficients de diffusion peuvent varier du simple au triple selon la solution de base utilisée dans les essais.

La valeur du coefficient de diffusion calculé à l'aide de la relation de Nernst-Einstein peut toutefois être affectée par la précision du calcul du nombre de transport. En fait, la figure 9.4 montre que le nombre de transport peut varier considérablement en fonction de la concentration en chlorures de la solution amont dans le cas où la concentration en chlorures est inférieure à 0,5 mol/L. Le nombre de transport peut donc être erroné s'il est calculé à partir d'une estimation de la concentration en chlorures de la solution. Il est donc important de connaître la concentration précise en chlorures dans la solution amont. De plus, comme il a été discuté au chapitre 3, la valeur du nombre de transport peut être affectée par l'activité des solutions moyennement ou fortement concentrées (équations 3.75 et 3.76). On aura l'occasion de vérifier l'effet de l'activité de la solution sur le coefficient de diffusion dans les prochains paragraphes qui portent sur la résolution numérique du phénomène de transport ionique sous l'effet d'un champ électrique.

Malgré ces constatations, cette méthode présente un aspect pratique intéressant puisque la mesure de l'intensité du courant est une opération très simple comparativement aux mesures de la concentration en chlorures requises pour déterminer le flux de chlorures traversant l'éprouvette.

15.2.3 Interprétation des essais de migration à l'aide d'un modèle numérique

On propose maintenant de traiter les résultats des essais de migration à l'aide d'un modèle numérique qui permet de décrire, de façon plus complète, le transport des ions dans le béton. Le modèle choisi est basé sur une relation de Nernst-Planck étendue et sur l'équation de Poisson. Il a été conçu pour tenir compte du flux de tous les ions en solution et de l'effet de l'activité des solutions.

Description du modèle

Le modèle a été développé par SAMSON [SAMSON, (1999) et SAMSON et MARCHAND, (1999)] et il consiste à modéliser l'essai de migration. Plus spécifiquement, le modèle permet de résoudre, pour un système de 7 ions, la loi de Nernst-Planck étendue:

$$J = -D \left(\text{grad}(c_i) + c_i \text{grad}(\ln \gamma_i) + \frac{zF}{RT} c_i \text{grad}(\psi) \right) \quad (3.20)$$

où c_i est la concentration de l'espèce « i », γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce « i » et ψ est le potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette. Le modèle considère donc l'effet de la diffusion, de l'activité des solutions en plus du champ électrique induit dans le système.

Le principe du programme est de résoudre, par la méthode des éléments finis, un système d'équations établi à partir de la loi de la conservation de la masse pour chacune des principales espèces ioniques présentes dans le montage expérimental et à partir de l'équation de Poisson, équation permettant le couplage des différents flux ioniques. Le modèle permet également de connaître les coefficients de diffusion de tous les ions en solution, le ratio entre les différents coefficients étant toujours maintenu. Soulignons que les ratios entre les coefficients de diffusions en milieu poreux sont les mêmes que ceux en eau libre. La démarche est décrite en détail à la section 8.6 du chapitre 8.

Récemment, SAMSON et coll., (1999) ont proposé un terme d'activité basé sur la loi de Davies [ADAMSON, 1976], modifié pour tenir compte des plus fortes concentrations. L'équation est la suivante:

$$\ln(\gamma_i) = \frac{-Az_i\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} + \frac{(-4,5E-5I+0,2)Az_i^2I}{\sqrt{1000}} \quad (3.30)$$

où ils posent arbitrairement a égal à 3 Å pour les ions Na^+ et OH^- , a égal à 3,3 Å pour le K^+ et a égal à 1,8 Å pour les ions Cl^- . Les coefficients d'activité calculés à l'aide de ce terme d'activité basé sur la loi de Davies sont très proches de ceux calculés avec le modèle de Pitzer.

L'équation de Davies modifiée devient donc très utile par sa simplicité et sa facilité d'implantation dans un modèle numérique.

Ce programme présente un grand intérêt car il permet de coupler le flux de tous les ions qui se trouvent dans la solution interstitielle de l'éprouvette de béton et dans les solutions des compartiments de la cellule d'essai. De plus, il permet de prendre en compte l'effet de l'activité de la solution.

Description des simulations

Ce modèle numérique a été élaboré de façon à prendre en compte la composition des solutions adjacentes à l'éprouvette, la tension appliquée aux bornes de l'éprouvette, la composition de la solution interstitielle du matériau testé, l'épaisseur de l'éprouvette et le coefficient de diffusion du matériau. La résolution du système d'équations permet alors de déterminer le flux des principaux ions du système, soit les ions OH^- , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} et Cl^- , la densité de courant traversant le montage de migration et les profils de concentrations des principaux ions à travers l'éprouvette.

Dans le cas des essais de migration effectués dans le cadre de ce projet de recherche, le flux de chlorures à travers l'éprouvette et, dans certains cas, l'intensité du courant à travers le système ont été mesurés au cours des essais; le coefficient de diffusion des ions chlore du matériau a alors été déterminé par itération, en utilisant des coefficients de diffusion arbitraires jusqu'à ce que la valeur du flux de chlorures et l'intensité du courant correspondent aux valeurs expérimentales.

Le modèle numérique décrit ci-dessus a été utilisé pour interpréter les essais de migration effectués sur les mélanges de mortiers M1 et M2. Ces essais sont décrits en détail au chapitre 9. La composition et la concentration des ions de la solution interstitielle des mélanges de mortier M1 et M2 ont été estimées à l'aide du programme SIMUL [REARDON, 1992] qui consiste à simuler le système phase solide/solution interstitielle de la pâte de ciment à partir du degré d'hydratation du mélange et des notions de stabilité thermodynamique de chacune des phases de la pâte de ciment hydraté dans la solution interstitielle. Les simulations ont été

effectuées à partir de la composition chimique des ciments anhydres utilisés pour la fabrication des mélanges de mortier M1 et M2. Ces valeurs sont données au tableau 8.2 du chapitre 8. Les simulations ont également été faites pour des mélanges mûris 24 mois. Le degré d'hydratation de chacune des phases considérées lors des simulations est donné au tableau 15.2. Les résultats obtenus de ces simulations sont donnés au tableau 15.3.

Tableau 15.2 – Degré d'hydratation des phases constituant les mélanges M1 et M2 après 24 mois de mûrissement

Phases	Mortier M1 (%)	Mortier M2 (%)
C ₄ AF	95,2	95,1
C ₃ A	99,2	99,2
C ₂ S	91,3	91,3
C ₃ S	97,2	97,3

Tableau 15.3 – Composition de la solution interstitielle des mélanges M1 et M2 obtenue des simulations effectuées avec le programme SIMUL

Composition ionique	Mortier M1 (mmol/kg d'eau)	Mortier M2 (mmol/kg d'eau)
OH ⁻	549	657
Na ⁺	112	452
K ⁺	466	252
Ca ²⁺	1,04	0,95
SO ₄ ²⁻	15,64	24,6

Il faut toutefois souligner que, comme il a été mentionné plus tôt au chapitre 13, le programme SIMUL de REARDON tend à surestimer la quantité d'alcalins dans la solution interstitielle car ce modèle numérique ne tient pas compte des phénomènes d'adsorption ionique sur les hydrates de la pâte de ciment. Par ailleurs, ne connaissant pas l'effet de la composition de la solution interstitielle sur le transport des chlorures dans le béton, une autre composition de la solution interstitielle moins riche en alcalins a été testée. Une deuxième série de simulations a donc été réalisée sur le mortier M2 avec une composition de la solution interstitielle différente. La composition de la solution interstitielle choisie est basée sur des valeurs proposées par SCHMIDT et ROSTASY (1993), et est présentée au tableau 15.4.

Tableau 15.4 – Composition de la solution interstitielle du mélange M2
selon SCHMIDT et ROSTASY (1993)

Composition ionique	Mortier M2 (mmol/kg d'eau)
OH ⁻	110
Na ⁺	30
K ⁺	80
Ca ²⁺	0,4
SO ₄ ²⁻	0,4

Résultats des simulations et discussion

Le tableau 15.5 présente les résultats des simulations faites à partir des données obtenues des essais de migration effectués sur les mélanges de mortier M1 et M2 dans lesquels la solution de base des solutions amont et aval était constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L, où la composition de la solution interstitielle des mélanges a été déterminée par le programme SIMUL et où le potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette était de 7,2 V. Le tableau 15.6 montre les résultats des simulations effectuées avec les données recueillies des essais de migration réalisés sur le mélange de mortier M2 dans lesquels la solution de base était constituée de NaOH à 0,300 mol/L, la composition de la solution interstitielle déterminée par le programme SIMUL et le potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette était de 7,2 V.

Tableau 15.5 - Résultats des simulations effectuées avec les données des essais de migration sur les deux mélanges de mortier

M1 _ CPA CEM I 52,5 HTS		M2 _ CPA CEM I 52,5	
c _i (mol/L)	D _e (E-12 m ² /s)	c _i (mol/L)	D _e (E-12 m ² /s)
0,155	8,3	0,025	7,5
0,282	8,6	0,140	8,3
0,564	7,8	0,248	8,9
0,677	8,3	0,592	9,6
0,846	8,5	0,917	7,7
		1,015	7,8

Tableau 15.6 – Résultats des simulations effectuées avec les données des essais de migration sur le mortier M2 avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

c_1 (mol/L)	D_e (E-12 m ² /s)
0,305	8,5
0,460	8,2

Les résultats des simulations donnés dans les tableaux 15.5 et 15.6 montrent que les coefficients de diffusion sont plus grands que ceux calculés à partir des relations 9.2 et 15.1. Cependant, les flux de chlorures et les valeurs de courant résultant des simulations correspondent très bien aux flux de chlorures et aux valeurs moyennes de courant mesurées durant l'essai.

Il est aussi intéressant de constater que le coefficient de diffusion ne varie pas en fonction de la concentration en chlorures de la solution amont. On remarque également que les coefficients de diffusion calculés à partir d'un essai de migration mené avec une solution de NaOH à 0,300 mol/L correspondent bien aux valeurs de diffusivité calculées à partir d'un essai de migration mené avec une solution de base constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L. Ces derniers résultats tendent à démontrer que la concentration en chlorures et le type de solution utilisée dans l'essai ont un effet direct sur l'activité ionique et sur le couplage des flux ioniques dans le système de migration.

Les résultats présentés au tableau 15.7 démontrent aussi clairement l'effet de la composition de la solution interstitielle sur le transport des chlorures. En effet, on observe que plus la solution interstitielle est riche en alcalins, plus le coefficient de diffusion est faible (voir tableau 15.3 et 15.4).

Tableau 15.7 – Comparaison des coefficients de diffusion pour deux solutions interstitielles différentes, pour le mélange de mortier M2 _ CPA CEM I 52,5

c_1 (mol/L)	D_e sol. inters. SIMUL (E-12 m ² /s)	D_e sol. inters. Schmidt et Rostasy (E-12 m ² /s)
0,025	7,5	14,8
0,140	8,3	15,3
0,248	8,9	15,8
0,592	9,6	16,2
0,917	7,7	14,9
1,015	7,8	14,9

On a également repris les essais de migration effectués avec différentes valeurs de potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette afin d'évaluer l'effet du champ électrique sur le transport des chlorures lorsque celui-ci est décrit par la relation de Nernst-Planck étendue. Ces essais avaient été effectués sur le mélange de mortier M1 pour des concentrations en chlorures comprises entre 0,600 et 0,785 mol/L. La solution de base de tous les essais était constituée de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L. Le potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette était compris entre 2 et 30 V. Les résultats des simulations pour les différentes valeurs de potentiel sont montrés au tableau 15.8.

Tableau 15.8 - Résultats des simulations pour différentes valeurs de potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette

$\Delta\psi/L$ (volt/cm)	D_e (E-12 m ² /s)
1,33	7,0
1,33	8,1
2,40	8,3
3,33	8,4
3,33	8,2
4,80	8,5
13,33	11,0
13,33	10,4
20,00	12,5
20,00	12,6

Les résultats présentés au tableau 15.8 montrent que malgré la prise en compte de l'activité des solutions et du flux de chaque espèce en solution, le coefficient de diffusion varie significativement en fonction du potentiel appliqué pour des valeurs de champ électrique supérieures à 13,33 V/cm, soit pour une différence de potentiel appliquée aux bornes de l'éprouvette supérieure à 20 V. Ces résultats tendent à démontrer qu'au dessus d'une certaine tension il existe d'autres phénomènes pouvant affecter le transport des chlorures. Comme le rapporte ANDRADE (1993), et comme il a déjà été mentionné au chapitre 9, le transport des chlorures peut effectivement être affecté par une augmentation de la température des solutions si le potentiel appliqué aux bornes de la cellule est trop élevé. On ne connaît cependant pas les conséquences exactes de l'augmentation de la température du système mais on sait qu'il est important de considérer cet aspect de l'essai et de limiter la tension aux bornes du béton à des valeurs inférieures à 20 V.

Par ailleurs, comme le modèle numérique développé par SAMSON [SAMSON, 1999, SAMSON et MARCHAND 1999] peut résoudre le système d'équations avec ou sans le terme d'activité des solutions, les simulations ont également permis de constater que la prise en compte de l'activité des solutions n'avait qu'un faible effet sur la valeur du coefficient de diffusion pour toutes les concentrations en chlorures étudiées. L'écart observé entre les deux valeurs de coefficient de diffusion était d'environ 2 à 3 %.

Les simulations numériques ont également permis de constater que le coefficient de diffusion était très sensible à la composition et à la concentration des ions de la solution interstitielle. On a effectivement observé des valeurs de coefficients de diffusion passant du simple au double pour des conditions d'essai semblables mais pour des compositions de la solution interstitielle différentes. Il est donc important de bien connaître les caractéristiques de la solution interstitielle qui peuvent être estimées à l'aide de programmes numériques semblables à celui de REARDON (1992) ou encore obtenues par une analyse chimique de la solution interstitielle recueillie par l'essai d'extraction.

15.3 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre ont démontré qu'il existait différentes façons d'interpréter les données recueillies au cours d'un essai de migration. Ils ont également démontré l'importance de décrire correctement le transport des chlorures à l'intérieur d'une matrice cimentaire. Les simulations numériques basées sur un modèle plus complet du transport des chlorures sous l'effet d'un champ électrique ont effectivement permis de constater que la concentration en chlorures dans la solution amont et la composition des solutions de base n'avaient pas d'effet significatif sur la diffusivité du matériau si l'on interprète correctement l'essai.

Les simulations ont aussi permis de constater que d'autres phénomènes pouvant affecter le transport des chlorures à travers le matériau pouvaient être générés lorsque le potentiel appliqué était au dessus de 20V. Elles ont aussi démontré l'importance de bien estimer la composition de la solution interstitielle lors des simulations.

Enfin, les simulations numériques ont permis de mettre en évidence la relation existant entre le flux d'ions chlore traversant l'éprouvette et le courant enregistré au cours de l'essai. Cette constatation a, par conséquent, permis de confirmer la possibilité de calculer la diffusivité à partir de valeurs de courant mesurées au cours de l'essai de migration, une méthode très intéressante du point de vue pratique car elle ne requiert que les mesures de courant.

Ce modèle paraît des plus intéressants car en plus de prendre en compte l'effet de la diffusion, de l'activité des solutions et de permettre le couplage des flux ioniques, il permet de calculer les coefficients de diffusion de tous les ions en solution à partir d'un seul essai de migration. Il ne se limite donc pas à l'ion chlore seul. LEMAIRE, (1999) a vérifié cette considération avec des solutions de sulfates et de chlorures à différentes concentrations.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de recherche avait comme objectif principal de fournir les informations nécessaires à la mise au point d'un essai de migration pouvant mesurer, de façon précise, la diffusivité du béton, caractéristique essentielle à la prédiction de la pénétration des chlorures dans ce matériau.

Le programme de la recherche a été divisé en deux parties bien distinctes; la première consistait à étudier le transport des chlorures dans les essais de migration et de diffusion en régime stationnaire pour identifier les paramètres pouvant affecter la vitesse de pénétration des chlorures dans les matrices cimentaires. Cette étude visait également l'évaluation de l'état de la microstructure de pâtes de ciment ayant subi des essais de diffusion et de migration. La deuxième partie a porté sur la quantification des interactions entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté, phénomène ayant un effet direct sur la vitesse de pénétration des chlorures, et, par conséquent, sur la prédiction de la durée de vie utile du matériau.

Les résultats de la première partie du programme de recherche ont d'abord démontré l'avantage de conserver les conditions aux limites constantes au cours de l'essai de migration. Les résultats de cette campagne ont également démontré que la composition et la concentration en chlorures des solutions des montages de diffusion et de migration pouvaient affecter la valeur du coefficient de diffusion si l'équation de transport utilisée pour calculer la diffusivité était basée sur une relation de Nernst-Planck simplifiée. L'analyse des solutions amont et aval des montages de diffusion et de migration ont permis de constater que non seulement les chlorures, mais tous les ions présents dans les solutions du montage pouvaient se déplacer sous l'effet des potentiels chimique et électrique, et pouvaient, par conséquent, affecter la vitesse de pénétration des chlorures dans le béton.

Ces résultats ont signalé l'intérêt de prendre en compte l'effet des autres espèces ioniques présentes dans le système et l'importance de décrire correctement les équations de transport pour calculer le coefficient de diffusion. Des simulations numériques basées sur une relation de Nernst-Planck étendue ont d'ailleurs permis de confirmer le couplage des flux des principales espèces ioniques présentes dans le montage de migration et de constater que si l'on interprète correctement les résultats d'essais de migration, les coefficients de diffusion ne varient pas en fonction de la concentration et de la composition des solutions. L'utilisation du modèle numérique a aussi démontré qu'il était important de bien connaître la composition de la solution interstitielle car cette caractéristique affecte considérablement la migration des ions chlore dans le béton.

Des essais sur différents mélanges de pâte de ciment ont aussi permis de constater que le type de liant ainsi que le rapport eau/liant affectaient la diffusivité du matériau, qu'elle soit mesurée à l'aide de l'essai de diffusion ou de migration. Une étude plus spécifique, portant sur l'état de la structure interne de mélanges de pâte de ciment après les essais de diffusion et de migration, a permis d'établir que ni le champ électrique, pour un potentiel appliqué aux bornes de l'éprouvette de 10 volts, ni la diffusion pure des chlorures, pour des concentrations en chlorures inférieures à 1,400 mol/L, n'affectaient, de façon significative, la microstructure des matériaux si les conditions aux limites restaient constantes au cours des essais.

En effet, les résultats d'analyses thermogravimétriques n'ont démontré que de faibles variations de la quantité totale d'hydrates et de la quantité de portlandite dans les pâtes de ciment après les essais de diffusion et de migration. Par ailleurs, les essais de porosimétrie au mercure ont permis de constater que l'augmentation de la porosité observée sur certains mélanges de pâte de ciment ne se situait qu'au niveau des pores les plus fins, que l'éprouvette ait été testée en diffusion ou en migration. Les observations au microscope électronique à balayage ont permis, pour leur part, de constater que les modifications de la structure interne des pâtes de ciment testées en diffusion et en migration se concentraient presque exclusivement aux surfaces aval et amont de l'éprouvette. D'autre part, les analyses par DRX ont non seulement permis de confirmer les analyses thermogravimétriques mais ont également

permis de détecter la présence de nouveaux produits à base de chlorures. Ces analyses n'ont toutefois pas permis de quantifier ces nouveaux produits.

Enfin, les résultats de cette première partie du programme de recherche ont permis d'établir une procédure expérimentale stricte pour la réalisation des essais de migration. La méthode recommandée ainsi que le matériel requis pour effectuer les essais de migration sont donnés à l'annexe H.

Dans un autre ordre d'idées, l'étude sur la quantification des interactions entre les chlorures et la pâte de ciment hydraté a permis d'identifier les facteurs pouvant affecter la capacité de fixation des chlorures, comme la composition de la solution de base, le type d'échantillonnage réalisé sur le matériau à l'étude, la teneur totale en aluminates du ciment, l'âge du matériau ou la méthode utilisée pour mesurer les chlorures totaux et libres. Cette étude a aussi révélé la complexité des phénomènes d'interaction et que davantage d'efforts de recherche étaient nécessaires à la meilleure compréhension de ces mécanismes.

La quantification des interactions réalisée à l'aide de l'essai d'immersion a également permis de constater que ce type d'essai avait tendance à accélérer la décalcification du matériau et la formation d'ettringite. La réduction du matériau en particules de diamètre inférieur à 2 mm semble être à l'origine de cette observation.

À l'issue de ces résultats, une nouvelle technique de quantification des interactions sur matériaux massifs a été présentée. Cette technique qui consiste à utiliser des éprouvettes ayant subi un essai de migration a démontré que les interactions mesurées après cet essai correspondaient bien aux chlorures liés au cours d'un essai de diffusion sur le même type d'éprouvette. Cette technique ouvre de nouveaux horizons pour l'étude des interactions. De plus, cette méthode est simple, rapide, et permet de déterminer la diffusivité du matériau, en plus de sa capacité de fixation.

Ce projet de recherche a aussi démontré la possibilité d'utiliser les valeurs de courant pour déterminer la diffusivité du matériau. Cet aspect pratique présente d'ailleurs beaucoup d'avantages car il permet de simplifier l'essai et, dans certains cas, d'en diminuer la durée. Cependant, bien que très intéressante, cette technique requiert encore des ajustements avant d'être validée; entre autres, de développer une technique permettant de mesurer de façon précise le courant à travers la cellule et d'expliquer les variations de courant observées au cours de l'essai de migration. Enfin, cette technique semble très prometteuse pour caractériser la diffusivité des chlorures dans le béton.

Pour terminer, il paraît important de souligner que les techniques accélérées développées pour caractériser la diffusivité des chlorures dans les matériaux cimentaires ont l'avantage d'être applicables à d'autres études comme, par exemple, celle des ions césium qui présente un grave problème dans le stockage des déchets radioactifs dans les conteneurs de béton, ou encore dans le cas de la décalcification des bétons exposés à des environnements agressifs [GÉRARD, 1996, LE MARÉCHAL et coll. 1998]. On rapporte aussi l'utilisation d'essais accélérés pour étudier le transport des sulfates dans les matrices cimentaires [MALTAIS, 1999].

L'utilisation de techniques accélérées pour caractériser les matériaux cimentaires exposés à divers environnements agressifs connaîtra sans aucun doute beaucoup d'expansion devant la croissance des problèmes de dégradation prématurée due, entre autres, à l'augmentation des constructions en béton armé dans les environnements agressifs ou encore à l'augmentation de l'utilisation de l'énergie nucléaire.

RÉFÉRENCES

AASHTO Designation T277-831, (1983), « Standard method of test for rapid determination of the chloride permeability of concrete », American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington D.C.

ADAMSON, A.W., (1976), *Physical Chemistry of Surfaces*, 3rd Ed., New York, 698 p.

AFREM, (1997), « Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité », *Compte-rendu des journées techniques, AFPC-AFREM, Durabilité des bétons*, 283 p.

AL-HUSSAINI, M.J., SANGHA, C.M., PLUNKETT, B.A., WALDEN, P.J., (1990), « The effect of chloride ion source on the free chloride ion percentages in OPC mortars », *Cement and Concrete Research*, Vol. 20, No 5, p. 739-745.

ALONSO, C., ANDRADE, C., (1988), « Corrosion of steel reinforcement in carbonated mortar containing chlorides », *Advances in Cement Research*, Vol. 1, No 3, p. 155-163.

AMIRI, O., SEGNEURIN, A., LOCHE, J.-M., AMMAR, B., (1996), « Dégradation des matériaux par diffusion ionique – Modélisation des phénomènes de transfert », 14^{ième} Rencontre Universitaire de génie civil, Clermont-Ferrand, France, 9-10 mai, COS'96 Comportement des ouvrages en service.

ANDRADE, C., (1993), « Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements », *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, No 3, p.724-742.

ANDRADE, C., SANJUAN, M.A., (1994), « Experimental procedure for calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from migration tests », *Advances in Cement Research*, Vol. 6, No 23, July, p.127-134.

ANDRADE, C., WHITING, D., (1995), « Comparison of AASHTO T-277 (electrical) and AASHTO T-259 (90d pounding) results », *Colloque la RILEM*, Octobre 1995, St-Rémy-Les-Chevreuses, France.

ANDRADE, C., SANJUAN, M.A., RECUERO, A., RIO, O., (1994), "Calculation of chloride diffusivity in concrete from migration experiments, in non steady state conditions", *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, No 7, p.1214-1228.

ANDRADE, C., CASTELLOTE, M., CERVIGON, D., ALONSON, C., (1995), « Fundamentals of migration experiments », *Proceedings of the International RILEM Workshop on chloride penetration into concrete*, Octobre 1995, St-Rémy-Les-Chevreuses, France.

ARSENAULT, J., OLLIVIER, J.-P., BIGAS, J.-P., (1995), « Determination of chloride diffusion coefficient using two different steady-state methods : influence of concentration gradient », Proceedings of the International RILEM Workshop on chloride penetration into concrete, Octobre 1995, St-Rémy-Les-Chevreuses, France.

ARUP, H., (1993), « The study of transport mechanisms using migration experiments. Some caveats and ideas for future research », Chloride penetration into concrete structures. Nordic miniseminar, p. 36-42, January 1993, Göteborg, Sweden.

ARYA, C., Xu, Y., (1995), « Effect of cement type on chloride binding and corrosion steel in concrete », Cement and Concrete Research, Vol. 25, No 4, p. 893-902.

ARYA, C., BUENFELD, N.R., NEWMAN, J.B., (1990), « Factors influencing chloride-binding in concrete », Cement and Concrete Research, Vol. 20, No 2, p. 291-300.

ASTM C 1202-91, (1991), Standard test method for electrical indication of concrete's ability to resist chloride ion penetration, American Society for Testing and Materials.

ATKINSON, A., NICKERSON, A.K., (1984), « The diffusion of ions through water-saturated cement », Journal of Materials Science, Vol.19, p. 3068-3078.

BARON, J., OLLIVIER, J.-P., (1992), La durabilité des bétons, Presses des Ponts et Chaussées, Paris, 453 p.

BEAUDOIN, J.J, RAMACHANDRAN, V.S. et FELDMAN, R.F., (1990), « Interaction of chloride and C-S-H », Cement and Concrete Research, Vol. 20, No 6, p.875-883.

BENSTED, J., (1991), « The hydration of Portland Cement », World Cement, August, p.27-32.

BÉRUBÉ, M.-A., CARLES-GIBERGUES, A., (1992), « La durabilité des bétons face à l'alcalis réactions », La durabilité des bétons, Presses des Ponts et Chaussée, 28 rue des Saints-Pères, 75007, Paris, p.285-350.

BIGAS, J.P., (1994), « La diffusion des ions chlore dans les mortiers », Thèse de Doctorat INSA- génie civil, INSA de Toulouse, 203 p.

BLUNK, G., GUNKEL, P., SMOLCZYK, H.-G., (1986), « The distribution of chloride between the hardening cement paste and pore solution », 8th International Congress on the Chemistry of Cement, theme 4, p.85-90.

BOCKRIS, J.O.M., and REDDY, A.K.N., (1977), Modern Electrochemistry, 3rd Edition, Plenum Press, New York, 622 p.

BUENFELD, N.R., NEWMAN, J.B., (1987), « Examination of three methods for studying ion diffusion in cement pastes, mortars and concretes », Materials and Structures, Vol. 20, p. 3-10.

- BUENFELD, N.R., ZHANG, J.Z., (1995), « Development of the accelerated chloride ion diffusion (ACID) test », *Special publication*.
- BYFORS, K., (1986), « Chloride binding in cement paste », *Nordic Concrete Research*, Vol. 5, p.27-38.
- BYFORS, K., (1990), « Chloride-initiated reinforcement corrosion – chloride binding », *Swedish Cement and Concrete Research Institute 100 44 STOCKHOLM, CBI Report 1 :90*. 122 p.
- CATINAUD, S., (1999), « Durabilité des matrices cimentaires avec ou sans filler calcaire en présence de solutions salines », thèse de doctorat de génie civil, Université Laval, Québec, Canada, en préparation.
- CHATTERJI, S., (1978), « Mechanism of CaCl_2 attack on Portland cement concrete », *Cement and Concrete Research*, Vol. 8, p.461-468.
- CHATTERJI, S., (1994a), « Transportation of ions through cement based materials. Part I fundamental equation and basic measurement techniques », *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, No 5, p.907-912.
- CHATTERJI, S., (1994b), « Transportation of ions through cement based materials. Part II - adaptation of the fundamental equations and relevant comments », *Cement and Concrete Research*, Vol.24, No 6, p.1010-1014.
- CHATTERJI, S., (1994c), « Transportation of ions through cement based materials. Part 3: Experimental evidence for the basic equations and some important deduction », *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, No 7, p. 1229-1236.
- CHATTERJI, S., (1995a), « On the non-applicability of unmodified Fick's law to ion transport through cement based materials », *International RILEM Workshop on chloride penetration into concrete, St-Rémy-Les-Chevreuses, october 15-18, France*.
- CHATTERJI, S., (1995b), « On the applicability of Fick's second laws to chloride ion migration through Portland cement concrete », *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No 2, p. 299-303.
- CHATTERJI, S., (1998), « Colloid electrochemistry of saturated cement paste and some properties of cement based materials », *Advanced Cement Based Material*, Vol. 7, p.102-108.
- CHATTERJI, S., KAWAMURA, M., (1992), « Electrical double layer, ion transport and reactions in hardened cement paste », *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, No 5, p.774-782.
- COLLEPARDI, M., (1995), « Quick method to determine free and bound chloride in concrete », *Proceedings of the RILEM International Workshop on chloride penetration into concrete, Oct. 15-18, 1995, St-Rémy-lès-Chevreuse, France*.

DAMIDOT, D., GLASSER, F.P., (1997), « Thermodynamic investigation of the CaO – Al₂O₃ – CaSO₄ – CaCl₂ – H₂O system at 25°C and the influence of Na₂O », Performance and Durability of Cementitious Materials, Vol. 4, 10th ICCI, Göteborg.

DAMIDOT, D., BIRNIN-YAURI, U.A., GLASSER, F.P., (1994), « Thermodynamic investigation of the CaO – Al₂O₃ – CaCl₂ – H₂O system at 25°C and the influence of Na₂O », Il Cemento 4.

DEGHANIAN, C., LOCKE, C.E., (1981), « Effect of chloride ion type on corrosion of steel in concrete », 8th International Congress on Metallic Corrosion/7th Congress of European Federation of Corrosion. Mainz, Federal Republic of Germany: Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V.

DELAGRAVE, A., (1996), « Étude des mécanismes de pénétration des ions chlore et de dégradation des matériaux à matrice cimentaire en présence de solutions salines », thèse de doctorat, Université Laval, Québec, Canada.

DELAGRAVE, A., MARCHAND, J., SAMSON, E., PIGEON, M., OLLIVIER, J.-P., (1997a), « Diffusion of chloride ions in high-performance mortars », ACI SP-167, p. 457-486.

DELAGRAVE, A., MARCHAND, J., OLLIVIER, J.P., JULIEN, S., HAZRATI, K., (1997b), « Chloride binding capacity of hydrated cement paste systems », Advanced Cement-Based Materials, Vol. 6, No 1, p. 28-37.

DHIR, R.K., JONES, M.R., AHMED, H.E.H., SENEVIRATNE, A.M.G., (1990), « Rapid estimation of chloride diffusion coefficient in concrete », Magazine of Concrete Research, 1990, Vol. 42, No 152, p. 177-185.

DHIR, R.K., JONES, M.R., AHMED, H.E.H., SENEVIRATNE, A.M.G., (1991), « Rapid estimation of chloride diffusion coefficient in concrete », Magazine of Concrete Research, Vol. 155, p. 135-139.

DHIR, R.K., JONES, M.R., AHMED, H.E.H., SENEVIRATNE, A.M.G., (1994), « Rapid estimation of chloride diffusion coefficient in concrete », Magazine of Concrete Research, Vol. 152, Sept, p. 177-185.

DIAMOND, S. (1976), « Cement paste microstructure: An overview at several levels », Conference on Hydraulic Cement paste – Their structure and properties, Sheffield, Angleterre, British Cement and Concrete Association, p.2-30.

DIAMOND, S., (1983), « Effect of silica fume on pore solution chemistry of cement pastes », Journal of American Ceramic Society, Vol. 66, No 5, C82-C84.

DIAMOND, S., (1986), « Chloride concentrations in concrete pore solutions resulting from calcium and sodium chloride admixtures », Cement, Concrete and Aggregates, Vol. 8, No 2, pp.97-102.

DRON, R., (1973), « Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline », Rapport de recherche LCPC No 38, septembre 1974, thèse de docteur ingénieur, Paris, novembre 1973.

DUNKER, K.F., RABBAT, B.G., (1993), « Why America's bridges are crumbling », Scientific American, Vol. 268, No 3, p. 66-72.

DUVAL, R., (1992), « La durabilité des armatures et du béton d'enrobage », La durabilité des bétons, Presses des Ponts et Chaussées, Paris, p.173-226.

EL-BELBOL, S.M., BUENFELD, N.R., (1989), « Accelerated chloride ion diffusion tests », in Pore Structure and Permeability of Cementitious Materials, Edited by L.R. Roberts and J.P. Skalny, Materials Research Symposium Proceedings, Vol. 137, p. 203-208.

EL-BELBOL, S.M., (1990), « Acceleration of chloride ion diffusion in concrete », PhD. Thesis, Dept. of Civil Engineering, Imperial College, London, Nov. 1990.

ENEVOLDSEN, J.N., HANSSON, C.M., HOPE, B.B., (1994), « Binding of chloride in mortar containing admixed or penetrated chloride », Cement and Concrete Research, Vol.24, No 8 p.1525-1533.

FAUCON, P., DELAGRAVE, A., (1999), Communication privée.

FELDMAN, R.F., (1981), « Pore structure formation during hydration of fly ash and slag cement blend », Proceedings on effects of fly ash incorporation in cement and concrete, S. Diamond, Ed., Materials Research Society, p. 124-133.

FELDMAN, R.F., SEREDA, P.J., (1968), « A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties », Materials and Structures/Matériaux et Constructions, Vol. 1, No 6, p. 509-520.

FRANCY, O., (1998), « Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau », Thèse de Doctorat de l'université Paul Sabatier- génie civil, Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions, INSA de Toulouse, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 171 p.

GARBOCZI, E.J., (1990), « Permeability, diffusivity and microstructural parameters: a critical review », Cement and Concrete Research, Vol. 20, No 4, p.591-601.

GARBOCZI, E.J., BENTZ, D.P., (1992), « Computer simulation of the diffusivity of cement based materials », Journal Materials Science, Vol. 27, p.2083-2092.

GARTNER, E.M., KOYOTA, H, SCHEINER, P., (1994), Cement Technology, Gartner, E.M., Uchikawa, H. Eds., The American Ceramic Society: Westerville, OH, p.131-145.

GÉGOUT, P., REVERTÉGAT, É., MOINE, G., (1992), « Action of chloride ions on hydrated cement pastes : influence of the cement type and long time effect of the concentration of chlorides », *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, p. 451-457.

GÉRARD, B., (1996), « Viellissement des structures de confinement en béton pour l'entreposage des déchets radioactifs », thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Génie, Université Laval (Canada)/École Normale Supérieure de Cachan (France).

GLASS, G.K., BUENFELD, N.R., (1995), « Chloride threshold levels for corrosion induced deterioration of steel in concrete », Colloque la RILEM, Octobre 1995, St-Rémy-Les-Chevreuses, France.

GONI, S., ANDRADE, C., (1990), « Synthetic concrete pore solution chemistry and rebar corrosion rate in the presence of chlorides », *Cement and Concrete Research*, Vol.20, p.525-539.

GOTO, S., ROY, D.M., (1981), « Diffusion of ions through hardened cement pastes », *Cement and Concrete Research*, Vol. 11, p. 751-757.

HANSSON, C.M., FROLUND, TH., MARKUSSEN, J.B., (1985), « The effect of chloride cation type on the corrosion of steel in concrete by chloride salts », *Cement and Concrete Research*, Vol 15, p.65-73.

HAUCK, C., (1993), « The effect of curing temperature and silica fume on chloride migration and pore structure of the high strength concrete », PhD thesis, dept of Structural Technology, NTH, Trondheim, Norway.

HAUSMANN, D.A., (1967), « Steel corrosion in concrete », *Materials protection*, Vol. 4, No 11, p.19-22.

HIEMENZ, P.C., (1986), *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 2nd Ed., New York.

HORNAIN, H., (1993), « Application de la microscopie aux recherches sur le ciment et le béton », cours de DEA MAISE à l'ENS de Cachan, France.

HOUDUSSE, O., (1998), « Migration des ions sous champ électrique », Thèse de maîtrise en génie civil. Université Laval, Québec, Canada.

JENSEN, H.-U., PRATT, P.L., (1989), « The binding of chloride ions by pozzolanic product in fly ash cement blends », *Advances in Cement Research* , Vol. 2, No 7, July, p. 121-129.

JUSTNES, H., (1997), « A review of chloride binding in cementitious systems », à paraître dans *Matériaux et Constructions*.

KOSMATKA, S.H., PANARESE W.C., ALLEN, G.E., CUMMING, S., (1991), « Dosage et contrôle des mélanges de béton », *Association Canadienne du Ciment Portland*. 213 p.

- LAMBERT, P., PAGE, C.L., SHORT, N.R., (1985), « Pore solution chemistry of the hydrated system tricalcium/sodium chloride/water » *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, p. 675.
- LEMAIRE, G., (1999), « Étude des mécanismes de migration des ions dans les matrices cimentaires », Mémoire de maîtrise en préparation à l'Université Laval, Québec Canada.
- LE MARÉCHAL, J., GÉRARD, B., MARCHAND, J., DIDRY, O., GAGNON, J.-P., (1998), « A new accelerated leaching experiment – LIFT procedure », *ACI Special Publication SP-179*, p. 951-980.
- LONGUET, P., BURGLEN L., ET ZELWER A., (1973), « La phase liquide du ciment hydraté », *Revue Matériaux et Constructions*, 676, p. 35-41.
- MALHOTRA, V.M., (1987), « Propriétés du béton frais et du béton durci renfermant du laitier de haut fourneau granulé et broyé », *Matériaux complémentaires en cimentation pour le béton*, CANMET, V.M. Malhotra, ed., p. 328-371.
- MALTAIS, Y., (1999), « Propriétés de transport dans les matériaux partiellement saturés », thèse de doctorat de génie civil, Université Laval, Québec, Canada, en préparation.
- MANGAT, P.S., MOLLOY, B.T., (1994), « Prediction of long term chloride concentration in concrete », *Materials and Structures*, Vol. 27, p.338-346.
- MARCHAND, J., (1997), Note de cours sur la durabilité des bétons. Université Laval.
- MARCHAND, J., GÉRARD, B., DELAGRAVE, A., (1996), « Ion transport mechanisms in cement-based materials », Report GCS-95-07, Accepted for publication in *Materials Science of Concrete V*, Edited by J.P. Skalny, American Ceramic Society.
- MASSAT, M., (1991), « Caractérisation de la microfissuration de la perméabilité et de la diffusion d'un béton: application au stockage des déchets radioactifs », Thèse de doctorat INSA de Toulouse, France.
- Mc GRATH, P.F., HOOTON R.D., (1996), « Influence of Voltage on chloride diffusion coefficients from chloride migration tests », *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No 8, p. 1239-1244.
- MEHTA P.K., (1986), « Concrete : structure, properties and materials », Prentice-Hall, Ed., p.105-169.
- MEHTA, P.K., MANMOHAN, D., (1980), « Pore size distribution and permeability of hardened cement pastes », Septième congrès international sur la chimie des ciments. Paris, France, Vol. 3, thème VII, p.VII/1-VII/5.
- MIDGLEY, H.G., ILLSTON, J.M., (1983), « The Penetration of Chlorides into Hardened Cement Pastes », *Cement and Concrete Research*, Vol. 14, No 4, p. 546-558.

MISRA, S., YAMAMOTO, A., TSUTSUMI, T., MOTOHASHI, K., (1994), « Application of rapid chloride permeability test to quality control concrete », Third CANMET International Conference on Durability of Concrete, Nice, France, p. 487-502.

MONOSI, S., ALVERA, I., COLLEPARDI, M., (1989), « Chemical attack of calcium chloride on the Portland cement paste », *IL Cemento*, 86 [2], p. 97-104.

NAGATAKI, S., OTSUKI, N., WEE, T.K.H., NAKASHITA, K., (1993), « Condensation of chloride in hardened cement matrix materials and on embedded steel bars », *ACI Materials Journal*, Vol. 90, No 4, p. 323-332.

NAGESH, M., BISHWAJIT BHATTACHARJEE, (1998), « Modelling of chloride diffusion in concrete and determination of diffusion coefficients », *ACI Materials Journal*, Vol. 5, No 2, March-April 1998.

NEWMAN, J.S., (1991), *Electrochemical Systems*, 2nd Ed. New Jersey, 560 p.

NILSSON, L.O., MASSAT, M., TANG, L., (1994), « The effect of non-linear chloride binding on the prediction of the chloride penetration into concrete structures », Third CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Edited by V.M. Malhotra, ACI Special Publication SP-145, p. 469-487.

NILSSON, L.O., POULSEN, E., SANDBERG, P., SORENSEN, H.E., KLINGHOFFER, O., (1996), « HETEK - Chloride penetration into concrete », Report No 53, The Road Directorate, Copenhagen, Denmark, 151 p.

Nordtest, (1989), « Concrete repairing materials and protective coating: diffusion cell method, chloride permeability », Nordtest NT Build 355, Esbo, Finland.

Nordtest, (1995), « Concrete, hardened : Chloride penetration », Nordtest NT Build 443, Helsingfors, Finland.

PAGE, C.L., VENNESLAND, O., (1983), « Pore solution composition and chloride binding capacity of silica fume cement paste », *Materials and Structures/Matériaux et Constructions*, Vol. 16, No 91, p. 19-25.

PAGE, C.L., SHORT, N.R., TARRAS, A.E., (1981), « Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes », *Cement and Concrete Research*, Vol. 11, No 3, p. 395-406.

PEARSON, D., ALLEN, A., WINDSOR, C.G., ALFORD, N., DOUBLE, D.D., (1983), « An investigation of the nature of the porosity in hardened cement paste using small angle neutron scattering », *Journal of Materials Science*, Vol. 18, p. 430-438.

PITZER, K.S., (1973), « Thermodynamics of electrolytes – Part 1: Theoretical basis and general equations », *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 77, p. 268-277.

- PITZER, K.S., (1979), « Theory: Ion interaction approach », Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Vol. 1, Edited by R.M. Pytkowic, CRC Press In., p. 157-208.
- POULSEN, E., (1993), « On a model of chloride ingress into concrete having time-dependent diffusion coefficient », Nordic Miniseminar on chloride penetration into concrete structures, Publication P-93 : 1, ed. by Lars-Olof Nilsson, Goteborg, p. 298-309.
- POWERS, T.C., BROWNYARD, T.L., (1946), « Studies of the physical properties of hardened Portland cement Paste - Part 3 : Theoretical interpretation of adsorption data », Journal of the American Concrete Institute, Vol. 18, No 4, p. 469-504.
- POWERS, T.C., COPELAND, L.E., MANN, H.M., (1959), « Capillary continuity or discontinuity in cement pastes », Journal Portland Cement Association Research and Development Laboratories, Vol. 1, No 2, p. 38-48.
- PRINCE, W., TRUC, O., OLLIVIER, J.-P., (1998), « Aspects électrochimiques de l'essai accéléré de perméabilité aux ions chlore », à paraître dans Matériaux et Structures.
- RAHARINAIVO, A., GENIN, J.M., (1986), « Sur la corrosion des armatures du béton en présence de chlorures », Bulletin de liaison, Laboratoire des Ponts et Chaussées, 144, p. 59-64.
- RAMACHANDRAN, V.S., (1971), « Possible states of chloride in the hydratation of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride », Materials and Structures, Vol. 4, No 19, p. 3-12.
- RAMACHANDRAN, V.S., SEELEY, R.C., POLOMARK, G.M., (1984), « Free and comined chloride in hydrating cement and cement compounds », Materials and Structures, Vol. 19, p. 285-289.
- RASHEEDUZZAFAR, EHTESHAM HUSSAIN, S., AL-SAADOUN, S.S., (1991), « Effect of cement composition on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete », Cement and Concrete Research, Vol. 21, No 5, p. 777-794.
- RASHEEDUZZAFAR, EHTESHAM HUSSAIN, S., AL-SAADOUN, S.S., (1992), « Effect of tricalcium aluminate content of cement on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete », ACI Materials Journal, Vol. 89, No 1, p. 3-12.
- REARDON, E.J., (1992), « Problems and approches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems », Waste managment, Vol.12, p.221-239.
- REARDON, E.J., (1994), « Activity coefficients of dissolved constituents », Aqueous Geochemistry, Lecture Notes-EAR 621, Department of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Canada, p. 31-94.
- REGOURD, M., (1981), « Chemical durability of concrete », Contemporary European Concrete Research Stockholm, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Ed. Stockholm, p. 121-142.

REGOURD, M., (1986), « Microstructure of cement blends including fly ash, silica fume, slag and fillers », Rapport CERILH.

REGOURD, M., HORNAIN, H., MORTUREUX, B., (1980), « Microstructure of concrete in aggressive environments durability of building materials and components », ASTM STP 691, P.J. Sereda and G.G. Litvan, Eds., American Society for Testing and Materials, p. 253-268.

ROBINSON, R.A., STOKES, R.H., (1960), The measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes, *Electrolyte Solutions*, 2nd Ed., Butter Worths, London.

RODGERS, S., (1995), « Migration des ions chlore dans le béton », Thèse de maîtrise en génie civil. Université Laval, Ste-Foy, Canada.

ROSENBERG, A., HANSSON, C.M., ANDRADE, C., (1989), « Mechanism of corrosion of steel in concrete », *Materials Science of Concrete*, Vol. 1, Edited by J.P. Skalny, American Ceramic Society, p. 285-314.

SAID, M., EL-BELBOL, BUENFELD, N.R., (1989), « Accelerated chloride ion diffusion test », *Material Research Society Symposium Procedure* Vol. 137.

SAITO, H., NAKANE, S., IKARI, S., FUJIWARA, A., (1992), « Preliminary experimental study on the deterioration of cementitious materials by an acceleration method », *Nuclear Engineering Design*, Vol. 138, p. 151-155.

SAMSON, E., (1999), « Modélisation des mécanismes de transport ionique en milieux poreux », Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Génie, Université Laval (Canada)/École Normale Supérieure de Cachan (France), en préparation.

SAMSON, E., MARCHAND, J., (1999), « Numerical solution for the extended Nernst-Planck model », *Journal of Colloid and interface Science*, 26p. (sous presse).

SAMSON, E., LEMAIRE, G., MARCHAND, J., BEAUDOIN, J., (1999), « Modeling chemical activity effects in strong ionic solutions », *Computation Material Science*, 25 p. (sous presse).

SCHIESSL, P., RAUPACH, M., (1990), « Influence of concrete composition and microclimate on the critical chloride content in concrete », *Corrosion of reinforcement in concrete*, C.L. Page, K.W.J. Treadaway, P.B. Bamforth, Ed. Elsevier Science Publishers Ltd, London, p. 49-58.

SCHMIDT, F., ROSTASY, F.S., (1993), « A method of calculation of the chemical composition of the concrete pore solution », *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, No 5, p. 1159-1168.

SELLEVOLD, E.J., BAGER, D.H., KLITGAARD JENSEN, K., KNUDSEN, T., (1985), « Silica fume-cement paste :Hydratation and pore structure », Rapport BML 82.610, The Norwegian Institute of Technology, Trondheim, Norvège, p. 19-50.

SELLEVOLD, E.J., NIELSEN, T., (1987), « Les fumées de silice condensées dans la fabrication du béton : une étude mondiale », *Matériaux complémentaires en cimentation pour le béton*, CANMET, éd. Par V.M. Malhotra, p. 183-273.

SHELDLOVSKY, T., (1932), *F. Amer. Chem. Soc.*, 54, p.1411.

STREICHER, P.E., ALEXANDER, M.G., (1994), « A critical evaluation of chloride diffusion test Method for concrete », *Third CANMET International Conference on Durability of Concrete*, Nice, France, Supplementary papers, p. 517-530.

STREICHER, P.E., ALEXANDER, M.G., (1995), « A chloride conduction test for concrete », *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No 6, p. 1284-1294.

SURYAVANSHI, A.K., SCANTLEBURY, J.D., (1996), « Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate », *Cement and concrete research*, Vol. 26, No 5, p. 717-727.

SURYAVANSHI, A.K., SWANY, R.N., (1998), « Influence of penetrating chlorides on the pore structure of structural concrete », *Cement, Concrete and Aggregates*, CCAGDP, Vol. 20, June, p. 169-179.

SURYAVANSHI, A.K., SCANTLEBURY, J.D. et LYON, S.B., (1996), « Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate », *Cement and Concrete Research*, Vol. 26, No 5, p. 717-727.

TANG, L., (1995), « On chloride diffusion coefficients obtained by using the electrically accelerated methods », *Colloque la RILEM*, Octobre 1995, St-Rémy-Les-Chevreuses, France.

TANG, L., (1996), « Chloride transport in concrete – Measurement and prediction », Thèse de doctorat, Department of Building Materials, Chalmers University of Technology, Göteborg, Suède.

TANG, L., NILSSON, L.O., (1992), « Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field », *ACI Materials Journal*, Vol. 89, No 1, p. 49-53.

TANG, L., NILSSON, L.O., (1993), « Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars », *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, No 2, p. 247-253.

TAYLOR, H.F.W., (1986), « Proposed Structure for calcium silicate hydrate gel », *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 69, No 6, p. 464-467.

THEISSING, E.M., MEBIUS-VAN DE LARR, T., DE WIND, G., (1978), « The Combining of Sodium Chloride and Calcium Chloride by a Number of Different Hardened Cement Pastes », *Cement and Concrete Research*, Vol. 8, No 6, p. 683-692.

THEISSING, E.M., MEBIUS-VAN DE LARR, T., DE WIND, G., (1986), « The combining of the sodium chloride and calcium chloride by the hardened portland cement compounds C_3S , C_2S ,

C₃A and C₄AF », Proc. 8th International Symposium on Chemistry of cement, Rio de Janeiro, p. 823-828.

THOMAS, M.D.A., MATTHEWS, J.D., (1990), « Chloride diffusion and reinforcement corrosion in marine exposed concretes containing pulverized-fuel ash », Corrosion of reinforcement in concrete, C.L. Page, K.W.J. Treadaway, P.B. Bamforth, Ed. Elsevier Science Publishers Ltd, London.

TREADAWAY, K.W.J., PAGE C.L., MACMILLAN, G.L., (1987), « The prediction of reinforcement corrosion : from laboratory studies to exposure trials », proc. 1st. International RILEM Congress, Versailles, 3, 1323-1329.

TRITTHART, J., (1988), « Chloride binding in cement : Investigations to determine the composition of pore water in hardened cement », Cement and Concrete Research, Vol. 18, No 5, p. 715-722.

TRITTHART, J., (1989), « Investigations to determine the composition of porewater in hardened cement », Cement and Concrete Research, Vol. 19, No 4, p. 586-594.

TRUC, O., (1997), « Activité chimique des solutions ioniques », DEA de génie civil, INSA de Toulouse, France, 34 p.

TUUTTI, K., (1982), « Corrosion of steel in concrete », Swedish Cement and Concrete Research Institute, Ed., Stockholm, 469 p.

UKRAINCİK, V., BJEGOVIĆ, D., (1992), « Concrete structure and protection of steel reinforcement », Durability of concrete, G.M. Idorn International Symposium, American Concrete Institute SP 131-1, p.21-29.

VERNET, C., (1992a), « Stabilité chimique des hydrates. Mécanismes de défense du béton face aux agressions chimiques », Durabilité des bétons, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, p.129-169.

VERNET, C., (1992b), « Petit mémento de chimie des ciments » Durabilité des bétons, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, p.100-106.

VIALIS, H., FAUCON, P., PETIT, J.-C., NONAT, A., (1999), « Interaction Between Salts (NaCl, CsCl) and Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) », soumis à Journal of Physical Chemistry.

WALDEN, P., LANDOLT-BÖRNSTEIN, (1936), « Tabellen », Eg. III, p. 2059, Julius, Springer, Berlin.

WHITING, D., (1981), « Rapid measurement of the chloride permeability of concrete », Public Road, Vol. 45, No 3, p.101-112.

WINSLOW D.N., DIAMOND, S., (1974), « Specific surface of hardened cement paste as determined by small-angle x-ray scattering », *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 57, No 5, p.193-197.

YSSORCHE, M.-P., (1996), « Microfissuration et durabilité des bétons à hautes performances », Thèse de doctorat de l'Institut National des sciences appliquées de Toulouse, France, 181 p.

ZEMAITIS, J.F., (1994), *Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics*, AICHE.

ZHANG, J.-Z., BUENFELD, N.R., (1997), « Presence and possible implications of membrane potential in concrete exposed to chloride solution », *Cement and Concrete Research*, Vol. 27; No 6, p. 853-859.

ZHANG, T., GJORV, E.O., (1994), « An electrochemical method for accelerated testing of chloride diffusivity in concrete », *Cement and Concrete Research*, Vol. 24, No 8, p. 1534-1548.

ZHANG, T., GJORV, E.O., (1995), « Effect of ionic interaction in migration testing of chloride diffusivity in concrete », *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No 7, p. 1535-1542.

ANNEXES

ANNEXE A

Conductivités équivalentes des ions à 25°C dans l'eau [ROBINSON et STOKES, 1960]

λ° in cm² Int. Ω^{-1} equiv. ¹

<i>Ion</i>	λ°	<i>Reference</i>	<i>Ion</i>	λ°	<i>Reference</i>
H ⁺	349.0 ₁	1, 2	OH ⁻	199.1 ₀	3
Li ⁺	38.6 ₀	2	F ⁻	55.4	4
Na ⁺	50.10	2, 5	Cl ⁻	76.35	5, 6
K ⁺	73.50	5, 6	Br ⁻	78.14	5, 6
Rb ⁺	77.8 ₁	7	I ⁻	76.8 ₀	6
Ca ⁺	77.2 ₀	7	N ₃ ⁻	69	8
Ag ⁺	61.9 ₀	2	NO ₂ ⁻	71.46	2
H ⁺	74.7	9	(ClO) ₂ ⁻	64.6	10
NH ₄ ⁺	73.5 ₀	11	BrO ₂ ⁻	55.7 ₀	12
CH ₃ NH ₃ ⁺	58.7 ₀	11a	IO ₃ ⁻	40.5 ₀	12c
(CH ₃) ₂ NH ₂ ⁺	51.8 ₀	11a	(ClO) ₄ ⁻	67.3 ₀	13
(CH ₃) ₃ NH ⁺	47.2 ₀	11a	IO ₄ ⁻	54.5 ₀	10
NMe ₄ ⁺	44.9 ₀	12	RcO ₂ ⁻	51.9 ₀	10
NEt ₄ ⁺	32.6 ₀	12	HCCO ₂ ⁻	44.5 ₀	14
NPr ₄ ⁺	23.4 ₀	12	Formate	54.5 ₀	15
NBu ₄ ⁺	19.4 ₀	12	Acetate	40.9 ₀	16
NAm ₄ ⁺	17.4 ₀	12	Bromoacetate	39.2 ₀	16a
(CH ₃) ₃ (C ₂ H ₅)N ⁺	34.6 ₀	12a	Chloroacetate	42.2 ₀	16a
CH ₃ OH·CH ₂ ·NH ₂ ⁺	42.2 ₀	12b	Cyanoacetate	43.4 ₀	16b
Re ³⁺	4.5	4	Fluoroacetate	44.3 ₀	16a
Mg ²⁺	53.0 ₀	17	Iodoacetate	40.6 ₀	16b
Ca ²⁺	59.50	17, 17'	Propionate	35.8	18
Sr ²⁺	59.4 ₀	17	Butyrate	32.6	18
Ba ²⁺	63.6 ₀	17	Benzoate	32.3 ₀	20
Cu ²⁺	53.6	21	Picrate	30.39	12
Zn ²⁺	52.8	21	SO ₃ ²⁻	80.0 ₀	22
Co ²⁺	55	24	C ₂ O ₄ ²⁻	74.1 ₀	23
Pb ²⁺	69.5	24a	CO ₃ ²⁻	69.3	25
La ³⁺	69.7	26	Fe(CN) ₆ ³⁻	100.9	27
Ce ³⁺	69.8	26	P ₃ O ₇ ³⁻	83.6	28
Pr ³⁺	69.6	26	Fe(C ₂ N) ₆ ³⁻	110 ₀	29
Nd ³⁺	69.4	26	P ₄ O ₁₃ ⁴⁻	93 ₀	28
Sm ³⁺	68.5	26	P ₂ O ₇ ⁴⁻	95 ₀	30
Eu ³⁺	67.8	26	P ₂ O ₅ ⁴⁻	109	31
Gd ³⁺	67.3	26	[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	101.9	27
Dy ³⁺	65.6	26	[Co,tri-en ₃] ³⁺	68 ₀	32
Ho ³⁺	66.3	26	[Ni,tri-en ₃] ³⁺	52 ₀	33
Er ³⁺	65.9	26			
Tm ³⁺	65.4	26			
Yb ³⁺	65.6	26			

¹ The number of significant figures given is such that the last figure, if printed normally, is considered reliable within 1 to 2; and if printed below the line of the other figures, within about 5.

ANNEXE B

Données recueillies des essais de migration pour différentes conditions d'essai

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE

no. projet MCL 9

épreuve: M2_9C

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)=	0.016	$\Delta\Psi$ (volts) =	10	T (°K) =	295
d (m) =	0.074	Co (mol/L) =	0.37	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	4.30E-03	porosité =	0.19
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

Essai sans renouvellement des solutions amont et aval

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
26-05-97	9h30	0	67	0	0
27-05-97	18h30	33	60	80	2.26
28-05-97	19h00	57.5	68	252.12	7.11
29-05-97	18h00	80.5	75	421.16	11.88
30-05-97	20h30	107	80	638.92	18.02
31-05-97	18h30	129	90	783.5	22.10
01-06-97	17h45	152.25	90	956.49	26.98
02-06-97	11h30	170	90	1003	28.29

no. projet MCL 9

épreuve: M2_9B

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)=	0.016	$\Delta\Psi$ (volts) =	10	T (°K) =	295
d (m) =	0.077	Co (mol/L) =	0.46	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	4.66E-03	porosité =	0.19
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

Essai avec renouvellement régulier des solutions amont et aval

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
26-05-97	9h30	0	52.7	0	0
27-05-97	18h30	33	49.8	42.57	1.20
28-05-97	19h00	57.5	52.5	220.167	6.21
29-05-97	18h00	80.5	57.6	428.727	12.09
30-05-97	20h30	107	61.2	671.627	18.94
31-05-97	18h30	129	69.2	913.397	25.76
01-06-97	17h45	152.25	70.2	1260.707	35.56
02-06-97	11h30	170	70.4	1554.557	43.85

ANNEXE C

Données recueillies des essais de migration pour différentes concentrations en chlorures dans le compartiment amont

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE

no. projet MCL 7C

éprouvette: M1_9I

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)= 0.018 $\Delta\Psi$ (volts) = 7.2 T (°K) = 295
d (m) = 0.075 Co (mol/L) = 0.155 F (c/mol) = 96500
V1(m³) = 0.0026 A (m²) = 4.42E-03 porosité = 0.169
V2(m³) = 0.0026 R (j/K.mol) = 8.314

date	heure	temps hrs	I ampère	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
13-3-96	17h00	0	0.05	0.00	0.00
15-3-96	9h00	40	0.035	18.82	0.53
18-3-96	9h00	112	0.04	149.90	4.23
19-3-96	18h00	145	0.04	246.18	6.94
20-3-96	15h30	166.5	0.045	313.80	8.85
21-3-96	9h00	184	0.05	365.52	10.31
21-3-96	15h00	190	0.05	386.54	10.90
22-3-96	11h30	204.5	0.04	455.55	12.85

no. projet MCL 7C

éprouvette: M2_2I

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)= 0.0165 $\Delta\Psi$ (volts) = 7.2 T (°K) = 295
d (m) = 0.08 Co (mol/L) = 0.25 F (c/mol) = 96500
V1(m³) = 0.0026 A (m²) = 5.03E-03 porosité = 0.19
V2(m³) = 0.0026 R (j/K.mol) = 8.314

date	heure	temps hrs	I ampère	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
11-4-96	10h30	0	0.08	0	0.00
11-4-96	16h00	5.5	0.075	100.96	2.85
12-4-96	17h00	29.5	0.05	142.36	4.02
13-4-96	17h30	54	0.05	296.5	8.36
14-4-96	18h00	74.5	0.05	460.42	12.99
15-4-96	18h15	98.75	0.05	609.27	17.19
17-4-96	9h00	137.5	0.045	874.58	24.67
18-4-96	12h45	165.25	0.045	1092.48	30.81
19-4-96	18h00	193	0.05	1290.02	36.39

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

no. projet MCL 7C

éprouvette: M2_2K

L (m)=	0.0165	$\Delta\Psi$ (volts) =	7.2	T (°K) =	295
d (m) =	0.08	Co (mol/L) =	0.25	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	5.03E-03	porosité =	0.19
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I ampère	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
11-04-96	10h30	0	0.06	0	0.00
11-04-96	16h00	5.5	0.06	0.9	0.03
12-04-96	17h00	29.5	0.05	0.402	0.01
13-04-96	17h30	54	0.05	33.252	0.94
14-04-96	18h00	74.5	0.05	123.232	3.48
15-04-96	18h15	98.75	0.05	227.982	6.43
17-04-96	9h00	137.5	0.05	452.392	12.76
18-04-96	12h45	165.25	0.05	639.942	18.05
19-04-96	18h00	193	0.05	820.942	23.16

no. projet MCL 7C

éprouvette: M1_9J

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)=	0.018	$\Delta\Psi$ (volts) =	7.2	T (°K) =	295
d (m) =	0.078	Co (mol/L) =	0.846	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	4.78E-03	porosité =	0.169
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I ampère	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
11-04-96	10h30	0	0.04	0	0.00
11-04-96	16h00	5.5	0.04	4.15	0.12
12-04-96	17h00	29.5	0.04	13.26	0.37
13-04-96	17h30	54	0.04	127.17	3.59
14-04-96	18h00	74.5	0.05	295.57	8.34
15-04-96	18h15	98.75	0.05	479.37	13.52
17-04-96	9h00	137.5	0.07	821.25	23.16
18-04-96	12h45	165.25	0.075	1091.26	30.78
19-04-96	18h00	193	0.065	1334.76	37.65

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE

no. projet MCL 7C

éprouvette: M1_9G

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)= 0.018 **ΔΨ (volts) =** 7.2 **T (°K) =** 295
d (m) = 0.082 **Co (mol/L) =** 0.282 **F (c/mol) =** 96500
V1(m^3) = 0.0026 **A (m^2) =** 5.28E-03 **porosité =** 0.169
V2(m^3) = 0.0026 **R (j/K.mol) =** 8.314

date	heure	temps hrs	I ampère	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
		temps			
15-03-96	12h00	0	0.06	0.00	0.00
18-03-96	9h00	69	0.04	73.34	2.07
19-03-96	18h00	102	0.04	189.86	5.36
20-03-96	15h30	123.5	0.05	310.23	8.75
21-03-96	9h00	141	0.05	405.73	11.44
21-03-96	15h00	147	0.05	414.23	11.68
22-03-96	11h30	168.5	0.05	512.08	14.44

no. projet MCL 7C

éprouvette: M1_4D

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)= 0.0175 **ΔΨ (volts) =** 7.2 **T (°K) =** 295
d (m) = 0.074 **Co (mol/L) =** 0.282 **F (c/mol) =** 96500
V1(m^3) = 0.0026 **A (m^2) =** 4.30E-03 **porosité =** 0.169
V2(m^3) = 0.0026 **R (j/K.mol) =** 8.314

date	heure	temps hrs	I ampère	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
02-04-96	9h30	0	0.04	0.00	0.00
02-04-96	18h30	9	0.04	19.20	0.54
03-04-96	9h30	24	0.04	25.21	0.71
03-04-96	18h30	33	0.03	38.16	1.08
04-04-96	9h00	47.5	0.03	59.67	1.68
04-04-96	18h00	56.5	0.03	100.04	2.82
05-04-96	17h00	79.5	0.03	134.36	3.79
06-04-96	16h00	102.5	0.03	229.54	6.47
07-04-96	12h30	123	0.03	307.80	8.68
08-04-96	16h00	150.5	0.03	434.70	12.26

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE

no. projet MCL 7C

éprouvette: M1_4E

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)= 0.018 $\Delta\Psi$ (volts) = 7.2 T (°K) = 295
d (m) = 0.076 Co (mol/L) = 0.564 F (c/mol) = 96500
V1(m³) = 0.0026 A (m²) = 4.54E-03 porosité = 0.169
V2(m³) = 0.0026 R (j/K.mol) = 8.314

date	heure	temps hrs	I ampère	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
15-03-96	12h00	0	0.04	0.00	0.00
18-03-96	9h00	69	0.035	228.65	6.45
19-03-96	18h00	102	0.04	410.80	11.59
20-03-96	15h30	123.5	0.04	539.25	15.21
21-03-96	9h00	141	0.04	657.20	18.54
21-03-96	15h00	147	0.04	703.14	19.83
22-03-96	11h30	167.5	0.04	834.22	23.53

no. projet MCL 7C

éprouvette: M1_4B

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)= 0.03 $\Delta\Psi$ (volts) = 7.2 T (°K) = 295
d (m) = 0.08 Co (mol/L) = 0.677 F (c/mol) = 96500
V1(m³) = 0.0026 A (m²) = 5.03E-03 porosité = 0.169
V2(m³) = 0.0026 R (j/K.mol) = 8.314

date	heure	temps hrs	I ampère	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
03-04-96	10h00	0	0.03	0	0.00
03-04-96	18h30	8.5	0.03	1.2	0.03
04-04-96	9h00	23	0.03	8.09	0.23
04-04-96	18h00	32	0.03	10.75	0.30
05-04-96	9h15	47.25	0.03	18.93	0.53
05-04-96	17h00	55	0.03	25.19	0.71
06-04-96	16h00	78	0.03	45.76	1.29
07-04-96	12h30	98.5	0.03	71.72	2.02
08-04-96	16h00	126	0.03	131.09	3.70
09-04-96	19h00	153	0.03	222.91	6.29
10-04-96	18h30	176.5	0.03	349.68	9.86
15-04-96	18h15	200.75	0.03	437.68	12.35
17-04-96	9h00	239.75	0.03	608.94	17.18

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE**no. projet** MCL 7A**éprouvette:** C0,45 50_1

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)=	0.011	$\Delta\Psi$ (volts) =	7.2	T (°K) =	295
d (m) =	0.08	Co (mol/L) =	0.127	F (c/mol) =	96500
V1(m³) =	0.0026	A (m²) =	5.00E-03	porosité =	0.37
V2(m³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval mg/L	Cl- aval mmol/L
13-02-96	9h00	0	112	0	0.00
13-02-96	16h00	7	150	4	0.11
14-02-96	9h00	24	140	67.3	1.90
15-02-96	9h00	48	200	399.8	11.28
15-02-96	16h00	55	220	487.5	13.75
16-02-96	9h00	72	222	740.4	20.88
16-02-96	14h00	77	210	802.8	22.64

no. projet MCL 7A**éprouvette:** C0,45 50_3

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0.300 mol/L

L (m)=	0.011	$\Delta\Psi$ (volts) =	7.2	T (°K) =	295
d (m) =	0.08	Co (g/L) =	0.48	F (c/mol) =	96500
V1(m³) =	0.0026	A (m²) =	5.00E-03	porosité =	0.37
V2(m³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval mg/L	Cl- aval mmol/L
06-02-96	11h30	0	180	0	0.00
07-02-96	9h00	21.5	135	231	6.52
08-02-96	9h00	45.5	140	802	22.62
09-02-96	9h00	69.5	122	1296.3	36.56
12-02-96	9h00	77.5	120	1550.5	43.73
13-02-96	9h00	101.5	115	2033.1	57.35
14-02-96	9h00	125.5	110	2493	70.32

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE

no. projet MCL 7A

éprouvette: C0,45 50_4

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m) = 0.011

$\Delta\psi$ (volts) = 7.2

T (°K) = 295

d (m) = 0.08

Co (mol/L) = 0.24

F (c/mol) = 96500

V1(m³) = 0.0026

A (m²) = 5.00E-03

porosité = 0.37

V2(m³) = 0.0026

R (j/K.mol) = 8.314

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval mg/L	Cl- aval mmol/L
05-02-96	10h00	0	170	0	0.00
05-02-96	17h00	7	160	28	0.79
06-02-96	10h30	24.5	135	127.6	3.60
07-02-96	9h00	47	100	487.9	13.76
08-02-96	9h00	71	98	832.6	23.48
09-02-96	9h00	95	82	1067.3	30.10
12-02-96	9h00	103	90	1222.7	34.49
13-02-96	9h00	127	75	1512.9	42.67

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE

no. projet MCL 7C2

éprouvette: M2_5G

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)=	0.0145	$\Delta\Psi$ (volts) =	7.2	T (°K) =	295
d (m) =	0.08	Co (mol/L) =	0.025	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	5.03E-03	porosité =	0.19
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
02-07-96	16H00	0	60	0	0.00
03-07-96	13H30	21.5	58	4.15	0.12
04-07-96	10H00	42	55.2	13.26	0.37
05-07-96	16H00	42	58.8	17.27	0.49
06-07-96	17H30	67.5	57	24.4	0.69
08-07-96	9H00	107	61.8	52.88	1.49
09-07-96	11H00	133	65.6	83.88	2.37
10-07-96	9H30	153.5	62	109.38	3.09
11-07-96	9H30	177.5	57.2	136.88	3.86
12-07-96	17H00	209	64.1	182.14	5.14
14-07-96	11H00	251	62.6	236.66	6.68
15-07-96	16H30	279.5	62	270.16	7.62

no. projet MCL 7C2

éprouvette: M2_5I

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)=	0.0145	$\Delta\Psi$ (volts) =	7.2	T (°K) =	295
d (m) =	0.08	Co (mol/L) =	0.141	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	5.03E-03	porosité =	0.19
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
02-07-96	16H00	0	40	0	0.00
03-07-96	13H30	21.5	36	4.15	0.12
04-07-96	10H00	42	31.4	7.1	0.20
05-07-96	16H00	42	45.2	18.1	0.51
06-07-96	17H30	67.5	42.5	35.6	1.00
08-07-96	9H00	107	50.3	171.1	4.83
09-07-96	11H00	133	54.8	281.1	7.93
10-07-96	9H30	153.5	55.4	346.1	9.76
11-07-96	9H30	177.5	56	426.1	12.02
12-07-96	17H00	209	58	523.1	14.75
14-07-96	11H00	251	59.2	673.9	19.01
15-07-96	16H30	279.5	62.3	742.9	20.95

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE

no. projet MCL 7C2

éprouvette: M2_5D

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)=	0.0145	$\Delta\Psi$ (volts) =	7.2	T (°K) =	295
d (m) =	0.08	Co (mol/L) =	0.592	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	5.03E-03	porosité =	0.19
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
02-07-96	16H00	0	65	0	0.00
03-07-96	13H30	21.5	45	18	0.51
04-07-96	10H00	42	46.6	118.5	3.34
05-07-96	16H00	42	48.1	137.5	3.88
06-07-96	17H30	67.5	51	322.5	9.10
08-07-96	9H00	107	56.6	695.5	19.62
09-07-96	11H00	133	57	965.5	27.23
10-07-96	9H30	153.5	62.5	1181.5	33.33
11-07-96	9H30	177.5	64	1406.5	39.67
12-07-96	17H00	209	65.2	1758.5	49.60
14-07-96	11H00	251	69.2	2242.5	63.25
15-07-96	16H30	279.5	73.2	2579.5	72.76

no. projet MCL 7C2

éprouvette: M2_5H

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)=	0.0145	$\Delta\Psi$ (volts) =	7.2	T (°K) =	293
d (m) =	0.076	Co (mol/L) =	1.015	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	5.28E-03	porosité =	0.19
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
02-07-96	16H00	0	60	0	0.00
03-07-96	13H30	21.5	41	21.2	0.60
04-07-96	10H00	42	39.5	108	3.05
05-07-96	16H00	42	42	130	3.67
06-07-96	17H30	67.5	44	321	9.05
08-07-96	9H00	107	48	682.5	19.25
09-07-96	11H00	133	48.5	965.9	27.24
10-07-96	9H30	153.5	51.6	1177.9	33.22
11-07-96	9H30	177.5	52.9	1435.5	40.49
12-07-96	17H00	209	51.6	1780.5	50.22
14-07-96	11H00	251	58.5	2291.5	64.63
15-07-96	16H30	279.5	51.8	2599.5	73.32

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE

no. projet MCL 7C2

éprouvette: M2_5J

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)=	0.0145	$\Delta\Psi$ (volts) =	7.2	T (°K) =	295
d (m) =	0.078	Co (mol/L) =	0.917	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	4.78E-03	porosité =	0.19
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
02-07-96	16H00	0	55	0	0.00
03-07-96	13H30	21.5	38	61	1.72
04-07-96	10H00	42	35.5	73	2.06
05-07-96	16H00	42	38.6	93	2.62
06-07-96	17H30	67.5	40.4	249	7.02
08-07-96	9H00	107		464	13.09
09-07-96	11H00	133	40	664	18.73
10-07-96	9H30	153.5	47.4	861	24.29
11-07-96	9H30	177.5	49.9	1085	30.60
12-07-96	17H00	209	44.1	1373	38.73
14-07-96	11H00	251	48.8	1794	50.60
15-07-96	16H30	279.5	46.04	1940	54.72

no. projet MCL 7C2

éprouvette: M2_5E

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)=	0.0145	$\Delta\Psi$ (volts) =	7.2	T (°K) =	295
d (m) =	0.075	Co (mol/L) =	0.305	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	4.42E-03	porosité =	0.19
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
02-07-96	16H00	0	72	0	0.00
03-07-96	13H30	21.5	61	11	0.31
04-07-96	10H00	42	59	20	0.56
05-07-96	16H00	42	62.4	38	1.07
06-07-96	17H30	67.5	67.7	85.4	2.41
08-07-96	9H00	107	81.3	212.4	5.99
09-07-96	11H00	133	84.8	332.4	9.38
10-07-96	9H30	153.5	88.1	415.9	11.73
11-07-96	9H30	177.5	88.2	509.5	14.37
12-07-96	17H00	209	91.2	649.5	18.32
14-07-96	11H00	251	92.7	854.5	24.10
15-07-96	16H30	279.5	93.7	996.5	28.11

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE

no. projet MCL 7D

éprouvette: M2_5K

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)= 0.0149 $\Delta\psi$ (volts) = 7.2 T (°K) = 295
d (m) = 0.077 Co (mol/L) = 0.125 F (c/mol) = 96500
V1(m³) = 0.0026 A (m²) = 4.66E-03 porosité = 0.19
V2(m³) = 0.0026 R (j.mol) = 8.314

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
27-01-97	9h30	0	46	0	0
28-01-97	11h00	25.5	35.1	4.15	0.12
29-01-97	13h00	51.5	33.5	46.9	1.32
30-01-97	10h30	73	36	111.51	3.15
31-01-97	17h00	103.5	38.8	210.62	5.94
02-02-97	18h00	152.5	43.5	399.34	11.26
04-02-97	9h00	191.5	49.5	565.56	15.95
05-02-97	18h30	225	53	721.89	20.36
06-02-97	17h45	248.25	44	814.185	22.97
07-02-97	16h00	269.5	45.4	923.435	26.05
11-02-97	9h00	359.5	45.8	1303.965	36.78
13-02-97	12h00	410.5	45.5	1511.305	42.63

no. projet MCL 7D

éprouvette: M2_5C

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)= 0.0149 $\Delta\psi$ (volts) = 7.2 T (°K) = 295
d (m) = 0.074 Co (mol/L) = 0.0846 F (c/mol) = 96500
V1(m³) = 0.0026 A (m²) = 4.30E-03 porosité = 0.19
V2(m³) = 0.0026 R (j/K.mol) = 8.314

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
27-01-97	9h30	0	63.7	0	0
28-01-97	11h00	25.5	61.3	3.2	0.09
29-01-97	13h00	51.5	69.5	79.75	2.25
30-01-97	10h30	73	76.1	190.59	5.38
31-01-97	17h00	103.5	79.3	300.93	8.49
02-02-97	18h00	152.5	76.7	452.45	12.76
04-02-97	9h00	191.5	72.8	623.65	17.59
05-02-97	18h30	225	77	723.4	20.40
07-02-97	16h00	269.5	59.3	877.47	24.75
11-02-97	9h00	359.5	72.2	1190.04	33.57
13-02-97	12h00	410.5	70.5	1605.54	45.29
17-02-97	9h30	504	74.5	1832.96	51.70

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE

no. projet MCL 7D

éprouvette: M1_6I

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,025 mol/L et de KOH à 0,082 mol/L

L (m)= 0.0149

 $\Delta\Psi$ (volts) = 7.2

T (°K) = 295

d (m) = 0.077

Co (mol/L) = 0.282

F (c/mol) = 96500

V1(m³) = 0.0026A (m²) = 4.66E-03

porosité = 0.169

V2(m³) = 0.0026

R (j/K.mol) = 8.314

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
27-01-97	9h30	0	52.7	0	0
28-01-97	11h00	25.5	49.8	15.69	0.44
28-01-97	17H00	31.5	52.5	22.63	0.64
29-01-97	13h00	51.5	57.6	162.47	4.58
30-01-97	10h30	73	61.2	282.57	7.97
31-01-97	17h00	103.5	69.2	527.34	14.87
02-02-97	18h00	152.5	70.2	819.66	23.12
04-02-97	9h00	191.5	70.4	973.73	27.47
05-02-97	18h30	225	67.8	1089.05	30.72
07-02-97	16h00	269.5	65.3	1414.15	39.89
11-02-97	9h00	359.5	60.3	1739.25	49.06

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME PERMANENT

no. projet MCL 7D1

éprouvette: C0,35 10_1

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)=	0.011	$\Delta\Psi$ (volts) =	10	T (°K) =	298
d (m) =	0.08	Co (mol/L) =	0.141	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	5.00E-03	porosité =	0.32
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval mg/L	Cl- aval mmol/L
01-04-96	9h30	0	111	0	0.00
02-04-96	18h30	33	106	93	2.62
03-04-96	19h00	57.5	105	188.9	5.33
06-04-96	18h00	80.5	108	262.5	7.40
09-04-96	20h30	107		516.2	14.56
11-04-96	18h30	129	114	594.2	16.76
15-04-96	17h45	152.25	123	880.4	24.83
22-04-96	11h30	170	132	1284.6	36.23

no. projet MCL 7D1

éprouvette: C0,35 10_2

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)=	0.011	$\Delta\Psi$ (volts) =	10	T (°K) =	298
d (m) =	0.08	Co (mol/L) =	0.141	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	5.00E-03	porosité =	0.32
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval mg/L	Cl- aval mmol/L
01-04-96	9h30	0	98	0	0.00
02-04-96	18h30	33	96	49	1.38
03-04-96	19h00	57.5	90	95.4	2.69
06-04-96	18h00	80.5	91	171	4.82
09-04-96	20h30	107		337.1	9.51
11-04-96	18h30	129	94	401	11.31
15-04-96	17h45	152.25	96	619.1	17.46
22-04-96	11h30	170	94	899.7	25.38

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME PERMANENT

no. projet MCL 7D1

éprouvette: C0,35 10_3

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)=	0.011	$\Delta\Psi$ (volts) =	10	T (°K) =	298
d (m) =	0.08	Co (mol/L) =	0.282	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	5.00E-03	porosité =	0.32
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval mg/L	Cl- aval mmol/L
01-04-96	9h30	0	83	0	0.00
02-04-96	18h30	33	75	129.6	3.66
03-04-96	19h00	57.5	70		
06-04-96	18h00	80.5	78	369	10.41
09-04-96	20h30	107		679.7	19.17
11-04-96	18h30	129	88	876.4	24.72
15-04-96	17h45	152.25	94	1343.6	37.90
22-04-96	11h30	170	102	1898.9	53.56

no. projet MCL 7D1

éprouvette: C0,35 10_4

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)=	0.011	$\Delta\Psi$ (volts) =	10	T (°K) =	298
d (m) =	0.08	Co (mol/L) =	0.282	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	5.00E-03	porosité =	0.32
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval mg/L	Cl- aval mmol/L
01-04-96	9h30	0	88	0	0.00
02-04-96	18h30	33	84	92.1	2.60
03-04-96	19h00	57.5	87	106.7	3.01
06-04-96	18h00	80.5	88	415.1	11.71
09-04-96	20h30	107		691.2	19.50
11-04-96	18h30	129	93	913.9	25.78
15-04-96	17h45	152.25	95	1454	41.01
22-04-96	11h30	170	113	1763.8	49.75

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME PERMANENT

no. projet MCL 7D1

éprouvette: C0,35 10_5

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)=	0.011	$\Delta\Psi$ (volts) =	10	T (°K) =	298
d (m) =	0.08	Co (mol/L) =	0.846	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	5.00E-03	porosité =	0.32
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval mg/L	Cl- aval mmol/L
01-04-96	9h30	0	66	0	0.00
02-04-96	18h30	33	63	213	6.01
03-04-96	19h00	57.5	62	763.3	21.53
06-04-96	18h00	80.5	62		
09-04-96	20h30	107		1258.2	35.49
11-04-96	18h30	129	67	1564.6	44.13
15-04-96	17h45	152.25	69	2262.9	63.83
22-04-96	11h30	170	83	3249.8	91.67

no. projet MCL 7D1

éprouvette: C0,35 10_6

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

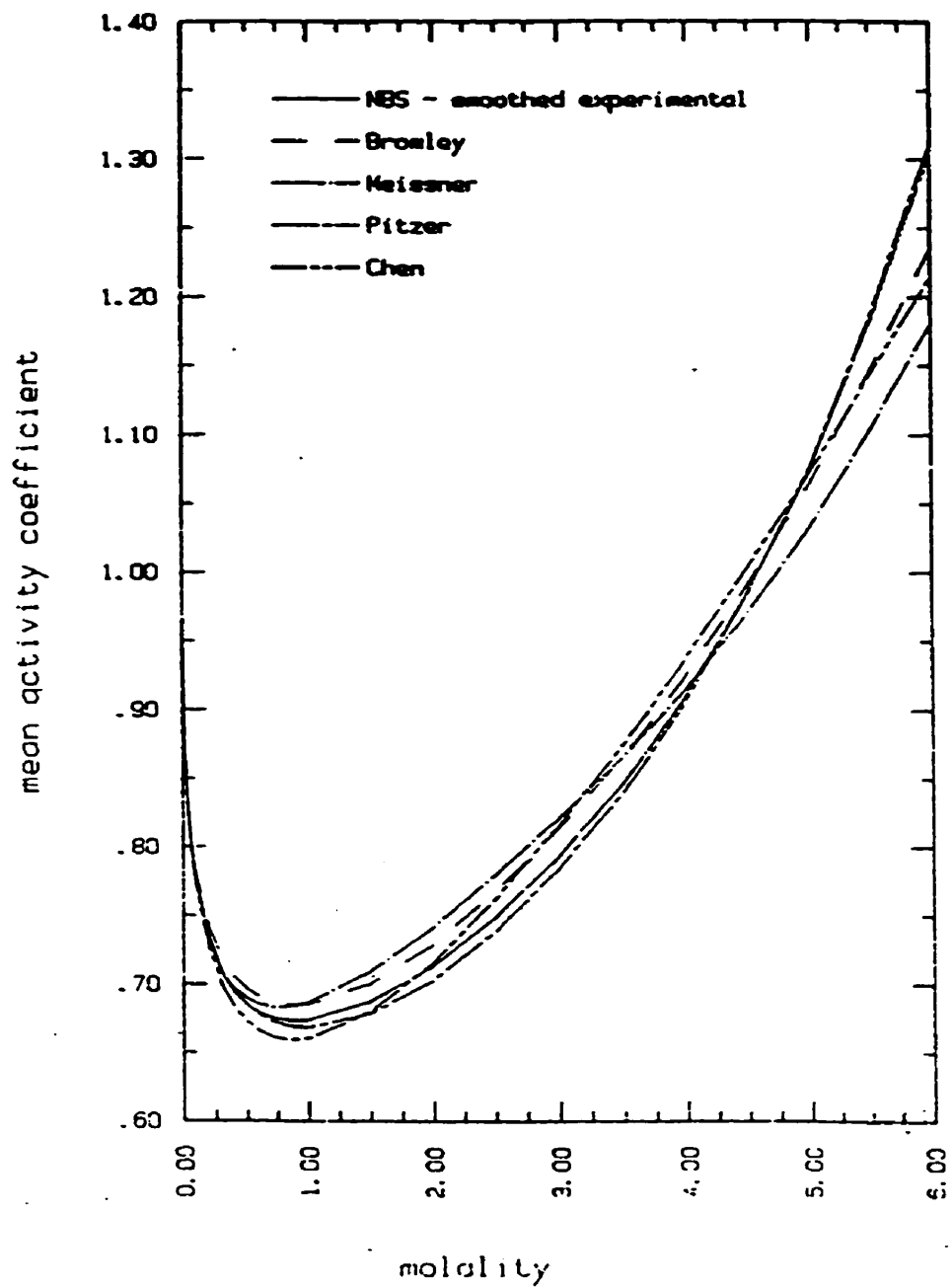
L (m)=	0.011	$\Delta\Psi$ (volts) =	10	T (°K) =	298
d (m) =	0.08	Co (mol/L) =	0.846	F (c/mol) =	96500
V1(m ³) =	0.0026	A (m ²) =	5.00E-03	porosité =	0.32
V2(m ³) =	0.0026	R (j/K.mol) =	8.314		

date	heure	temps hrs	I mA	Cl- aval mg/L	Cl- aval mmol/L
01-04-96	9h30	0	60	0	0.00
02-04-96	18h30	33	57	107	3.02
03-04-96	19h00	57.5	56	214.7	6.06
06-04-96	18h00	80.5	57	567.8	16.02
09-04-96	20h30	107		1025.9	28.94
11-04-96	18h30	129	63	1322.8	37.31
15-04-96	17h45	152.25	67	1909.9	53.87
22-04-96	11h30	170	77	2796.5	78.88

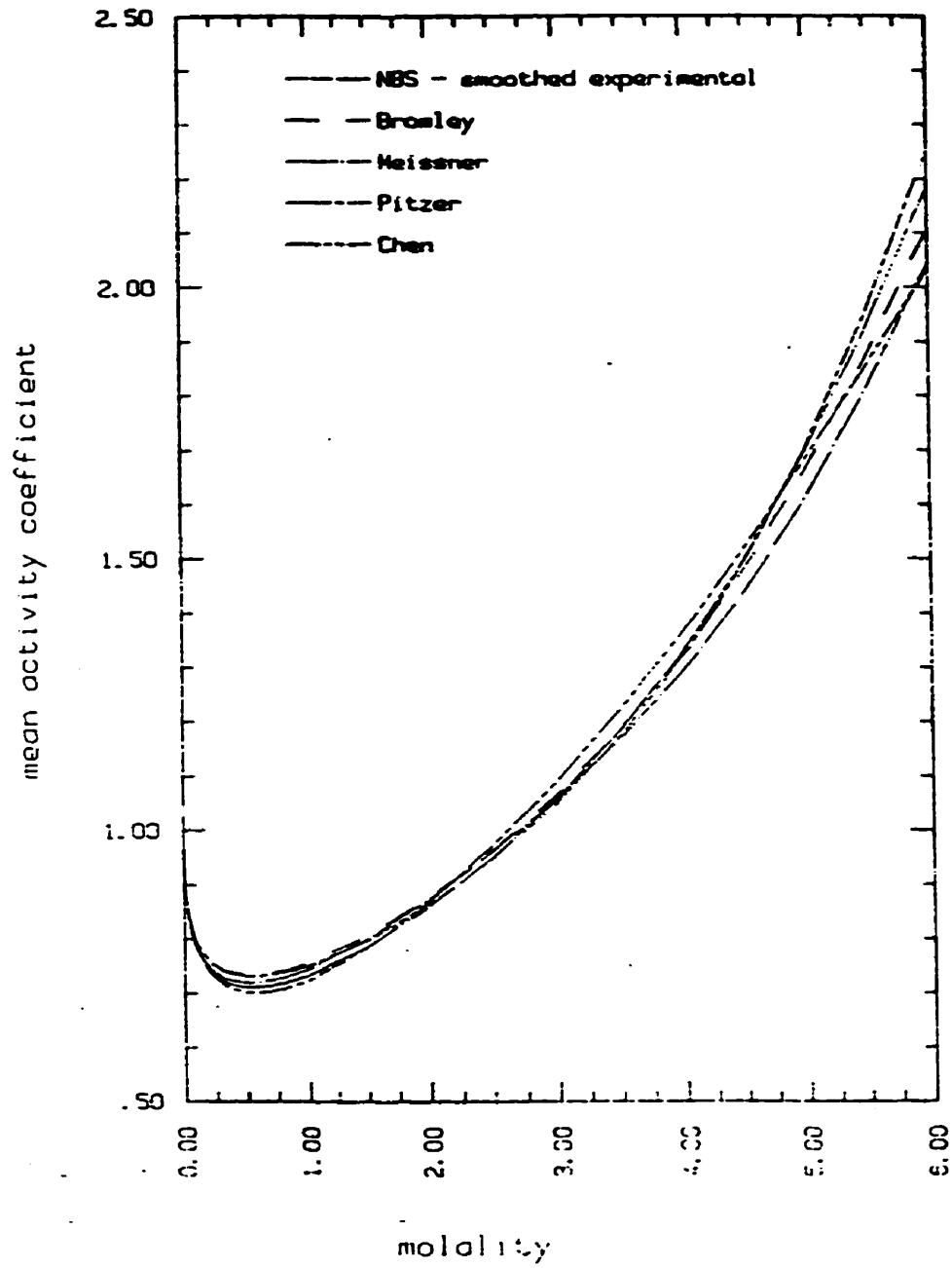
ANNEXE D

**Courbes de l'évolution du coefficient d'activité en fonction de la concentration du
constituant selon différents modèles proposés dans la documentation scientifique,
dont celui de PITZER [ZEMAITIS, 1994]**

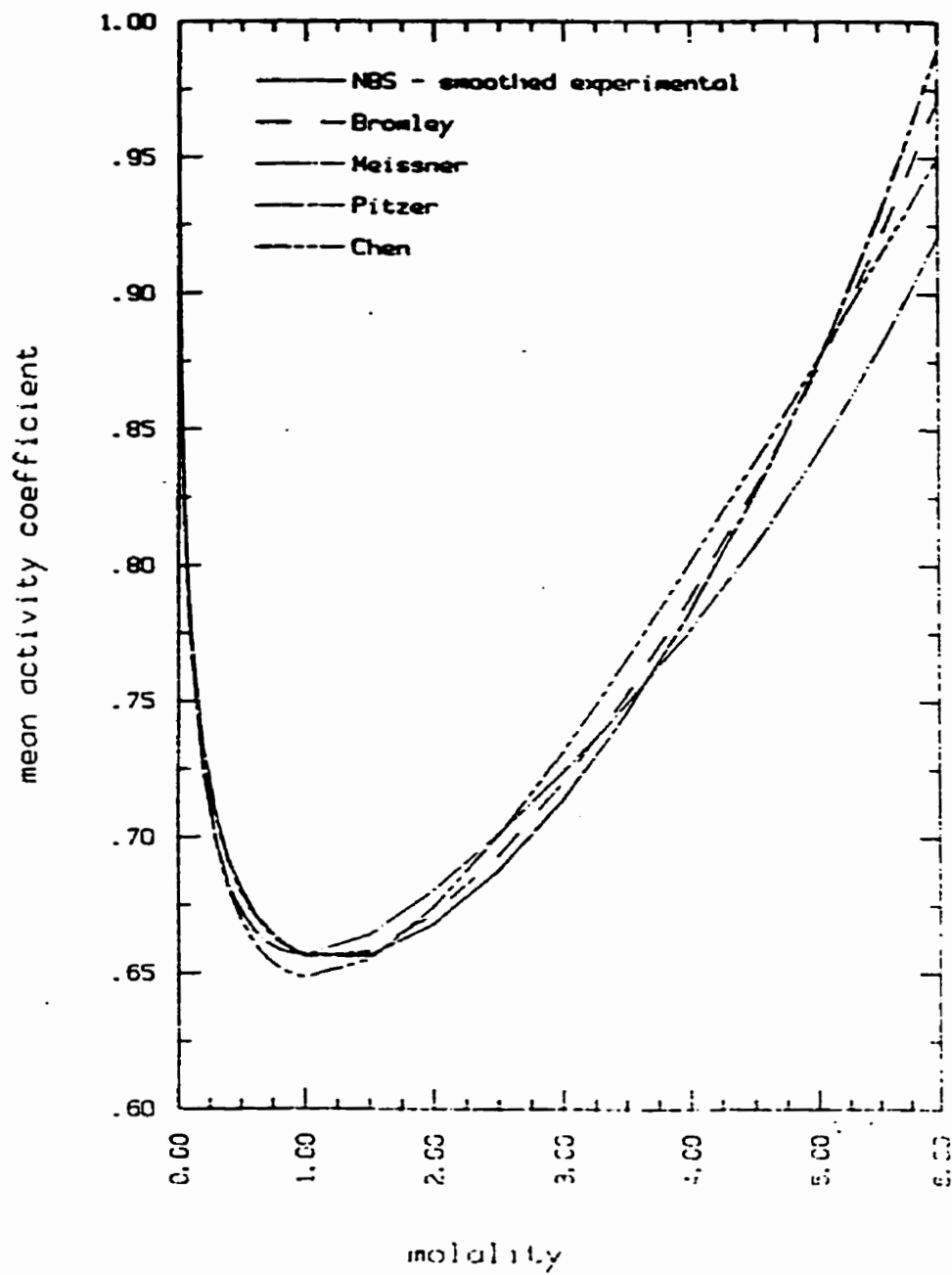
NaOH at 25 deg. C



KOH at 25 deg. C



NaCl at 25 deg. C



ANNEXE E

Données recueillies des essais de migration effectués sur différents mélanges de pâtes de ciment

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN RÉGIME STATIONNAIRE

Projet No. MCL8 Co (mol/L): 0.784
 Mortier: M1 $\Delta\Psi$ (V): 20
 Éprouvette M1_5I L(mm): 15

Temps min	temps hrs	Cl- aval cum g/L	Cl- aval cum mmol/L
360	6.00	0.01	0.28
1215	20.25	0.39	11.00
1510	25.17	0.57	16.08
1775	29.58	0.75	21.15
2560	42.67	0.94	26.51
3600	60.00	1.57	44.28
3915	65.25	1.8	50.77
4125	68.75	1.94	54.72
4410	73.50	2.17	61.21
4935	82.25	2.67	75.31

Projet No. MCL8 Co (mol/L): 0.639
 Mortier: M1 $\Delta\Psi$ (V): 2
 Éprouvette M1_2D L(mm): 15

Temps min	temps hrs	Cl- aval cum g/L	Cl- aval cum mmol/L
0	0.00	0	0
5520	92.00	0	0.00
11165	186.08	0.02	0.56
19730	328.83	0.25	7.05
25530	425.50	0.42	11.85
31290	521.50	0.61	17.21
35525	592.08	0.74	20.87
39645	660.75	0.89	25.10
42415	706.92	0.98	27.64
45325	755.42	1.08	30.46
49600	826.67	1.23	34.69

Projet No. MCL8 Co (mol/L): 0.784
 Mortier: M1 $\Delta\Psi$ (V): 20
 Éprouvette M1_11E L(mm): 15

Temps min	temps hrs	Cl- aval cum g/L	Cl- aval cum mmol/L
360	6.00	0	0.00
1215	20.25	0.24	6.77
1510	25.17	0.37	10.44
1775	29.58	0.51	14.39
2560	42.67	0.7	19.74
3600	60.00	1.18	33.28
3915	65.25	1.38	38.92
4125	68.75	1.51	42.59
4410	73.50	1.7	47.95
4935	82.25	2.14	60.36

Projet No. MCL8 Co (mol/L): 0.639
 Mortier: M1 $\Delta\Psi$ (V): 2
 Éprouvette M1_5J L(mm): 15

Temps min	temps hrs	Cl- aval cum g/L	Cl- aval cum mmol/L
0	0.00	0	0
1480	24.67	0	0.00
7125	118.75	0.05	1.41
15690	261.50	0.31	8.74
21490	358.17	0.53	14.95
27250	454.17	0.77	21.72
31285	521.42	0.93	26.23
35605	593.42	1.11	31.31
38375	639.58	1.22	34.41
41285	688.08	1.33	37.51
45560	759.33	1.51	42.59

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN RÉGIME STATIONNAIRE

Projet No. MCL8 Co (mol/L): 0.605
 Mortier: M1 $\Delta\Psi$ (V): 5
 Éprouvette MI_11 L(mm): 16

Temps min	temps hrs	Cl- aval cum g/L	Cl- aval cum mmol/L
0	0.00	0	0
4155	69.25	0.08	2.26
8475	141.25	0.41	11.56
11215	186.92	0.67	18.90
14125	235.42	0.95	26.80
18365	306.08	1.38	38.92
19770	329.50	1.53	43.16
21075	351.25	1.66	46.82
22480	374.67	1.81	51.05
23880	398.00	1.97	55.57
28130	468.83	2.42	68.26

Projet No. MCL8 Co (mol/L): 0.709
 Mortier: M1 $\Delta\Psi$ (V): 30
 Éprouvette MI_11F L(mm): 16

Temps min	temps hrs	Cl- aval cum g/L	Cl- aval cum mmol/L
360	6.00	0.01	
1215	20.25	0.51	14.39
1510	25.17	0.74	20.87
2295	38.25	1.6	45.13
2575	42.92	1.9	53.59
3615	60.25	2.99	84.34
3930	65.50	3.36	94.77
4140	69.00	3.58	100.98
4425	73.75	3.97	111.98

Projet No. MCL8 Co (mol/L): 0.605
 Mortier: M1 $\Delta\Psi$ (V): 5
 Éprouvette MI_2C L(mm): 15

Temps min	temps hrs	Cl- aval cum g/L	Cl- aval cum mmol/L
0	0.00	0	0
4155	69.25	0.03	0.85
8475	141.25	0.28	7.90
10920	182.00	0.48	13.54
13830	230.50	0.74	20.87
18070	301.17	1.11	31.31
19475	324.58	1.24	34.98
20780	346.33	1.36	38.36
22185	369.75	1.49	42.03
23585	393.08	1.63	45.98
27835	463.92	2	56.41

Projet No. MCL8 Co (mol/L): 0.709
 Mortier: M1 $\Delta\Psi$ (V): 30
 Éprouvette MI_9C L(mm): 16

Temps min	temps hrs	Cl- aval cum g/L	Cl- aval cum mmol/L
360	6.00	0.02	
1215	20.25	0.6	16.92
1510	25.17	0.86	24.26
2295	38.25	1.76	49.64
2575	42.92	2.09	58.95
3615	60.25	3.19	89.98
3930	65.50	3.56	100.41
4140	69.00	3.79	106.90
4425	73.75	4.17	117.62

ANNEXE F

**Données recueillies des essais de migration pour différentes valeurs de potentiel
appliqué aux bornes de l'éprouvette**

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE**no. projet** MCL 6**éprouvette:** C0,45 30

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)= 0.011 $\Delta\Psi$ (volts) = 10**T (°K) =** 295**d (m) =** 0.074**Co (mol/L) =** 0.508**F (c/mol)** 96500**V1(m³) =** 0.0026**A (m²) =** 4.30E-03**V2(m³) =** 0.0026**R (j/K.mol) =** 8.314

date	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
28-06-95	0	184	10.7	0
29-06-95	17	171	27.8	0.78
30-06-95	45	194	668.3	18.85
4-07-95	136.5	200	3516	99.17
5-07-95	162	200	4693	132.37
6-07-95	188.5	200	4995	140.89
7-07-95	209	200	6816	192.25
10-07-95	279	430	8843	249.43
11-07-95	304	430	8842	249.40
12-07-95	329	440	9154	258.20
14-07-95	374	307	10233	288.64

no. projet MCL 6**éprouvette:** C0,45 30

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)= 0.011 $\Delta\Psi$ (volts) = 10**T (°K) =** 295**d (m) =** 0.077**Co (mol/L) =** 0.508**F (c/mol)** 96500**V1(m³) =** 0.0026**A (m²) =** 4.66E-03**V2(m³) =** 0.0026**R (j/K.mol) =** 8.314

date	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
28-06-95	0	200	10.5	0
29-06-95	17	153	39.7	1.12
30-06-95	45	170	592.7	16.72
4-07-95	136.5	185	2452	69.16
5-07-95	162	187	3624	102.22
6-07-95	188.5	188	3346	94.38
7-07-95	209	177	3860	108.88
10-07-95	279	167	4864	137.20

ESSAIS DE MIGRATION DES CHLORURES EN REGIME STATIONNAIRE**no. projet** MCL 6**éprouvette:** C0,45 50

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)= 0.011 **$\Delta\psi$ (volts) =** 10**T (°K) =** 295**d (m) =** 0.074**Co (mol/L) =** 0.508**F (c/mol)** 96500**V1(m³) =** 0.0026**A (m²) =** 4.30E-03**V2(m³) =** 0.0026**R (j/K.mol) =** 8.314

date	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
11-07-95	0	220	6	0
12-07-95	27	188	173	4.88
13-07-95	53.5	199	545	15.37
14-07-95	72	194	1074	30.29
17-07-95	144.5	198	2285	64.45
20-07-95	216	n.d.	3260	91.95
26-07-95	362.5	n.d.	3899	109.98
28-07-95	405.5	n.d.	4499	126.90
31-07-95	477.5	n.d.	5131	144.73

no. projet MCL 6**éprouvette:** C0,45 50

Essai réalisé avec une solution à base de NaOH à 0,300 mol/L

L (m)= 0.011 **$\Delta\psi$ (volts) =** 10**T (°K) =** 295**d (m) =** 0.077**Co (mol/L) =** 0.508**F (c/mol)** 96500**V1(m³) =** 0.0026**A (m²) =** 4.66E-03**V2(m³) =** 0.0026**R (j/K.mol) =** 8.314

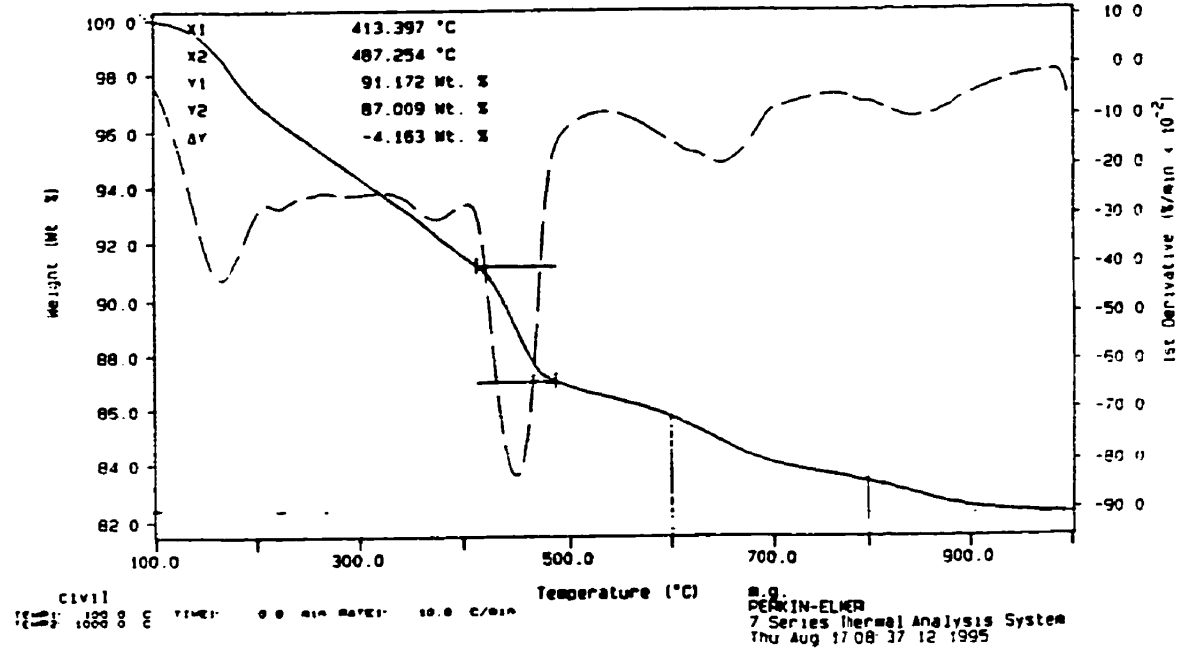
date	temps hrs	I mA	Cl- aval cum mg/L	Cl- aval cum mmol/L
11-07-95	0	220	3	0
12-07-95	27	188	71.5	2.02
13-07-95	53.5	199	693	19.55
14-07-95	72	194	896	25.27
17-07-95	144.5	198	1967	55.48
20-07-95	216	n.d.	3236	91.28
26-07-95	362.5	n.d.	3554	100.25
28-07-95	405.5	n.d.	4203	118.55
31-07-95	477.5	n.d.	5280	148.93

ANNEXE G

Courbes résultantes des analyses thermogravimétriques sur les mélanges de pâte de ciment ayant subi un essai de migration

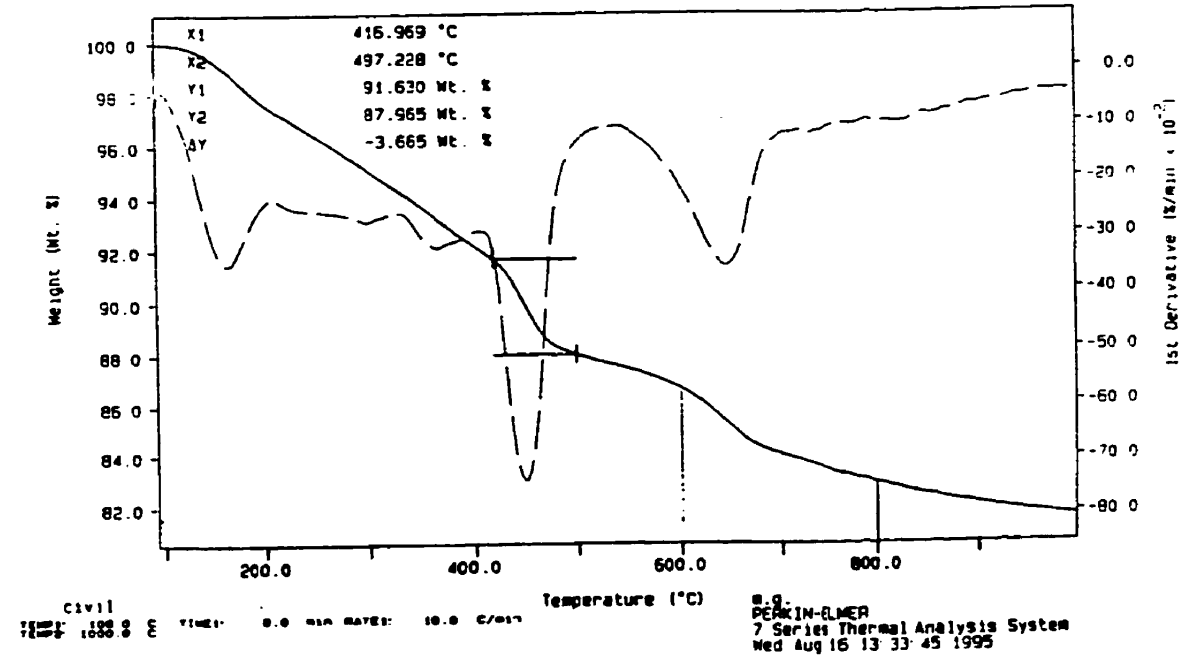
Curve 1: TGA
 File info: nov086 Thu Aug 17 08:33:49 1995
 Sample Weight: 16.836 mg
 P10 0.35 T0

P10 0.35 T0



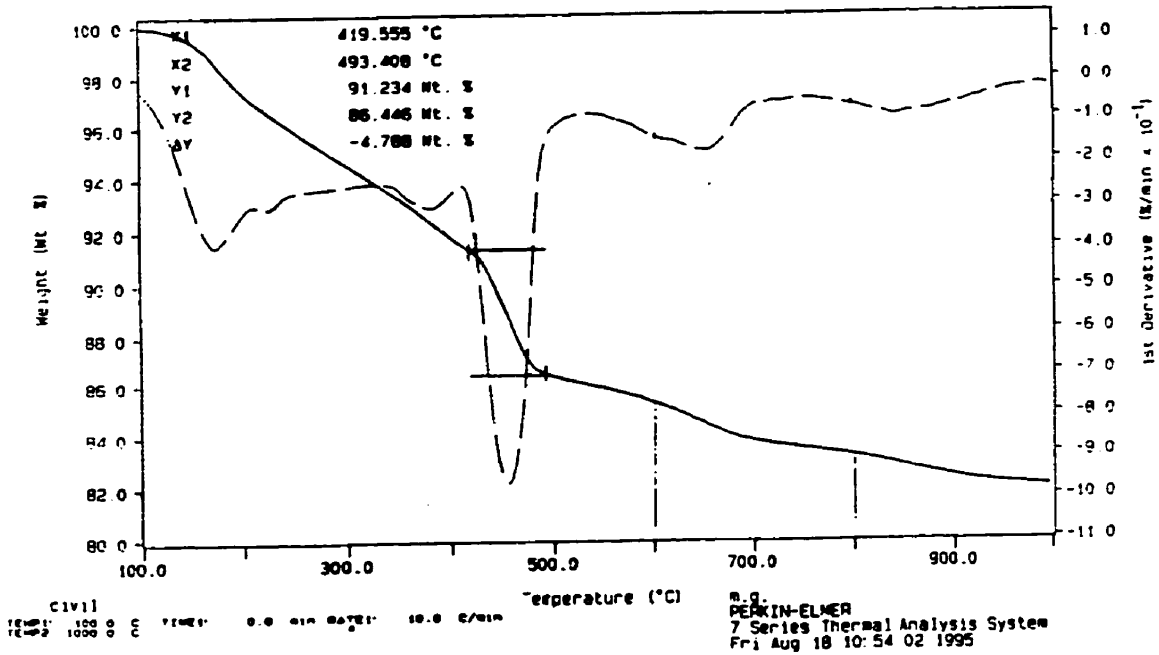
Curve 1: TGA
 File info: nov086 Wed Aug 16 13:25:02 1995
 Sample Weight: 18.260 mg
 M:gr 1 P10 0.35 #1

M:gr 1 P10 0.35 #1



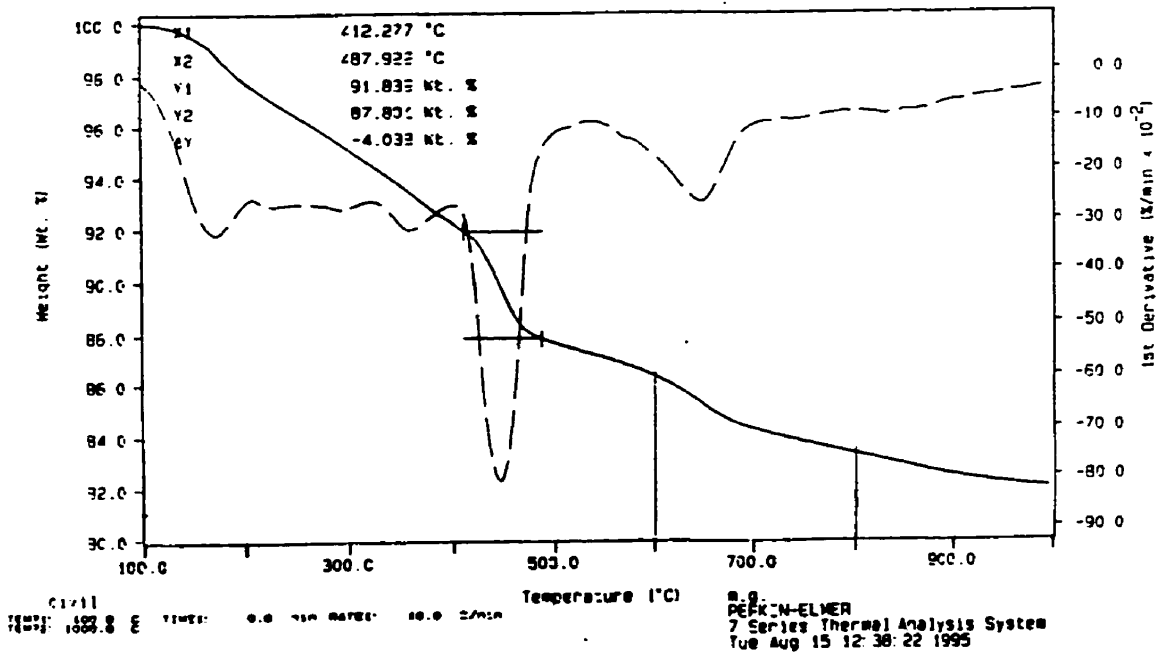
Curve 1: TGA
 File info: nov093 Fri Aug 18 08:50:31 1995
 Sample Weight: 20.353 mg
 P10 0.45 10

P10 0.45 10



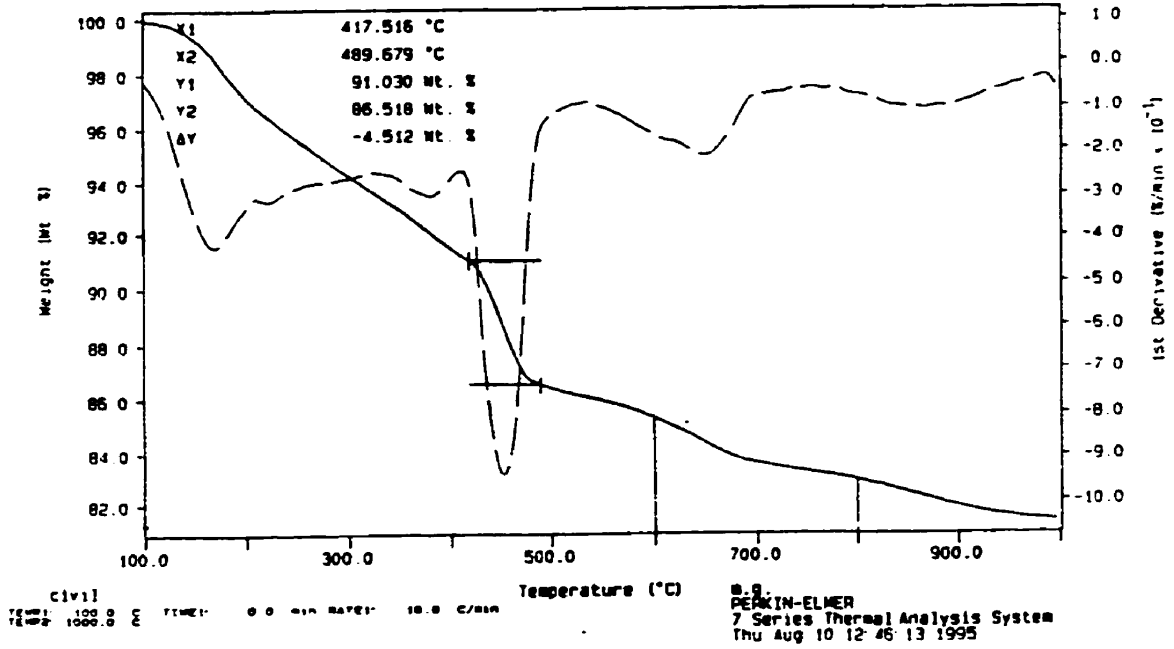
Curve 1: TGA
 File info: nov063 Tue Aug 15 12:16:09 1995
 Sample Weight: 20.980 mg
 Migr 1 P10 0.45 #1

Migr 1 P10 0.45 #1



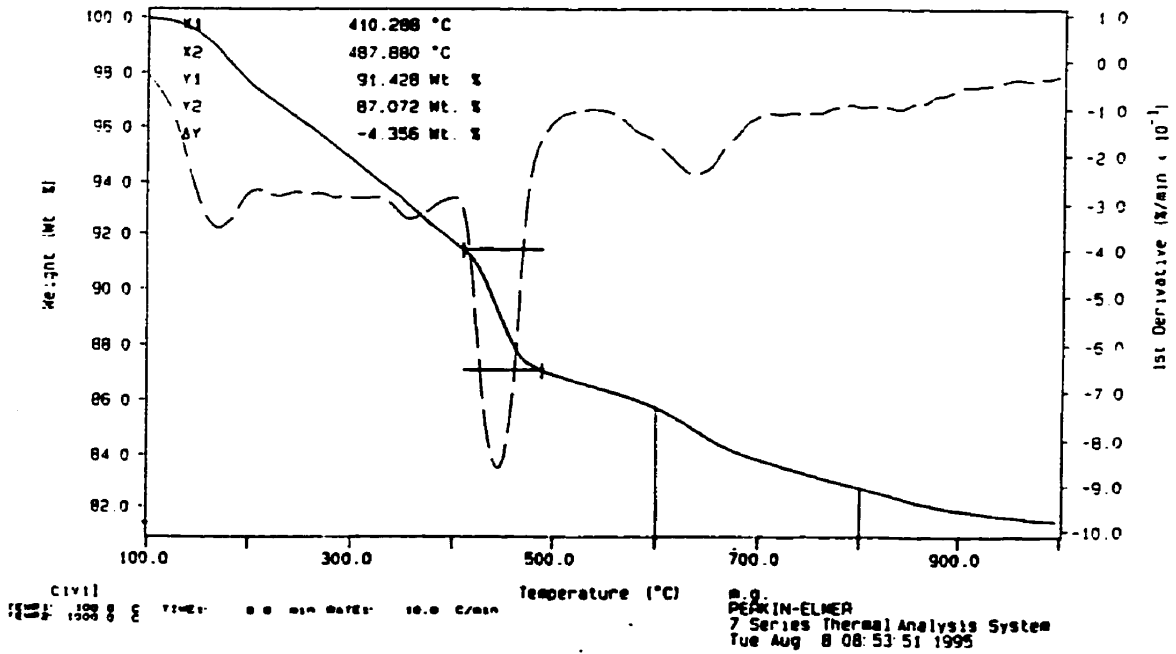
Curve 1: TGA
 File info: nov070 Thu Aug 10 08:43:45 1995
 Sample Weight: 16.800 mg
 P 10 0.55 T0

P 10 0.55 T0



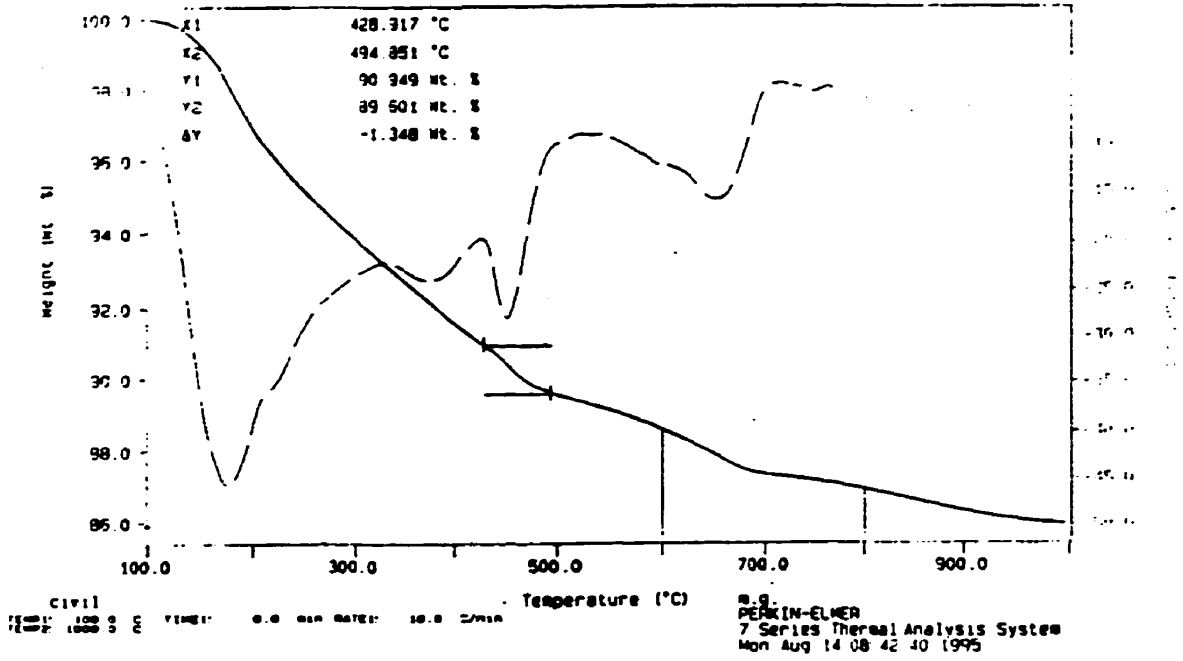
Curve 1: TGA
 File info: nov068 Tue Aug 8 08:42:13 1995
 Sample Weight: 17.830 mg
 Mgr 1 P 10 0.55 #1

Mgr 1 P 10 0.55 #1



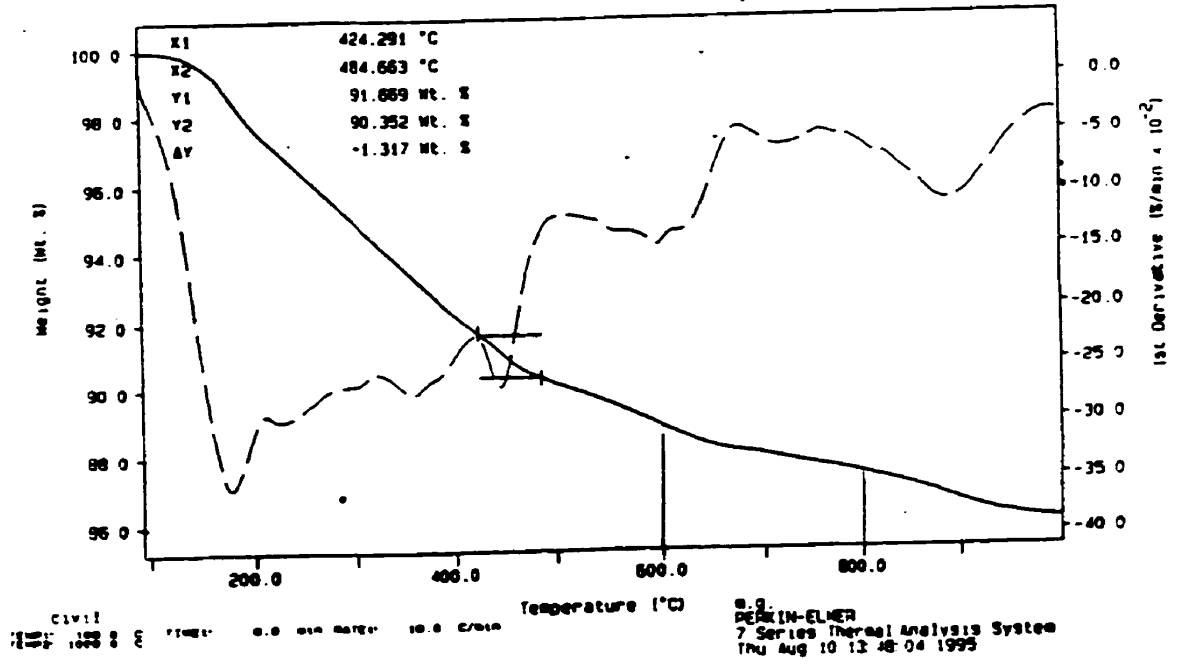
Curve 1: TGA
 File info: nov075 Mon Aug 14 08:36:32 1995
 Sample Weight: 23.024 mg
 Mgr: P FS 0.45 #0

P FS 0.45 #0



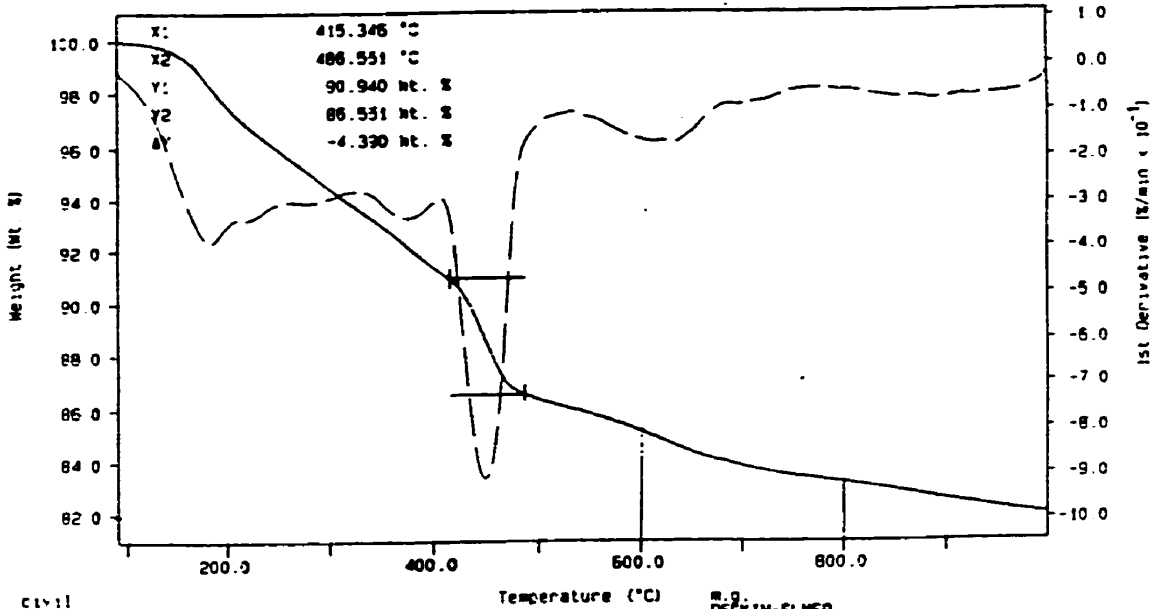
Curve 1: TGA
 File info: nov075 Thu Aug 10 13:12:34 1995
 Sample Weight: 19.060 mg
 Mgr: P FS 0.45 #1

Mgr: P FS 0.45 #1



Curvs 1 TGA
 File Info: qzav1 Mon Aug 14 12:41:12 1995
 Sample Weight: 17.044 mg
 P 30 0.45 10

P 30 0.45 10

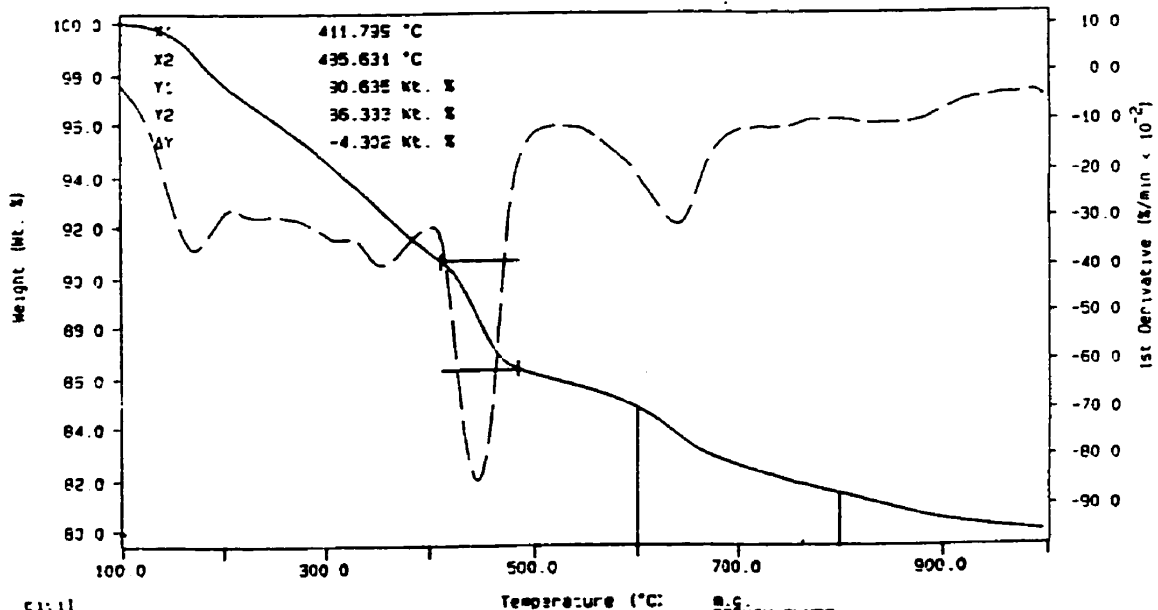


Clv11
 TGA 1: 500.0 °C R/THER: 0.0 min RATE: 10.0 C/min

M.G.
 PEKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Mon Aug 14 13:06:47 1995

Curve 1: TGA
 File Info: ncv080 Tue Aug 15 08:51:51 1995
 Sample Weight: 13.492 mg
 Mign 1 P 30 0.45 #1

Mign 1 P 30 0.45 #1

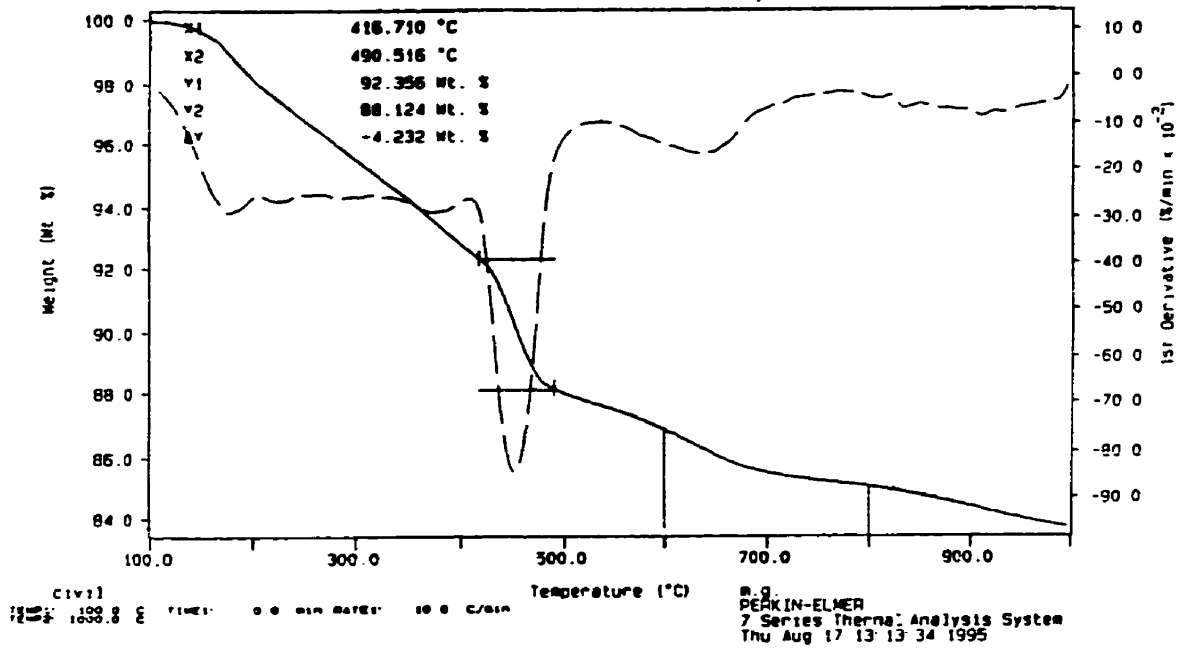


Cl: 11
 TGA 1: 1000.0 °C R/THER: 0.0 min RATE: 10.0 C/min

M.G.
 PEKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Tue Aug 15 10:04:19 1995

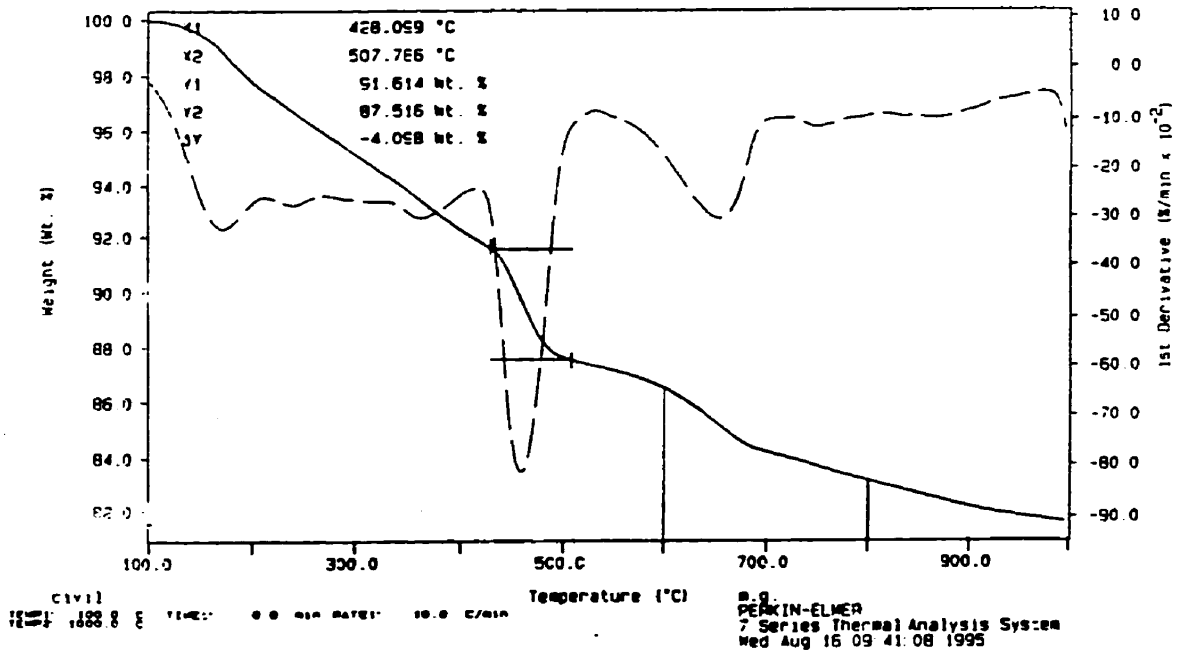
Curve 1: TGA
 File info: nov090 Thu Aug 17 12:56:49 1995
 Sample Weight: 16.004 mg
 P50 0.45 T0

P50 0.45 T0



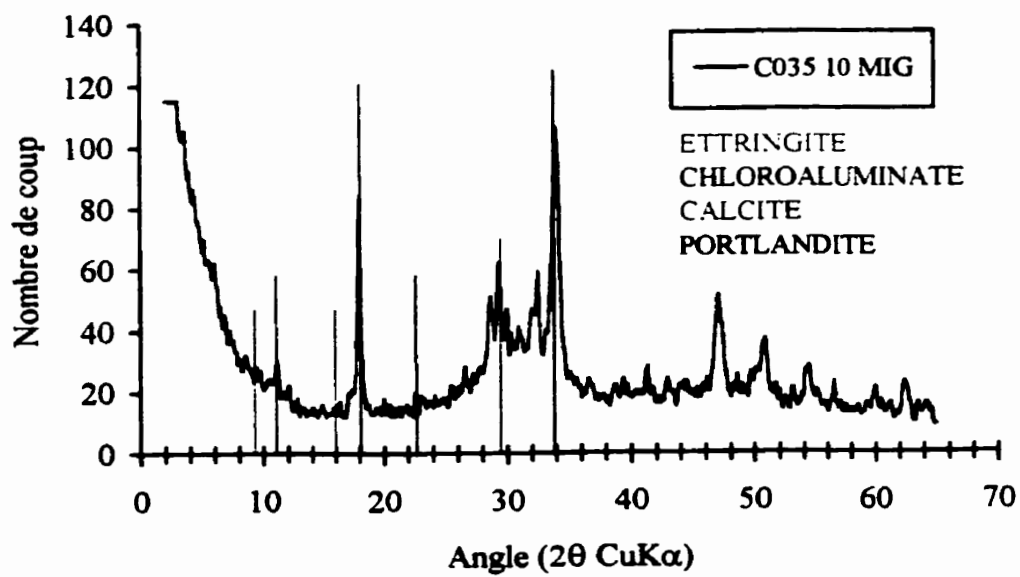
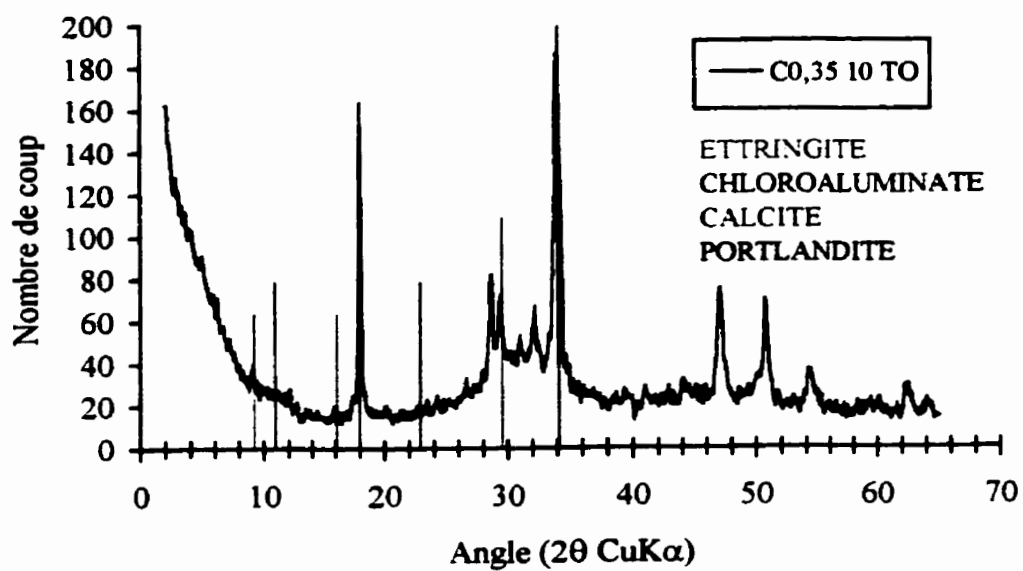
Curve 1: TGA
 File info: qsav1 Wed Aug 16 09:06:50 1995
 Sample Weight: 13.917 mg
 Mign 1 P50 0.45 #1

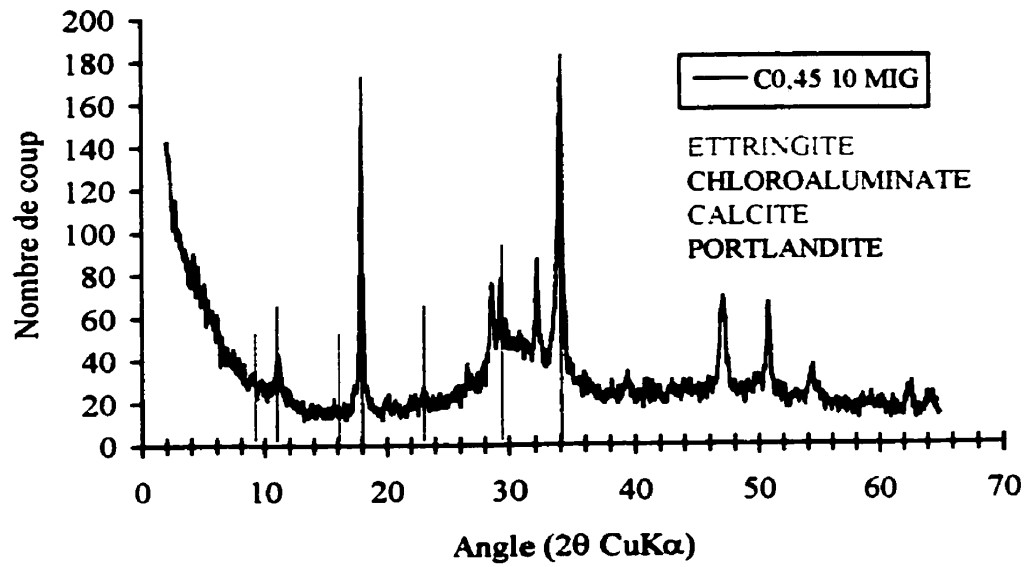
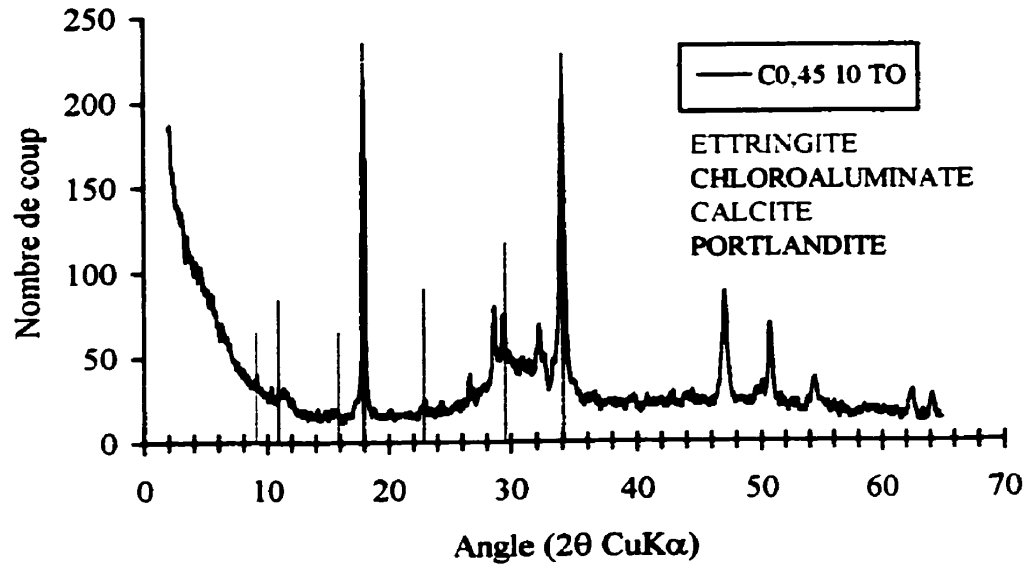
Mign 1 P50 0.45 #1

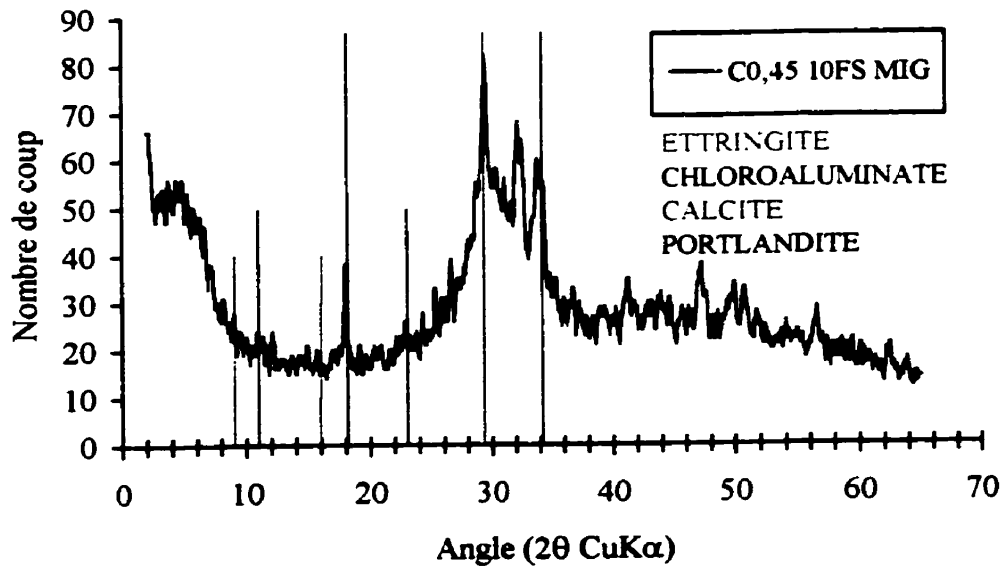
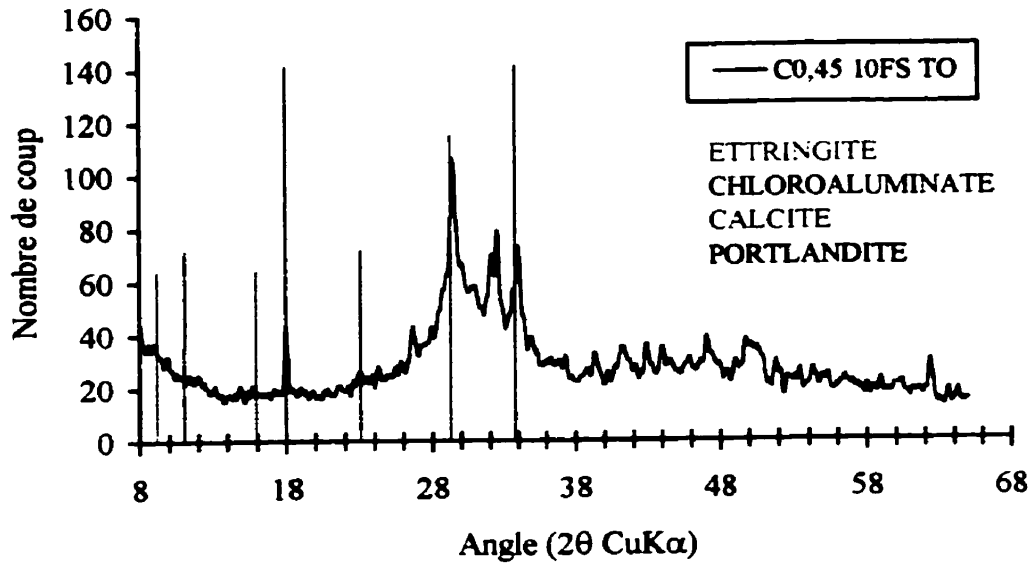


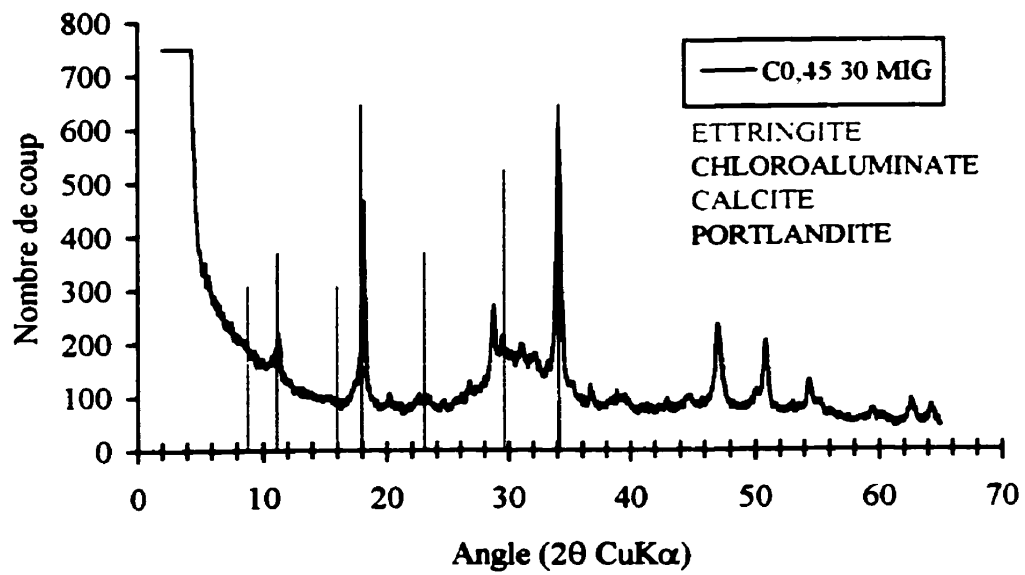
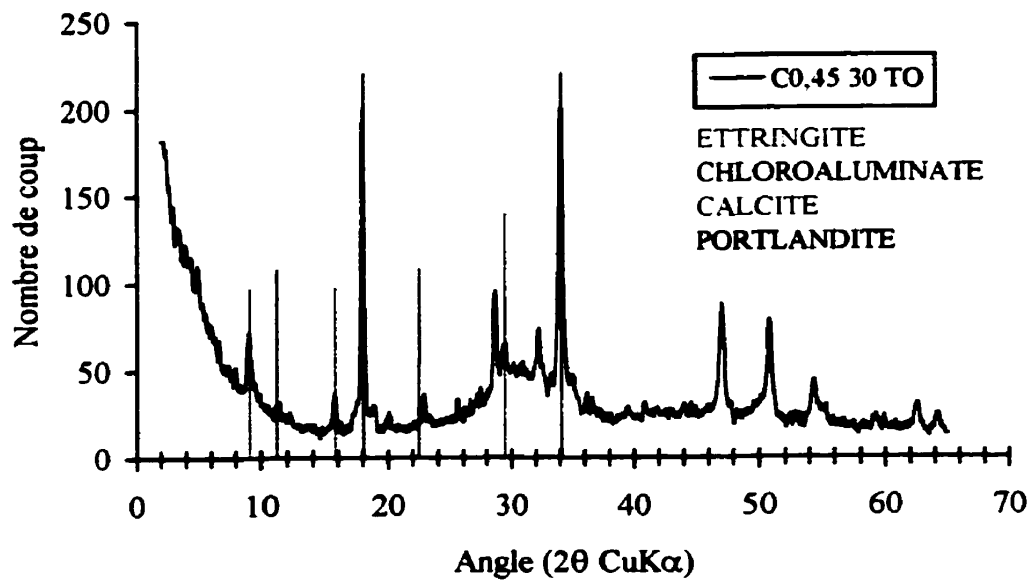
ANNEXE H

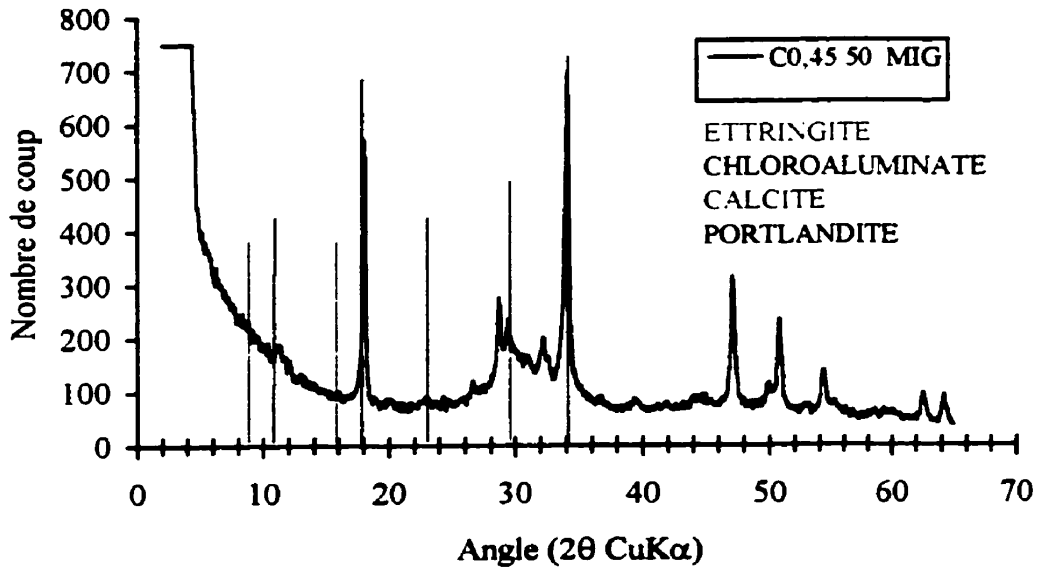
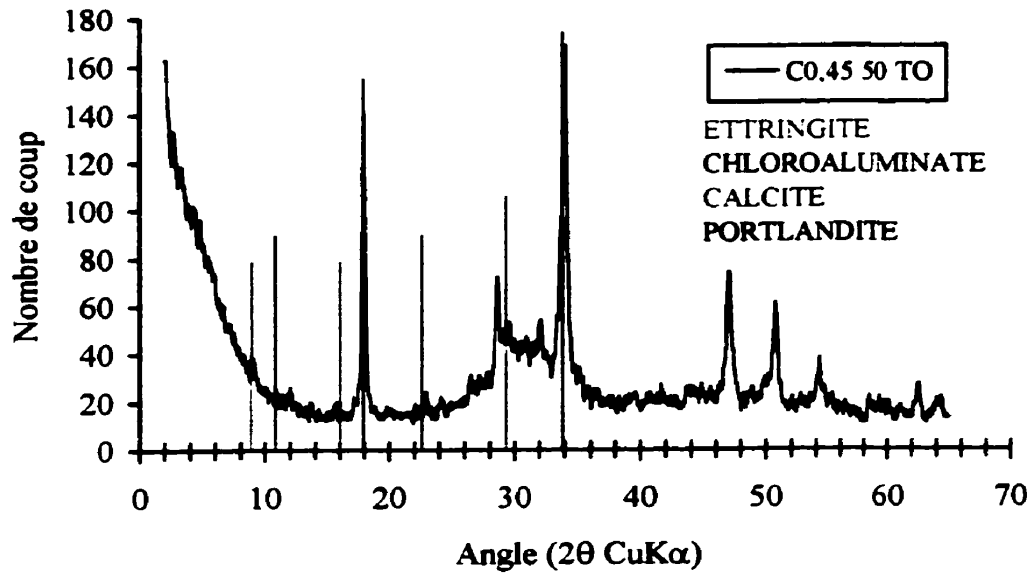
**Résultats des analyses de DRX sur les mélanges de pâte de ciment ayant subi un
essai de migration**

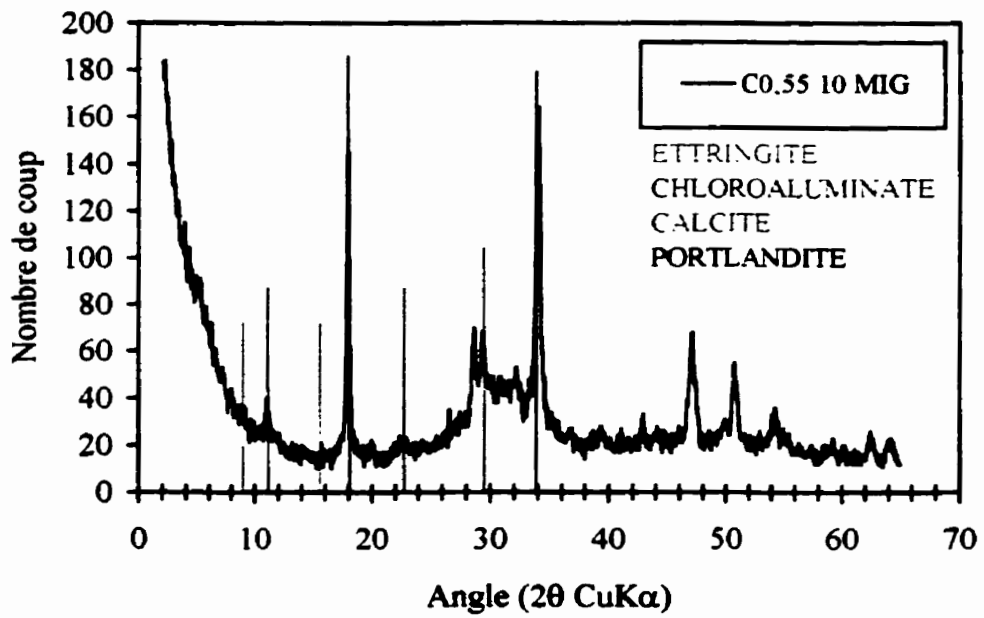
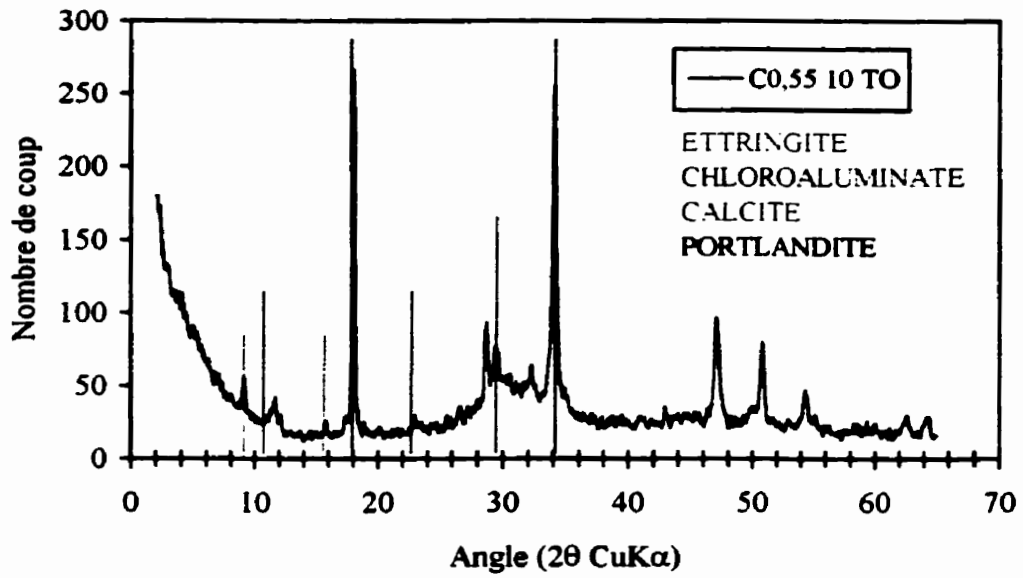












ANNEXE I

Article publié pour le colloque de la RILEM en octobre 1995 à St-Rémy-les-Chevreuse, France

Note concernant la notation de l'article de St-Rémy-Les-Chevreuses

Au moment où cet article a été écrit on faisait une distinction entre les coefficients de transport mesurés par l'essai de diffusion et par l'essai de migration car on était persuadé que les coefficients mesurés selon ces deux méthodes n'étaient pas semblables. Le coefficient de transport calculé avec l'essai de diffusion était noté D_e et appelé coefficient de diffusion, tandis que le coefficient de transport calculé à partir de l'essai de migration était noté M , pour coefficient de migration. Aujourd'hui, les coefficients calculés selon les deux méthodes sont notés D_e et communément appelé coefficient de diffusion. Cette dernière notation a été retenue car la diffusivité d'un matériau reste une caractéristique du matériau et doit être la même quel que soit la méthode utilisée pour calculer le coefficient de transport.

Determination of Chloride Diffusion Coefficient using two Different Steady-state Methods : Influence of Concentration Gradient

ARSENAULT, J.° *, BIGAS, J.-P.□ *, OLLIVIER, J.-P.*
*LMDC, INSA-UPS, Toulouse, France
°CRIB, U.Laval, Ste-Foy, Canada
□LMSC, Cergy-Pontoise, France

Abstract

The calculation of chloride transport coefficient into a concrete structure could be obtained from several techniques by conventional or accelerated diffusion tests in steady state conditions. In this paper an experimental series of tests was conducted on mortar samples by the traditional diffusion test in steady state conditions. The variation of concentration gradient is obtained by modifying the thickness of the samples and the chloride concentration in the upstream cell. At the end of the test, the effective chloride diffusion coefficient is determined for each sample. An other series of experiments consisted to test the same samples in an accelerated diffusion cell apparatus. This steady state method using an electrical field should accelerate the process of chloride penetration and then reduce the test duration.

A correlation between the two measurement methods is presented. The chloride diffusion coefficient of both methods is discussed considering the effect of sample thickness and the initial chloride concentration in the upstream cell.

Finally, a proposition for determination of the binding isotherm from a migration test is presented.

Keywords: Diffusion, Migration, Chloride concentration, Interactions, Chloride binding-capacity.

I Introduction

The calculation of free chloride penetration is of major importance in predicting the service life of reinforced concrete structures.

The distribution of chloride penetration is generally calculated from the solution to Fick's second law, equation (1), assuming a constant diffusion coefficient D and a semi-infinite medium, equation (2):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

$$c(x,t) = c_1 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (2)$$

where c : the chloride concentration;

$c_1 = c_{(x=0,t)}$: the concentration of the exposed face and equal to a constant;

t : the time of exposure;

erf : the error function.

The diffusion coefficient is determined from an immersion test: D corresponds to equation (2) that best fits the penetration profile after a certain time of exposure " t ".

To apply equation (2) for the calculation of D from an immersion test or for the prediction of the chloride penetration in a concrete structure it is important to define what is the concentration about [1].

Practically, these relations are not clear enough because chloride ions interact with hydrates in the cement-based materials. Consequently it is important to indicate the concentration which has to be considered: concentration of free ions, bound ions or total concentration.

Further more the diffusion coefficient in Fick's second law, i.e. for a non-steady state flow, depends on the interactions between concrete and chloride ions.

Chloride binding capacity is often represented by means of a chloride binding isotherm where the amount of bound chlorides (C_b) or total chlorides ($C_{tot} = C_b + C_f$) is presented as a fonction of free chloride concentration (C_f). The binding capacity is the slope of the chloride binding isotherm, equation(3):

$$\text{Binding capacity} = \frac{\partial c_b}{\partial c_f} \quad (3)$$

In fact, the apparent diffusion coefficient, which takes into account chloride binding, is not a constant because the binding isotherm is not linear [1]. The diffusion coefficient in Fick's second law may be written as follows:

$$D_{F_2} = \frac{D_{F_1}}{p \left(1 + \frac{\partial c_b}{\partial c_F} \right)} \quad (4)$$

where D_{F_1} : the diffusion coefficient of the Fick's first law;

p : the open porosity containing a liquid;

C_b, C_F : the concentrations of the bound chloride and free chloride;

$\frac{\partial c_b}{\partial c_F}$: the binding capacity.

If $\frac{\partial c_b}{\partial c_F}$ is assumed to be a constant, D_{F_2} is a constant but a lot of data indicate that the

chloride binding isotherm is non-linear, so the chloride binding capacity and D_{F_2} are far from being a constant. This question has been clarified in literature [1], [2].

D_{F_1} is often referred as the effective diffusion coefficient D_e . The value of D_e is usually determined in a diffusion cell experiment with a constant concentration gradient by measuring the steady-state flow.

D_{F_2} is termed the apparent diffusion coefficient [3], [4], and as we said before, if binding isotherm is not linear, this apparent diffusion coefficient won't be a constant value and the assumptions based on the penetration tests are not valid.

Another method to predict the chloride penetration consists in measuring the effective diffusion coefficient and determining the binding isotherm. Then the free chloride profiles into concrete can be simulated by numerical resolution of Fick's second Law.

Unfortunately, the measurement of the effective diffusion coefficient is time consuming for concrete specimens because a representative thickness is needed.

The binding isotherm can be experimentally determined [5] but the data are obtained on crushed specimens and the results are questionable because the real microstructure of concrete (microcracks) is not considered and this may influence the binding capacity. A method allowing the determination of the binding isotherm on bulk specimens of mortars has been recently presented [6].

In order to reduce the duration of the conventional diffusion test and to consider the initial structure of the sample this paper presents the first stage of an attempt to determine the effective diffusion coefficient and the binding isotherm from an accelerated tests conducted on concrete specimens. Accelerated test give us information about a certain the migration coefficient and we should establish the relationship between the diffusion and migration coefficients, than in the first part of this research, the effective diffusion coefficient measured on the same sample with a classical diffusion test are compared to those obtained with a migration test. The influence of the chloride concentration is highlighted.

In the second part, we present a method for the determination of binding isotherms on bulk specimens.

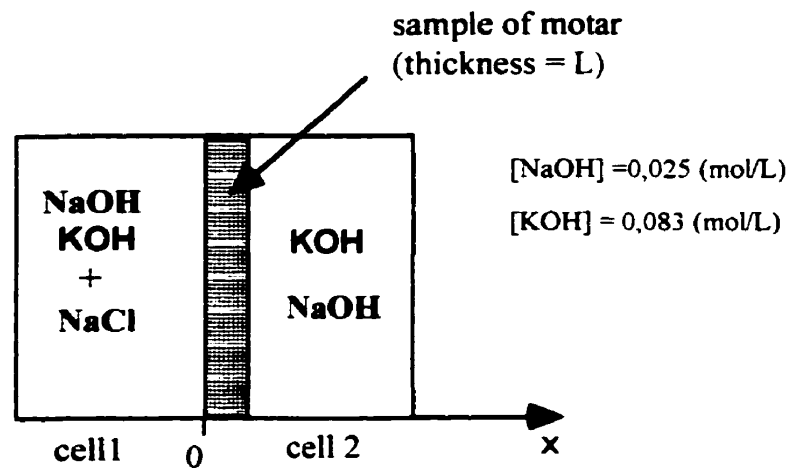
2 Research program

For the purpose of comparing the two methods, the effective diffusion coefficient has been measured both by means of classical and accelerated tests. To avoid the deviation due to the heterogeneity of the samples the two measurements have been successively conducted on the same sample and mortar has been used in order to shorten the pure diffusion experiment.

For studying the influence of the chloride concentration on $D_{F1} = D_e$, a same sample of mortar has been tested in an accelerated test under several concentration gradients.

2.1 Conventional diffusion test

The effective diffusion coefficient has been measured by means of the conventional set-up presented in figure 1.



at $t = 0$; $C_F = C_0$ for $x \leq 0$ and $C_F = 0$ for $x > 0$;
at $t > 0$; $C_F = C_0$ for $x \leq 0$ and $C_F = 0$ for $x \leq L$.

Figure 1: Illustration of a diffusion apparatus

The upstream cell (cell 1) contains a NaCl solution (used in various concentrations) and NaOH + KOH. The downstream cell (cell 2) contains a NaOH + KOH solution. NaOH and

KOH are used to simulate the bulk solution of the cement-based material. The diffusion coefficient has been evaluated from Fick's first law and represented by the following equation:

$$J = -D_e \frac{\partial c_F}{\partial x} \quad (5)$$

Where J is the flux of free chloride ions;
D_e : the effective diffusion coefficient;
dc_F/dx : the concentration gradient.

The downstream cell was regularly changed to maintain the last boundary condition (figure 1) and the chloride concentration in the renewed solution was measured by a potentiometric method.

2.2 Accelerated diffusion test

Recently, some researchers, among them TANG and NILSSON[7], ANDRADE [8], etc., proposed accelerated tests to reduce the duration of the diffusion test. Those accelerated tests involve applying a DC potential in the diffusion cell to accelerate the migration of chloride ions.

Figure 2 illustrates a modified process for an accelerated test. The solutions in each compartment are similar to the conventional set-up cells. A 10 volts DC potential is applied by two platinum grids electrodes. The presence of an electrical field in this device accelerates the ion transportation.

2.3 Materials and mixture proportions

The cement used for the fabrication of mortar specimens is an OPC (CPA-CEM I 42,5). The chemical composition of this cement is listed in table 1. The aggregate is a siliceous sand. Mix proportions are given in table 2.

Table 1. Chemical analysis

	%
SiO ₂	19,6
Al ₂ O ₃	4,8
Fe ₂ O ₃	3,2
CaO	64,1
MgO	0,9
K ₂ O	0,6
Na ₂ O	0,2
SO ₃	3,3
TiO ₂	0,3
MnO	0,1
Cr ₂ O ₃	0,001
P ₂ O ₅	0,3
LOI	2,6
free CaO	1,2
insoluble residue	0,2
Cl ⁻	0,01
S ²⁻	<0,01

Table 2. Mix proportions of mortar CPA-CEM I, W/C = 0,50

cement (kg/m ³)	519
sand 0.6/1.2mm (kg/m ³)	1067
sand 1.2/2.5mm (kg/m ³)	457
water (L/m ³)	257

2.4 Preparation of samples

Mortar cylinders approximately 220 mm long by 110 mm in diameter were cast following French specification NF P 18.404.

The cylinders were wet cured for 24 hours in a moist controlled room at 20°C before being removed from their mold, and were maintained in lime saturated water for 3 months.

2.5 Experimental program

The conventional and the accelerated diffusion tests were first conducted using the same mortar for specimens of various thicknesses.

The mortar cylinders were sliced in different thicknesses; 10, 15, 20 and 25 mm, and first tested in a conventional diffusion set up with different concentrations of chloride ions in the upstream cell; 1, 5, 10 and 20g/L. Each sample was tested over a period of approximately twelve months, and diffusion coefficients were measured. The next step was to test the same samples using the accelerated test apparatus with the same concentrations of chloride ions in the upstream cell.

In addition, a 10 mm sample was tested in the accelerated apparatus for different concentrations; 1, 5, 10, 20 and 40 g/L.

3 Results

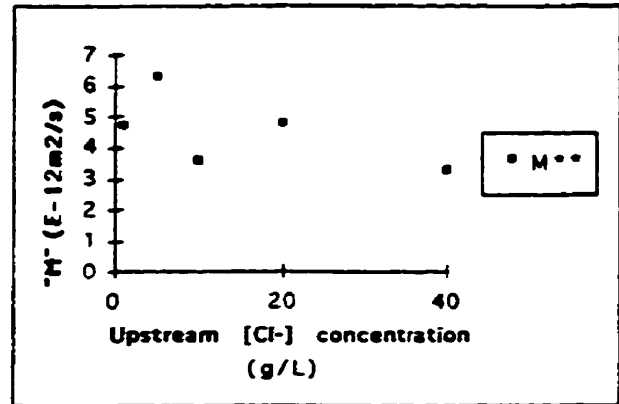
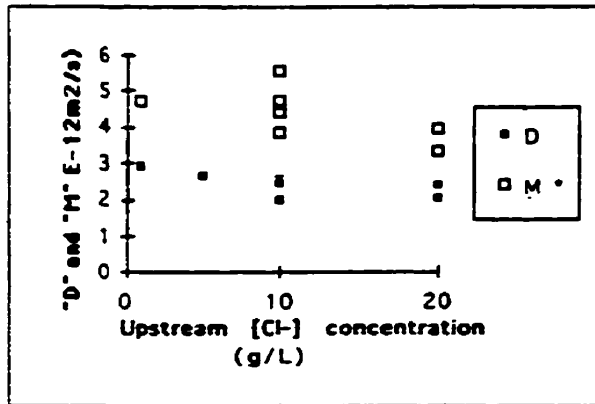
The results are summarized in table 3 and 4.

Table 3. Results of the conventional and accelerated diffusion test

thickness (mm)	Concentration of chloride Co (g/L)	Diffusion coefficient "D" ($10^{-12}m^2/s$)	Migration coefficient "M" ($10^{-12}m^2/s$)	M/D
10	1	2,93	4,72	1.6
10	5	2,63	---	
10	10	2,43	3,83	1.6
15	10	2,45	5,53	2.2
20	10	2,54	4,70	1.8
25	10	2,00	4,39	2.2
14	20	2,04	3,32	1.6
19,5	40	2,39	3,92	1.6

Table 4. Results of the accelerated diffusion test for 1 sample

thickness (mm)	Concentration of chloride Co (g/L)	Migration coefficient "M" ($10^{-12}m^2/s$)
10	1	4,72
10	5	6,28
10	10	3,55
10	20	4,75
10	40	3,27



M*: migration coefficient for various thicknesses of sample;
M**: migration coefficient of 10 mm thick sample.

Figure 3: Migration and diffusion coefficients with various initial concentrations Co.

Figure 4: Migration coefficients for one sample with various initial concentrations Co.

These results show that the migration coefficients are systematically greater than the diffusion coefficients for the same specimens : a factor difference of about 1.6 to 2.2 is noted between the two coefficients. But the fact remains that the problem of determination of the effective diffusion coefficient by means of migration test still exists. The thickness of the samples has no significant effect on diffusion coefficient "D" or on migration coefficient "M" (Fig 5) but these coefficients decrease slightly when the chloride concentration increases.

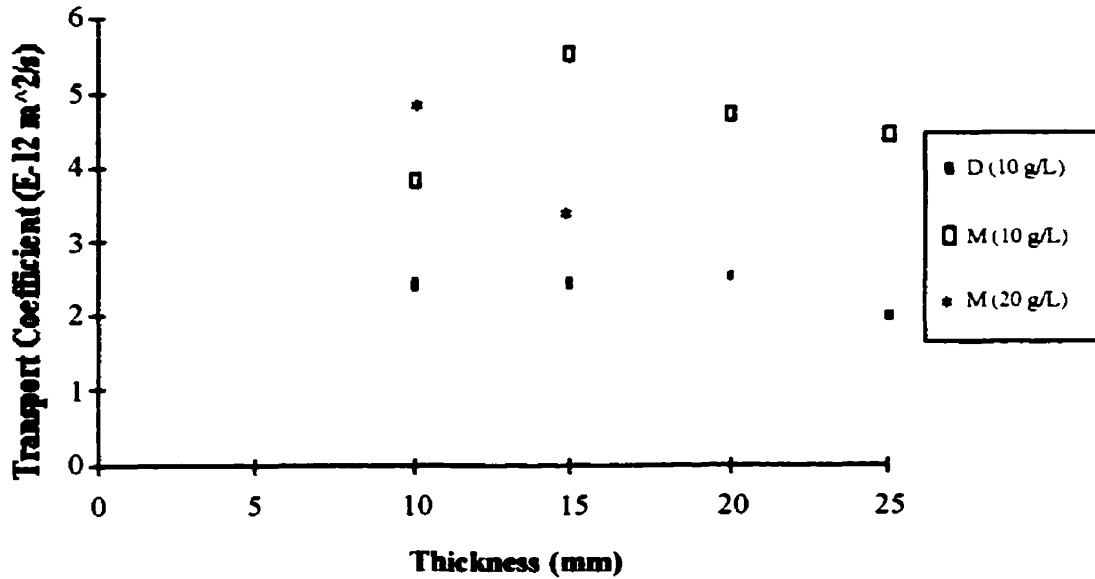


Figure 5: The effect of the sample thickness on diffusion and migration coefficients

The accelerated tests performed at different concentrations on the same specimen confirm this little variation. Such results have already been presented [9]. However, we propose to neglect this variation in the usual chloride concentration range (0 - 40 g/L).

4 Proposition for determination of the binding isotherm from migration tests

In the migration test, the profile of free chloride concentration into the concrete sample in the steady-state flow can be describe by the solution of the Nernst-Planck equation(6). With boundary conditions listed on figure 1, the equation of the profile is:

$$c_F = c_0 \frac{\exp(aL) - \exp(ax)}{\exp(aL) - 1} \quad (8)$$

$$\text{where..} a = \frac{zFU}{RTL}$$

Profile (1) given in the figure 6 corresponds to the experimental conditions of the accelerated test described in this paper but, for an DC potential of 2 volts.

Profile (2) in the same figure corresponds to an experiment leaded with a very low applied potential (U=0,5volt).

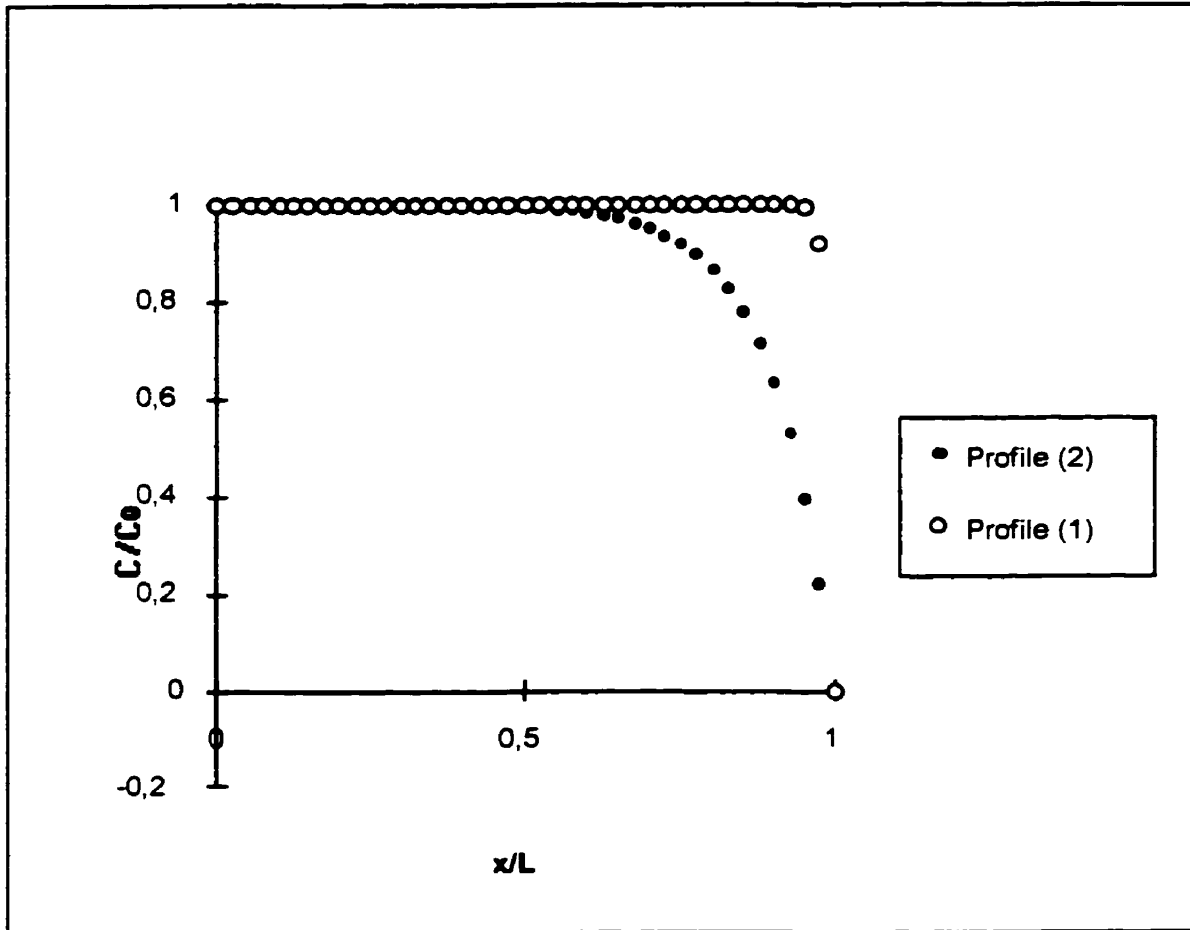


Figure 6: Profiles of chloride penetration for various potentials.

It can be noted that the free chloride concentration is approximately a constant through the whole thickness of the disk when the applied potential is at least 2 volts. It is then possible to measure the total chloride concentration by a classical chemical analysis and the concentration of the bound chloride can be deduced from the open porosity of the concrete.

To determine the binding isotherm, this experiment has to be performed for different upstream chloride concentrations ($C_0 = C_F$).

5 Discussion and conclusions

As expected the thickness of sample has no direct effect on diffusion and migration process except for the time for ions to pass through the sample and establish a regular flow.

A increase in chloride concentration in the upstream solution results in a decrease of diffusion coefficient. This can be explained by the fact that an increase in ion concentration

in a solution increases the ion activity and the movement of the ions in solution, hence reducing the diffusion velocity of ions through the sample.

On the other hand, results obtained with the addition of an electrical field in the diffusion test are not conclusive due to unexplain phenomena at this stage of experimentation.

In further investigations, we are particularly interested in the identification of the electrochemical phenomena controlling the migration of ions in the electrical field and the quantification of interactions of chloride ions with hydrated cement paste subjected to an electrical field; in our experiments, we propose to follow an approach similar to the method developed by BIGAS[10].

6 References

1. Massat, M., Nilsson, L.O., Ollivier, J.P., (1992), "A clarification of the fundamental relationships concerning ion diffusion in porous materials", Third international colloquium Material Science and restoration, Esslingen, Deutschland.
2. Nilsson, L.O., Massat, M., Tang, L. (1994), "The effect of non-linear chloride binding on the prediction of the chloride penetration into concrete structures", Third CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, Edited by V.M. Malhotra, ACI Special Publication SP-145, pp.469-487.
3. Atkinson, A., Nickerson, A.K. (1984), "The diffusion of ions through water-saturated cement", Journal of materials Science, vol.19, pp. 3068-3078.
4. Marchand, J., Gerard, B., (1995), "New development in the modeling of mass transport processes in cement-based composites", Second CANMET/ACI International Symposium on Advances in Concrete Technology, Edited by Malhotra, ACI Special Publication SP-154, pp.169-210.
5. Tang, L., Nilsson, L.O., (1993), "Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars", Cement and Concrete Research, Vol.23, N°2, pp.247-253.
6. Bigas, J.-P., Lambert, F., Ollivier, J.P., (1995), "Modelisation globale des interactions physico-chimiques regies par des isothermes non linéaires entre les ions chlore et le mortier de ciment portland" to be published in Materials and Structures.
7. Tang, L., Nilsson, L.O., (1992), "Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field", ACI Materials Journal, Vol.89, N°1, pp.49-53.
8. Andrade, C.,(1993), "Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements", Cement and Concrete Research, Vol.23, N°3, pp.724-742.
9. Chatterji, S. (1994), "Transportation of ions through cement based materials. Part 3: Experimental evidence for the basic equations and some important deduction." Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 7, pp.1229-1236.
10. Bigas, J.P., (1994), "La diffusion des ions chlore dans les mortiers", These de Doctorat INSA- genie civil, INSA de Toulouse, 203 p.

ANNEXE J

Données recueillies des essais de diffusion sur le mortier M1 pour différentes concentrations en chlorures

ESSAIS DE DIFFUSION DES CHLORURES EN RÉGIME STATIONNAIRE

éprouvette:	C1	MI 21	Date :	début:	9/7/96
Co (moy.):	1 g/l	0,0282 mol/L		fin:	11/5/98
Caract. épr.:	diamètre (mm):	70			
	épaisseur (mm):	16			

Date (jj/mm/aa)	Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- (mg/L)	Cl- aval cum (mg/L)	Cl- aval cum (mmol/L)
09-07-92	0	0	0	0	0
12-09-92	66	1584	0	0	0
07-01-93	183	4392	2.3	2.3	0.06
05-03-93	240	5760	6.8	6.8	0.19
04-05-93	300	7200	7.8	14.6	0.41
16-06-93	342	8208	8.1	22.7	0.64
09-07-97	365	8760	7.5	30.2	0.85
08-09-97	426	10224	15.3	45.5	1.28
09-10-97	457	10968	9.7	55.2	1.56
12-11-97	491	11784	8.6	63.8	1.80
10-12-97	519	12456	6.6	70.4	1.99
12-01-98	552	13248	7.8	78.2	2.21
9-02-98	580	13920	5.45	83.65	2.36
16-03-98	615	14760	6.9	90.55	2.55
14-04-98	644	15456	5.6	96.15	2.71
11-05-98	671	16104	5.3	101.45	2.86

éprouvette:	C2	MI 5G	Date :	début:	9/7/96
Co (moy.):	1 g/l	0,0282 mol/L		fin:	11/5/98
Caract. épr.:	diamètre (mm):	70			
	épaisseur (mm):	16			

Date (jj/mm/aa)	Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- (mg/L)	Cl- aval cum (mg/L)	Cl- aval cum (mmol/L)
09-07-92	0	0	0	0	0
12-09-92	66	1584	0	0	0
07-01-93	183	4392	2.1	2.1	0.06
05-03-93	240	5760	6.38	6.38	0.18
04-05-93	300	7200	7.5	13.88	0.39
16-06-93	342	8208	8.73	22.61	0.64
09-07-97	365	8760	4.9	27.51	0.78
08-09-97	426	10224	12.3	39.81	1.12
09-10-97	457	10968	8.3	48.11	1.36
12-11-97	491	11784	7.7	55.81	1.57
10-12-97	519	12456	4.9	60.71	1.71
12-01-98	552	13248	5.1	65.81	1.86
9-02-98	580	13920	4.55	70.36	1.98
16-03-98	615	14760	4.8	75.16	2.12
14-04-98	644	15456	4.2	79.36	2.24
11-05-98	671	16104	4.7	84.06	2.37

ESSAIS DE DIFFUSION DES CHLORURES EN RÉGIME STATIONNAIRE

éprouvette: C3	MI_2H	Date :	début: 9/7/96
Co (moy.) : 5.03 g/l	0,142 mol/L		fin: 11/5/98
Caract. épr.: diamètre (mm):	70		
épaisseur (mm):	16		

Date (jj/mm/aa)	Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- (mg/L)	Cl-aval cum (mg/L)	Cl-aval cum (mmol/L)
09-07-92	0	0	0	0	0
12-09-92	66	1584	0	0	0
07-01-93	183	4392	47.3	47.3	1.33
05-03-93	240	5760	89.93	89.93	2.54
04-05-93	300	7200	46.8	136.73	3.86
16-06-93	342	8208	39.07	175.8	4.96
09-07-97	365	8760	19.9	195.7	5.52
08-09-97	426	10224	49.2	244.9	6.91
09-10-97	457	10968	30.3	275.2	7.76
12-11-97	491	11784	26.4	301.6	8.51
10-12-97	519	12456	19	320.6	9.04
12-01-98	552	13248	20.4	341	9.62
9-02-98	580	13920	17.2	358.2	10.10
16-03-98	615	14760	22	380.2	10.72
14-04-98	644	15456	17.8	398	11.23
11-05-98	671	16104	16.9	414.9	11.70

éprouvette: C5	MI_2J	Date :	début: 9/7/96
Co (moy.) : 10.02 g/l	0,282 mol/L		fin: 11/5/98
Caract. épr.: diamètre (mm):	70		
épaisseur (mm):	16		

Date (jj/mm/aa)	Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- (mg/L)	Cl-aval cum (mg/L)	Cl-aval cum (mmol/L)
09-07-92	0	0	0	0	0
12-09-92	66	1584	0	0	0
07-01-93	183	4392	134	134	3.78
05-03-93	240	5760	239	373	10.52
04-05-93	300	7200	121	494	13.93
16-06-93	342	8208	164.01	658.01	18.56
09-07-97	365	8760	53.1	711.11	20.06
08-09-97	426	10224	119.2	830.31	23.42
09-10-97	457	10968	68	898.31	25.34
12-11-97	491	11784	58.3	956.61	26.98
10-12-97	519	12456	42	998.61	28.17
12-01-98	552	13248	44.8	1043.41	29.43
9-02-98	580	13920	37.95	1081.36	30.50
16-03-98	615	14760	48.3	1129.66	31.86
14-04-98	644	15456	37.4	1167.06	32.92
11-05-98	671	16104	39.4	1206.46	34.03

ESSAIS DE DIFFUSION DES CHLORURES EN RÉGIME STATIONNAIRE

éprouvette: C6	MI_5B	Date: 9/7/96
Co (moy.): 10,02 g/l	0,282 mol/L	fin: 11/5/96
Caract. épr.: diamètre (mm): 70		
épaisseur (mm): 16		

Date (jj/mm/aa)	Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- (mg/L)	Cl- aval cum (mg/L)	Cl- aval cum (mmol/L)
09-07-92	0	0	0	0	0
12-09-92	66	1584	143	143	4.033509153
07-01-93	183	4392	423.4	423.4	11.94
05-03-93	240	5760	602.4	602.4	16.99
04-05-93	300	7200	299.8	902.2	25.45
16-06-93	342	8208	99	1001.2	28.24
09-07-97	365	8760	107.3	1108.5	31.27
08-09-97	426	10224	226.3	1334.8	37.65
09-10-97	457	10968	115.1	1449.9	40.90
12-11-97	491	11784	104.6	1554.5	43.85
10-12-97	519	12456	67.2	1621.7	45.74
12-01-98	552	13248	92.1	1713.8	48.34
9-02-98	580	13920	68.3	1782.1	50.27
16-03-98	615	14760	79.8	1861.9	52.52
14-04-98	644	15456	60	1921.9	54.21
11-05-98	671	16104	58.5	1980.4	55.86

éprouvette: C7	MI_2G	Date: 9/7/96
Co (moy.): 20,3 g/l	0,573 mol/L	fin: 11/5/96
Caract. épr.: diamètre (mm): 70		
épaisseur (mm): 16		

Date (jj/mm/aa)	Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- (mg/L)	Cl- aval cum (mg/L)	Cl- aval cum (mmol/L)
09-07-92	0	0	0	0	0
12-09-92	66	1584	0	0	0
07-01-93	183	4392	250	250	7.05
05-03-93	240	5760	419	419	11.82
04-05-93	300	7200	204	623	17.57
16-06-93	342	8208	181.4	804.4	22.69
09-07-97	365	8760	96.7	901.1	25.42
08-09-97	426	10224	263.2	1164.3	32.84
09-10-97	457	10968	169.5	1333.8	37.62
12-11-97	491	11784	148.3	1482.1	41.80
10-12-97	519	12456	105.5	1587.6	44.78
12-01-98	552	13248	116.8	1704.4	48.07
9-02-98	580	13920	97.7	1802.1	50.83
16-03-98	615	14760	124.7	1926.8	54.35
14-04-98	644	15456	97.7	2024.5	57.10
11-05-98	671	16104	97.4	2121.9	59.85

ESSAIS DE DIFFUSION DES CHLORURES EN RÉGIME STATIONNAIRE

éprouvette: C8	M1 5P	Date :	début:	9/7/96
Co (moy.): 20,3 g/l	0,573 mol/L		fin:	11/5/98
Caract. épr.: diamètre (mm)	70			
épaisseur (mm)	16			

Date (jj/mm/aa)	Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- (mg/L)	Cl- aval cum (mg/L)	Cl- aval cum (mmol/L)
09-07-92	0	0	0	0	0
12-09-92	66	1584	5.8	5.8	0.16
07-01-93	183	4392	268.5	268.5	7.57
05-03-93	240	5760	456.5	456.5	12.88
04-05-93	300	7200	214.3	670.8	18.92
16-06-93	342	8208	187.12	857.92	24.20
09-07-97	365	8760	101.11	959.03	27.05
08-09-97	426	10224	272.8	1231.83	34.75
09-10-97	457	10968	168.6	1400.43	39.50
12-11-97	491	11784	158.9	1559.33	43.98
10-12-97	519	12456	114.8	1674.13	47.22
12-01-98	552	13248	130.75	1804.88	50.91
9-02-98	580	13920	110.5	1915.38	54.03
16-03-98	615	14760	146	2061.38	58.14
14-04-98	644	15456	118.4	2179.78	61.48
11-05-98	671	16104	120.2	2299.98	64.87

éprouvette: C9	M1 5H	Date :	début:	9/7/96
Co (moy.): 29,5 g/l	0,832 mol/L		fin:	11/5/98
Caract. épr.: diamètre (mm)	70			
épaisseur (mm)	16			

Date (jj/mm/aa)	Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- (mg/L)	Cl- aval cum (mg/L)	Cl- aval cum (mmol/L)
09-07-92	0	0	0	0	0
12-09-92	66	1584	7.9	7.9	0.22
07-01-93	183	4392	347	347	9.79
05-03-93	240	5760	578	578	16.30
04-05-93	300	7200	271.5	849.5	23.96
16-06-93	342	8208	196.3	1045.8	29.50
09-07-97	365	8760	122.4	1168.2	32.95
08-09-97	426	10224	327.6	1495.8	42.19
09-10-97	457	10968	209	1704.8	48.09
12-11-97	491	11784	206	1910.8	53.90
10-12-97	519	12456	150.6	2061.4	58.14
12-01-98	552	13248	175.8	2237.2	63.10
9-02-98	580	13920	149.5	2386.7	67.32
16-03-98	615	14760	188.7	2575.4	72.64
14-04-98	644	15456	150.2	2725.6	76.88
11-05-98	671	16104	158	2883.6	81.34

ESSAIS DE DIFFUSION DES CHLORURES EN RÉGIME STATIONNAIRE

éprouvette: C10	MI 3B	Date :	début:	9/7/96
Co (moy.): 29,5 g/l	0,852 mol/L		fin:	11/5/98
Caract. épr.: diamètre (mm):	70			
épaisseur(mm):	16			

Date (jj/mm/aa)	Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- (mg/L)	Cl- aval cum (mg/L)	Cl- aval cum (mmol/L)
09-07-92	0	0	0	0	0
12-09-92	66	1584	9.5	9.5	0.27
07-01-93	183	4392	267.6	267.6	7.55
05-03-93	240	5760	452.6	452.6	12.77
04-05-93	300	7200	228.7	681.3	19.22
16-06-93	342	8208	231.14	912.44	25.74
09-07-97	365	8760	108.5	1020.94	28.80
08-09-97	426	10224	291.4	1312.34	37.02
09-10-97	457	10968	184.2	1496.54	42.21
12-11-97	491	11784	171.5	1668.04	47.05
10-12-97	519	12456	126.9	1794.94	50.63
12-01-98	552	13248	140.9	1935.84	54.60
9-02-98	580	13920	118.3	2054.14	57.94
16-03-98	615	14760	153.6	2207.74	62.27
14-04-98	644	15456	127.5	2335.24	65.87
11-05-98	671	16104	124.4	2459.64	69.38

éprouvette: C11	MI 3D	Date :	début:	9/7/96
Co (moy.): 50,6 g/l	1,427 mol/L		fin:	11/5/98
Caract. épr.: diamètre (mm):	70			
épaisseur(mm):	16			

Date (jj/mm/aa)	Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- (mg/L)	Cl- aval cum (mg/L)	Cl- aval cum (mmol/L)
09-07-92	0	0	0	0	0
12-09-92	66	1584	56	56	1.58
07-01-93	183	4392	694.7	694.7	19.59
05-03-93	240	5760	1109.7	1109.7	31.30
04-05-93	300	7200	453.1	1562.8	44.08
16-06-93	342	8208	391.92	1954.72	55.14
09-07-97	365	8760	201.6	2156.32	60.82
08-09-97	426	10224	552.4	2708.72	76.40
09-10-97	457	10968	348.2	3056.92	86.22
12-11-97	491	11784	317.2	3374.12	95.17
10-12-97	519	12456	234.8	3608.92	101.79
12-01-98	552	13248	265.9	3874.82	109.29
9-02-98	580	13920	224.8	4099.62	115.64
16-03-98	615	14760	289.3	4388.92	123.80
14-04-98	644	15456	240	4628.92	130.56
11-05-98	671	16104	227.7	4856.62	136.99

ESSAIS DE DIFFUSION DES CHLORURES EN RÉGIME STATIONNAIRE

éprouvette: C12	MI_2E	Date:	début:	9/7/96
Co (moy.): 50,6 g/l	1,427 mol/L		fin:	11/5/98
Caract. épr.: diamètre (mm):	70			
épaisseur (mm):	16			

Date (jj/mm/aa)	Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- (mg/L)	Cl-aval cum (mg/L)	Cl-aval cum (mmol/L)
09-07-92	0	0	0	0	0
12-09-92	66	1584	8.4	8.4	0.24
07-01-93	183	4392	345.1	345.1	9.73
05-03-93	240	5760	592.1	592.1	16.70
04-05-93	300	7200	287.6	879.7	24.81
16-06-93	342	8208	263.7	1143.4	32.25
09-07-97	365	8760	139.4	1282.8	36.18
08-09-97	426	10224	393.9	1676.7	47.29
09-10-97	457	10968	241.1	1917.8	54.09
12-11-97	491	11784	222.4	2140.2	60.37
10-12-97	519	12456	168.6	2308.8	65.12
12-01-98	552	13248	195.1	2503.9	70.63
9-02-98	580	13920	167	2670.9	75.34
16-03-98	615	14760	226.5	2897.4	81.73
14-04-98	644	15456	187.2	3084.6	87.01
11-05-98	671	16104	176.2	3260.8	91.98

ANNEXE K

**Données recueillies des essais de diffusion réalisés avec différents mélanges de pâte
de ciment**

ESSAIS DE DIFFUSION DES CHLORURES EN RÉGIME STATIONNAIRE

épreuve: C0,35 10#1
 Co : 0.57 mol/L
 diamètre : 80 mm
 épaisseur: 11.25 mm

Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- cum (mg/L)	Cl- cum (mmol/L)
0	0	0	0
53	1272	7.33	0.21
77	1848	14.63	0.41
106	2544	8.58	0.24
134	3216	19.92	0.56
178	4272	24.43	0.69
289	6936	45.29	1.28
397	9528	126.78	3.58
489	11736	194.25	5.48
648	15576	266.3	7.51

épreuve: C0,35 10#2
 Co : 0.568 mol/L
 diamètre : 80 mm
 épaisseur: 11.25 mm

Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- cum (mg/L)	Cl- cum (mmol/L)
0	0	0	0
53	1272	6.9	0.19
77	1848	14.5	0.41
134	3216	18.27	0.52
178	4272	18.6	0.52
289	6936	36.84	1.04
397	9528	61.7	1.74
489	11736	82.25	2.32
648	15576	113.1	3.19

épreuve: C0,45 30#1
 Co : 0.536 mol/L
 diamètre : 80 mm
 épaisseur: 11.25 mm

Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- cum (mg/L)	Cl- cum (mmol/L)
0	0	0	0
53	1272	54.5	1.54
77	1848	156.5	4.41
106	2544	252.7	7.13
134	3216	325.5	9.18
143	3432	349.9	9.87
178	4272	443.1	12.50
289	6936	840.3	23.70
397	9528	1200	33.85
450	10800	1308.42	36.91

épreuve: C0,45 30#2
 Co : 0.547 mol/L
 diamètre : 80 mm
 épaisseur: 11.25 mm

Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- cum (mg/L)	Cl- cum (mmol/L)
0	0	0	0
53	1272	60.6	1.71
77	1848	117.1	3.30
106	2544	192.2	5.42
134	3216	253.8	7.16
143	3432	332.5	9.38
178	4272	354.3	9.99
289	6936	608.2	17.16
397	9528	877.2	24.74
450	10800	992.1	27.98

ESSAIS DE DIFFUSION DES CHLORURES EN RÉGIME STATIONNAIRE

éprouvette: C0,45 50#1

Co : 0.551 mol/L

diamètre : 80 mm

épaisseur: 11.25 mm

éprouvette: C0,45 50#2

Co : 0.551 mol/L

diamètre : 80 mm

épaisseur: 11.25 mm

Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- cum (mg/L)	Cl- cum (mmol/L)
0	0	0	0
1	24	10	0.28
53	1272	28.2	0.80
77	1848	68.3	1.93
106	2544	182.01	5.13
134	3216	168.9	4.76
178	4272	226.96	6.40
289	6936	361.1	10.19
397	9528	613.94	17.32
450	10800	688.7	19.43

Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- cum (mg/L)	Cl- cum (mmol/L)
0	0	0	0
53	1272	26	0.73
77	1848	68	1.92
106	2544	106	2.99
134	3216	165.6	4.67
143	3432	178.2	5.03
178	4272	237.3	6.69
289	6936	404.1	11.40
397	9528	615.4	17.36
450	10800	672.53	18.97

éprouvette: C0,55 10#1

Co : 0.539 mol/L

diamètre : 80 mm

épaisseur: 11.25 mm

éprouvette: C0,55 10#2

Co : 0.533 mol/L

diamètre : 80 mm

épaisseur: 11.25 mm

Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- cum (mg/L)	Cl- cum (mmol/L)
0	0	0	0
53	1272	44.2	1.25
77	1848	62.9	1.77
106	2544	105.8	2.98
134	3216	160.2	4.52
289	6936	452.7	12.77
397	9528	1003.9	28.32
544	13056	1609.65	45.40
649	15576	1855.95	52.35
			0.00

Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- cum (mg/L)	Cl- cum (mmol/L)
0	0	0	0
53	1272	102	2.88
77	1848	152.2	4.29
106	2544	200.5	5.66
134	3216	232.2	6.55
143	3432	297.1	8.38
289	6936	486.7	13.73
397	9528	1074.2	30.30
544	13056	1566.15	44.18
649	15576	1961.9	55.34

ESSAIS DE ESSAIS D ESSAIS DE ESSAIS DE E ESSAIS DE ESSAIS DE ESSAIS DE ESSAIS DE

éprouvette: C0,45 10#1
 Co : 0.568 mol/L
 diamètre : 80 mm
 épaisseur: 11.25 mm

éprouvette: C0,45 10#2
 Co : 0.58 mol/L
 diamètre : 80 mm
 épaisseur: 11.25 mm

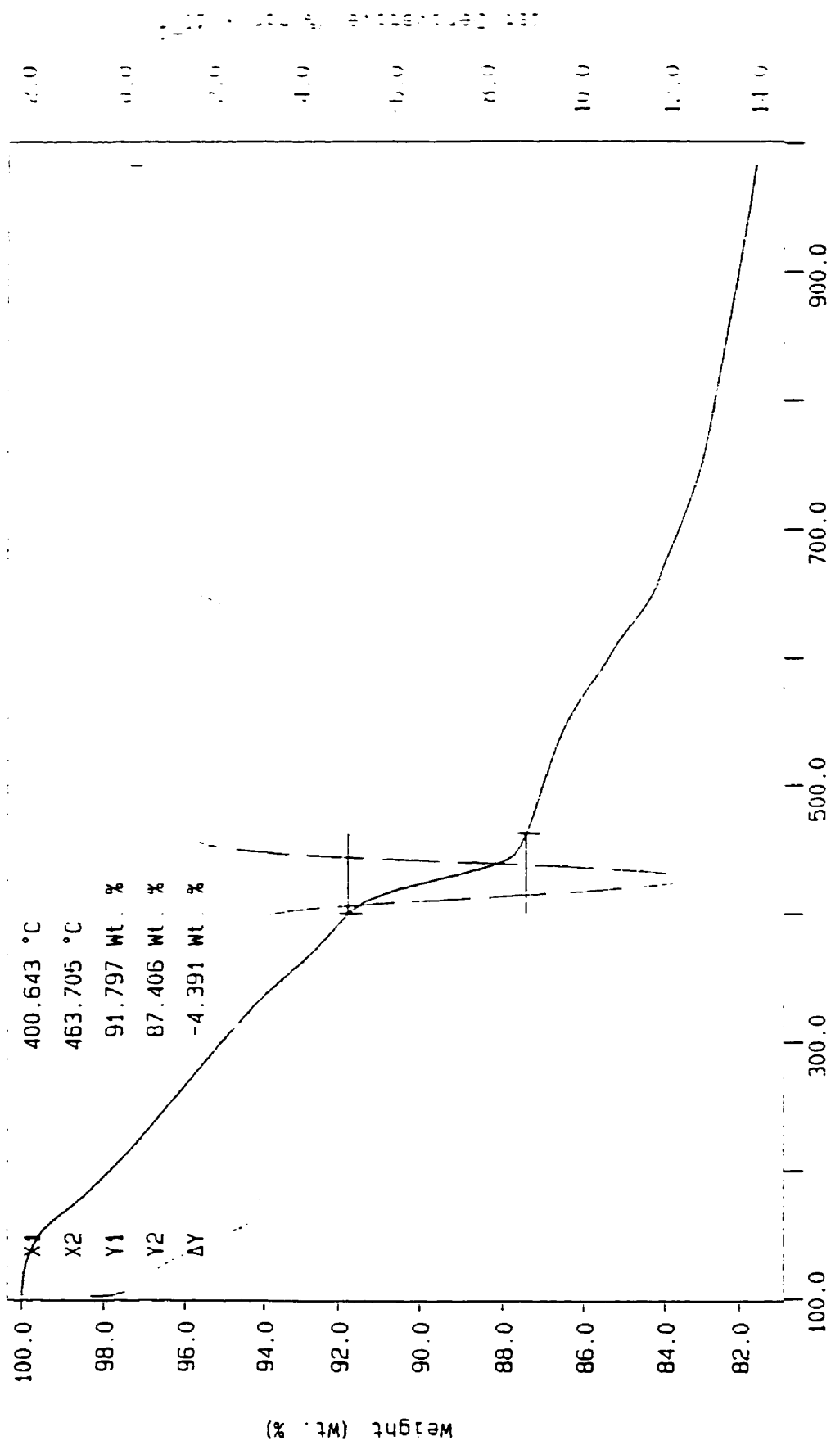
Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- cum (mg/L)	Cl- cum (mmol/L)
0	0	0	0.00
77	1848	13.8	0.39
106	2544	14.2	0.40
143	3432	21.8	0.61
178	4272	32.4	0.91
289	6936	61.4	1.73
397	9528	217.7	6.14
450	10800	262.72	7.41

Temps (jours)	Temps (hrs)	Cl- cum (mg/L)	Cl- cum (mmol/L)
0	0	0	0
53	1272	5.8	0.16
77	1848	25	0.71
134	3216	48	1.35
143	3432	60.8	1.71
178	4272	79.3	2.24
289	6936	123.9	3.49
397	9528	265.2	7.48
450	10800	340.86	9.61

ANNEXE L

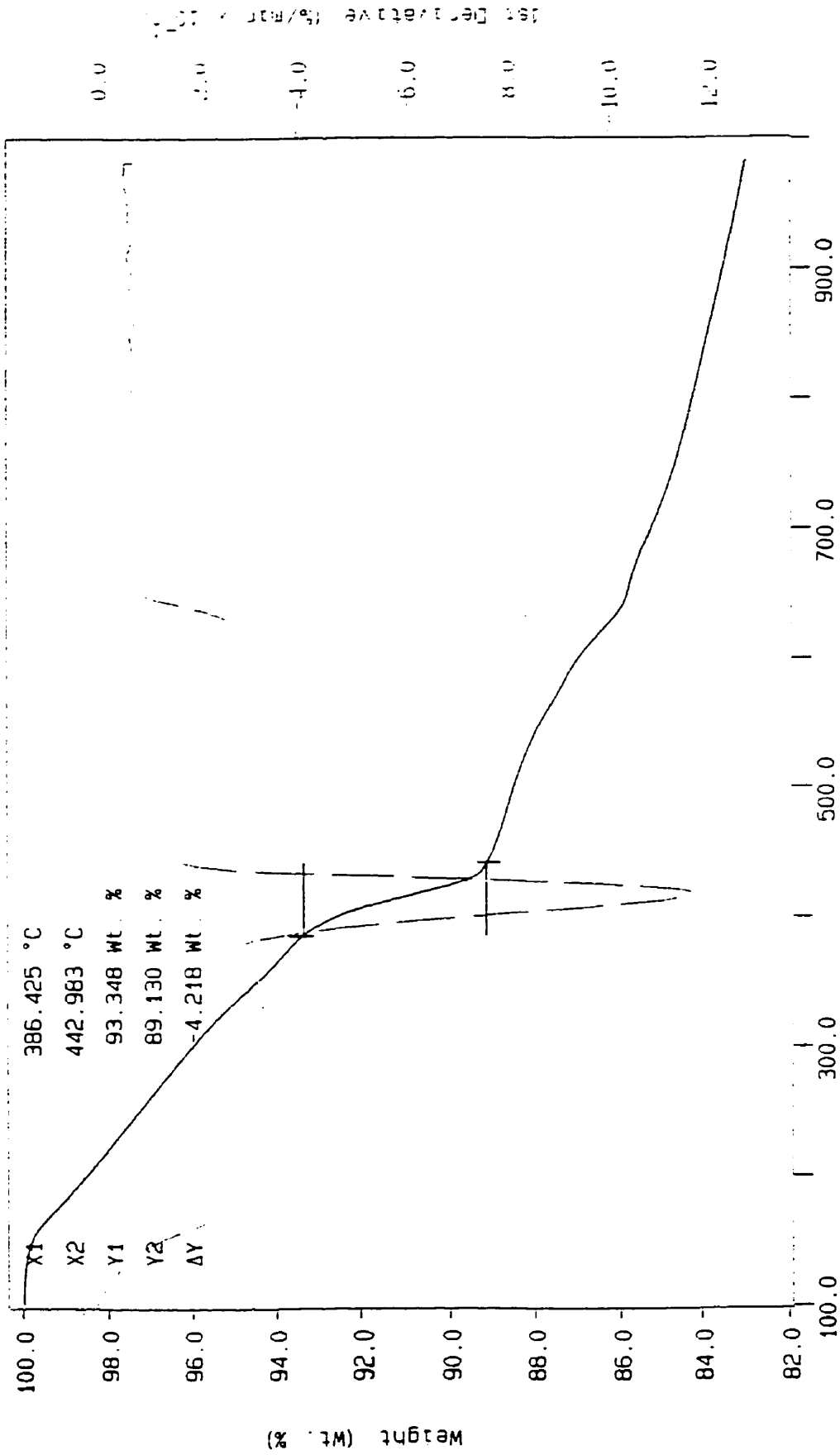
Courbes résultantes des analyses thermogravimétriques sur les mélanges de pâte de ciment ayant subi un essai de diffusion

Curve 1: TGA
 File info: fev078 Mon Apr 7 10:06:38 1997
 Sample Weight: 10.772 mg
 co, 35-10 #1



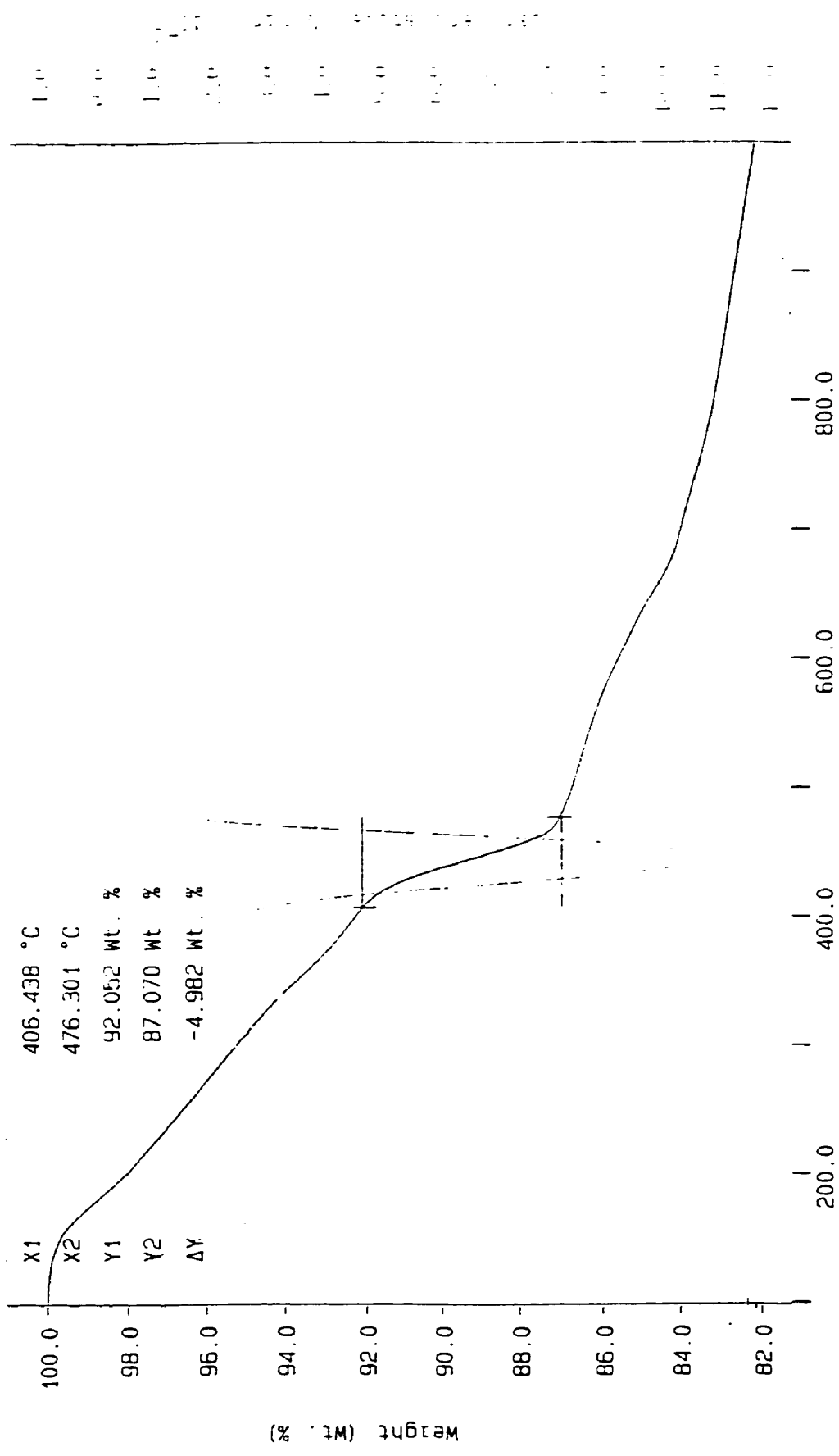
CIV11
 TEMP1: 100.0 C TIME1: 0.0 min RATE1: 10.0 C/min
 TEMP2: 1000.0 C
 M.G. PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Mon Apr 7 10:13:35 1997

Curve 1: TGA
 File info: fev079 Mon Apr 7 13:51:41 1997
 Sample Weight: 9.020 mg
 CO, 35-10 #2



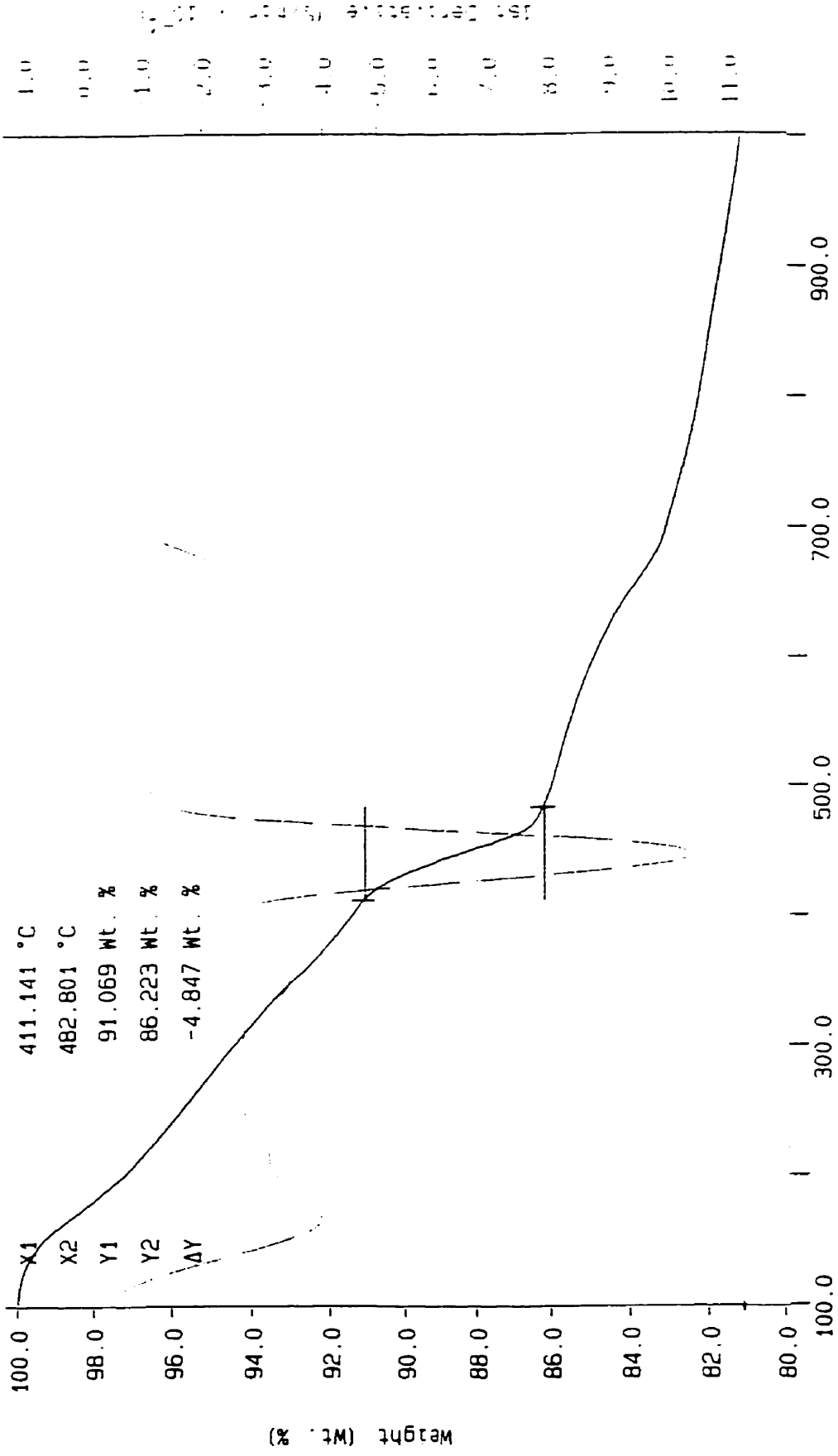
CIVIL
 TEMPI: 100.0 C TIMEI: 0.0 min RATEI: 10.0 C/min
 TEMPE: 1000.0 C
 M. G. PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Mon Apr 7 13:58:28 1997

Curve 1: TGA
 File info: dec096 Tue Aug 13 11:03:05 1996
 Sample Weight: 14.478 mg
 Co, 45-10 #1



Civil arsenault
 TEMPI: 100.0 C TIME1: 0.0 min RATE1: 10.0 C/min
 TEMPE: 1000.0 C
 m.g.
 PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Thu Aug 13 10:43:53 1996

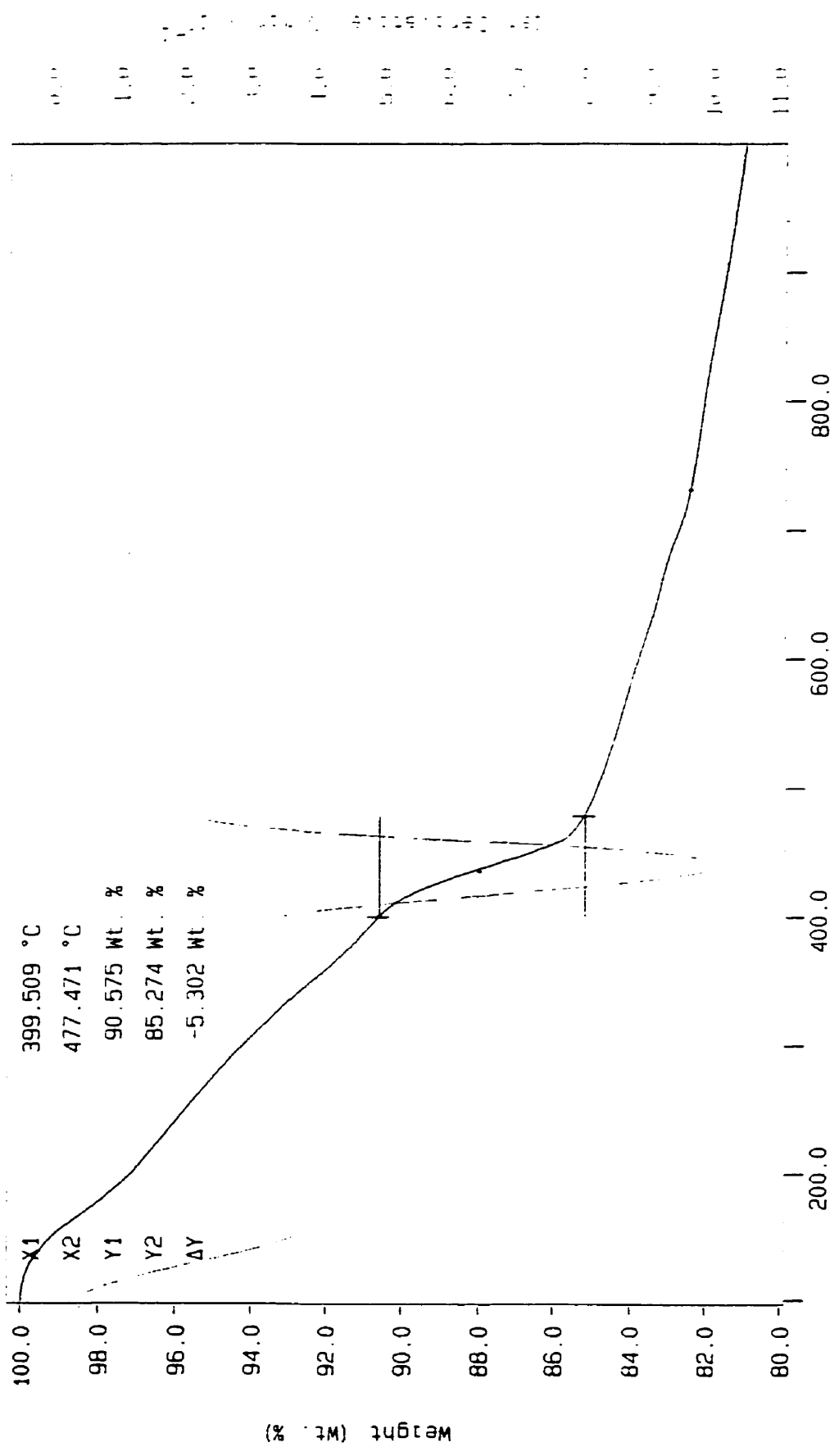
Curve 1: TGA
 File info: dec094 Tue Aug 13 06:56:56 1996
 Sample Weight: 16.276 mg
 CO, 45-10 #2



Civil arsenault
 TEMP1: 100.0 C TIMES:
 TEMP2: 1000.0 C
 0.0 min RATE: 10.0 C/min
 m.g.
 PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Tue Aug 13 11:03:19 1996

Curve 1: TGA
 File info: dec087 Fri Aug 9 10:36:05 1996
 Sample Weight: 12.921 mg
 CO, 45-30 #1

CO, 45-30 #1



Civil arsenault
 TEMP1: 100.0 C TIME1:
 TEMP2: 1000.0 C TIME2:
 0.0 min RATE1: 10.0 C/min
 m.g.
 PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Fri Aug 9 10:53:54 1996

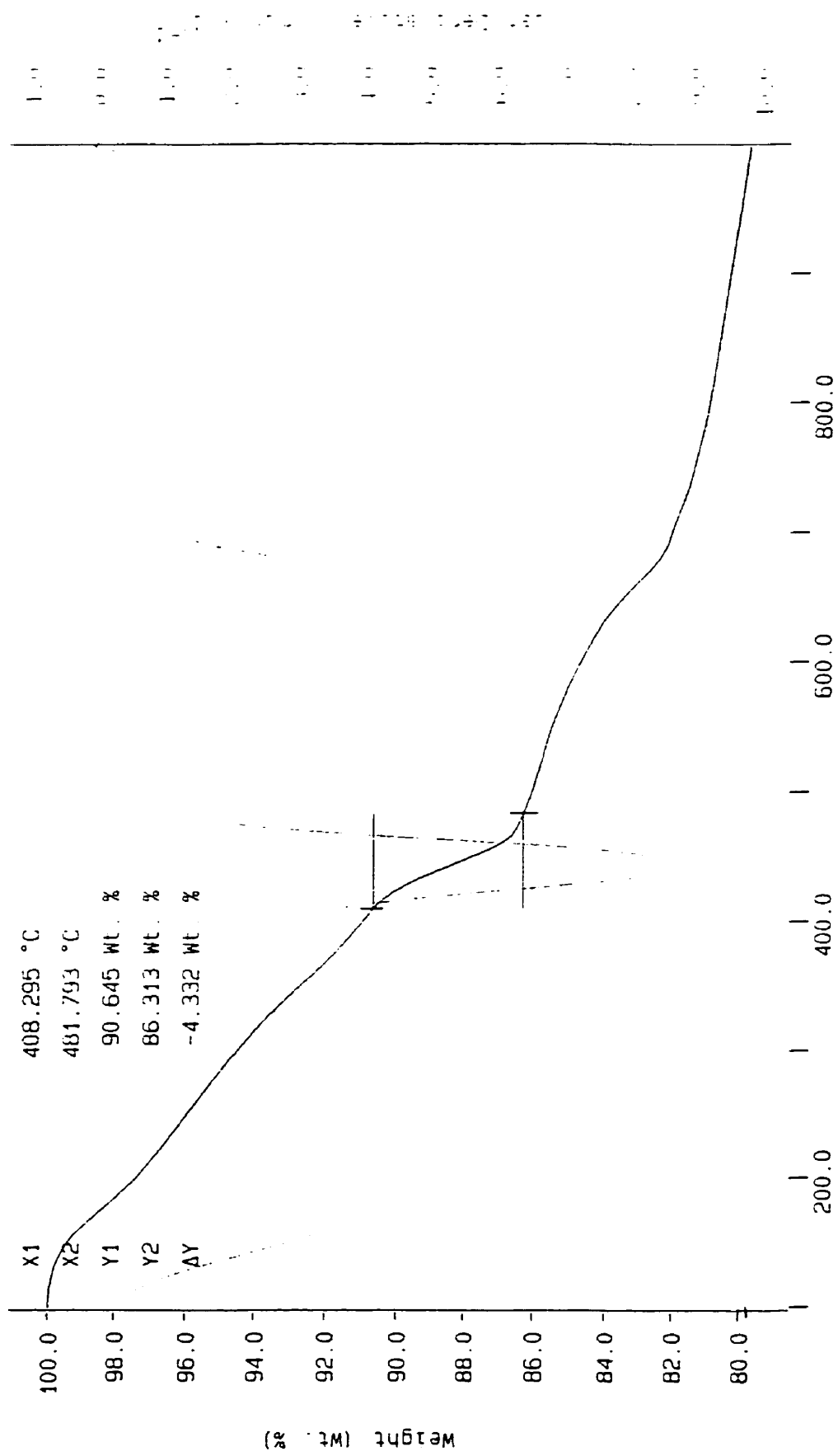
Curve 1: TGA

File info: dec099 Wed Aug 14 10:05:19 1996

Sample Weight: 13.266 mg

CO, 45-30 #2

CO, 45-30 #2



CIVIL arsenault
TEMP1: 100.0 C
TEMP2: 1000.0 C

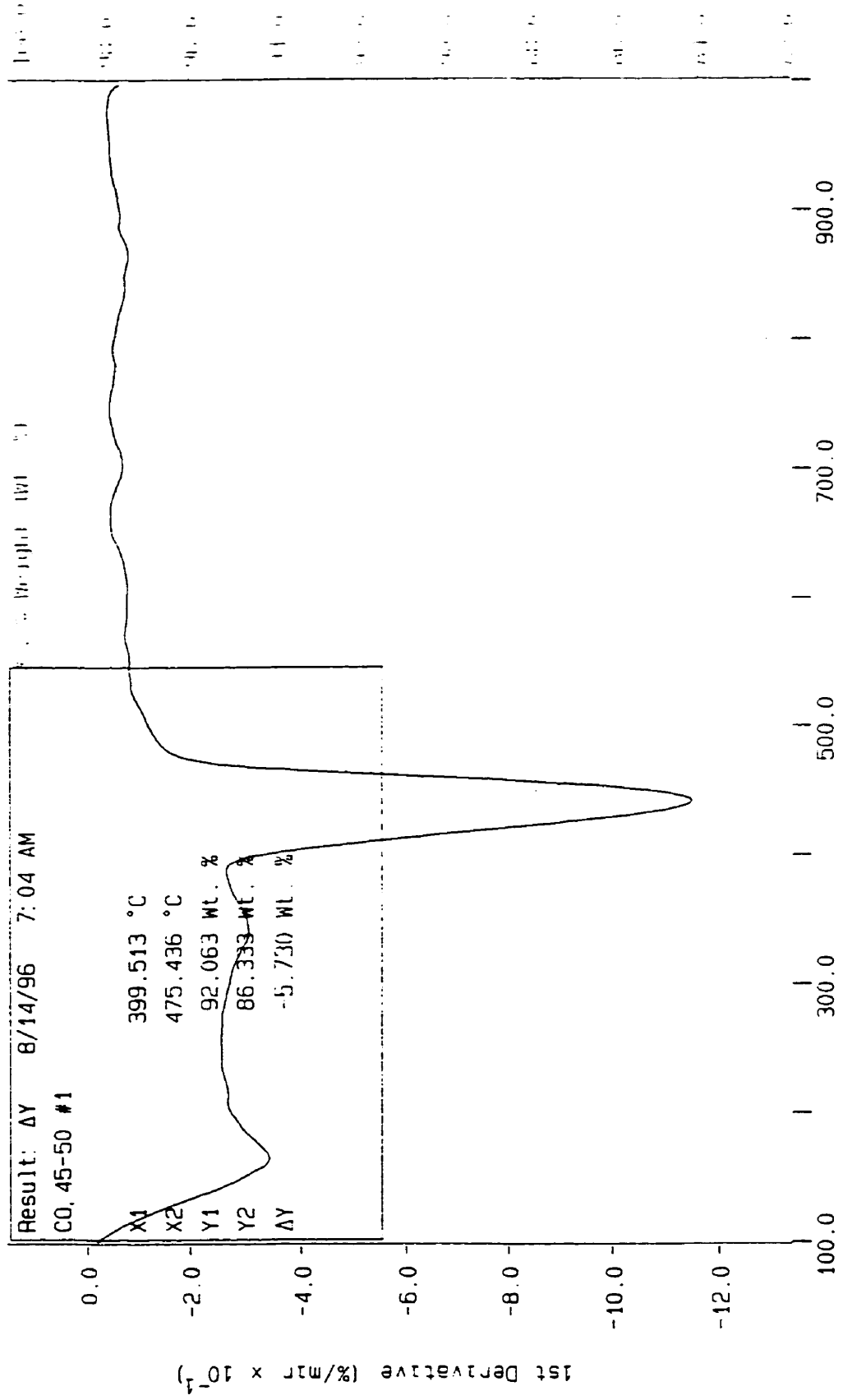
0.0 min RATE: 10.0 C/min

Temperature (°C)

m.g.
PERKIN-ELMER
7 Series Thermal Analysis System
Wed Aug 14 11:40:57 1996

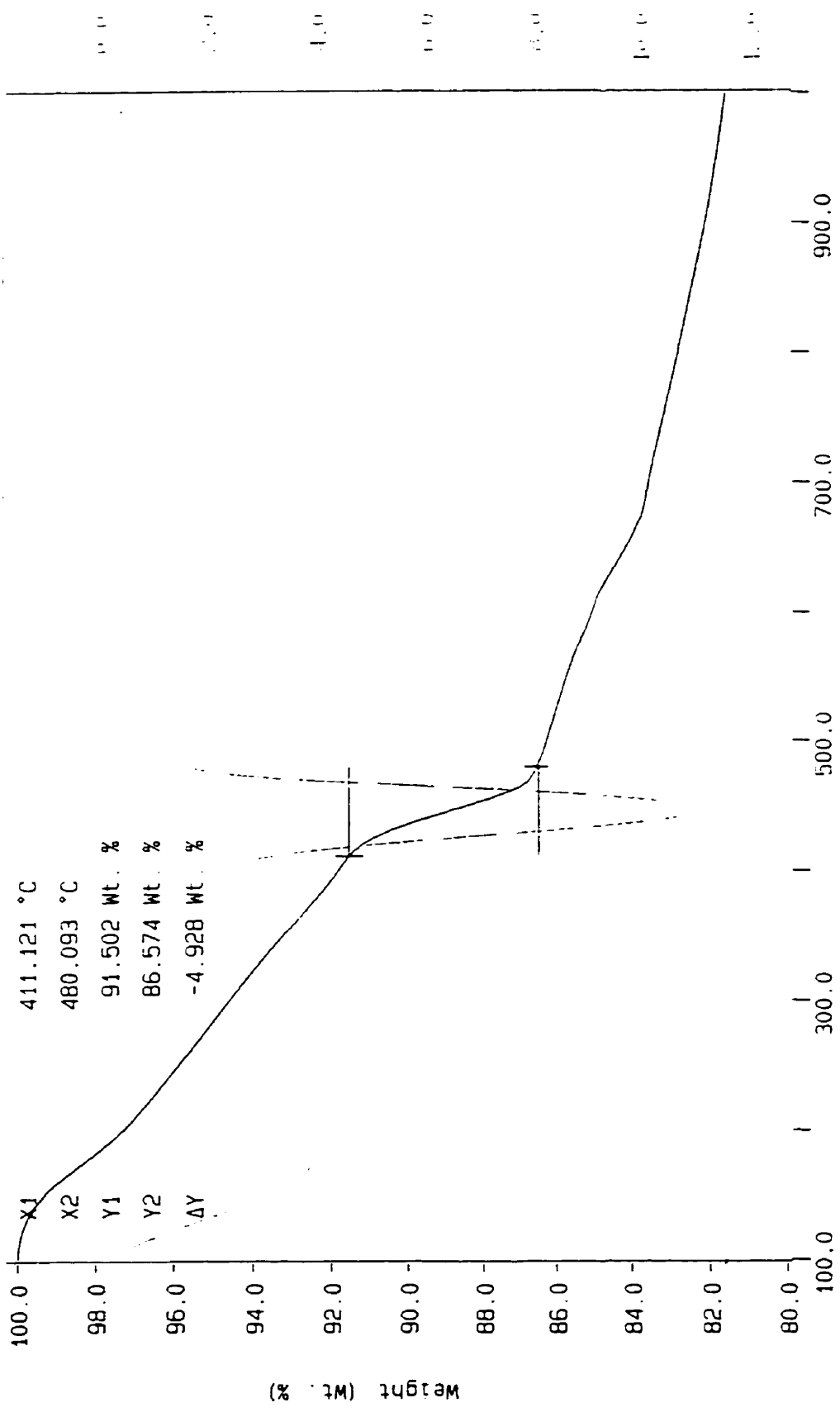
Curve 1: TGA
 File info: dec098 Wed Aug 14 07:13:57 1996
 Sample Weight: 11.958 mg
 CO, 45-50 #1

1 CO, 45-50 #1: dec098
 1st Derivative (%/min x 10⁻¹)



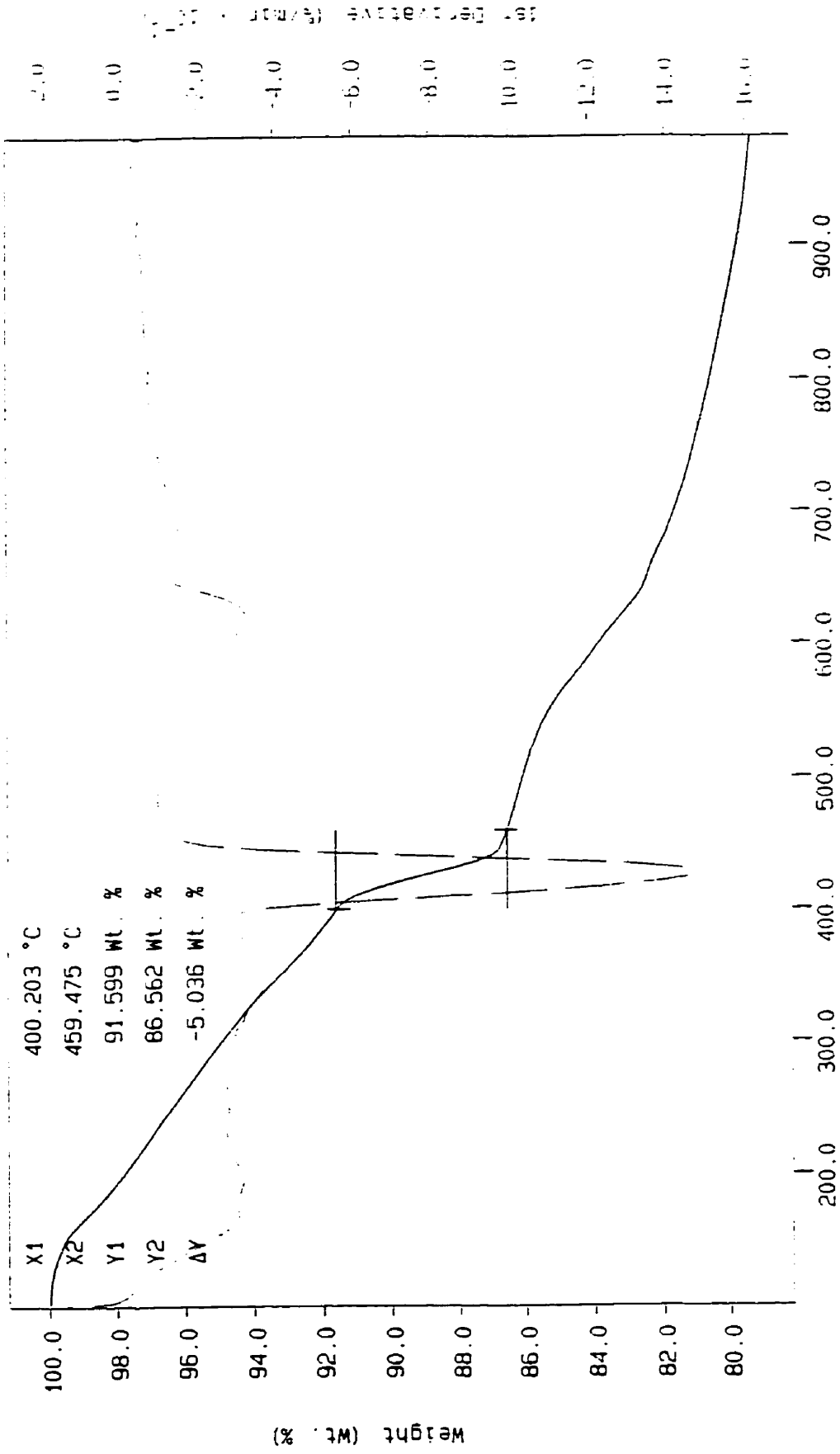
Result: ΔY 8/14/96 7:04 AM
 CO, 45-50 #1
 CIVIL arsenault
 TEMPI: 100.0 C TIMEI: 0.0 min RATEI: 10.0 C/min
 TEMPE: 1000.0 C
 m.g.
 PEAKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Wed Aug 14 11:48:51 1996

Curve 1: TGA
 File info: dec090 Mon Aug 12 07:51:27 1996
 Sample Weight: 12.573 mg
 CO, 45-50 #2



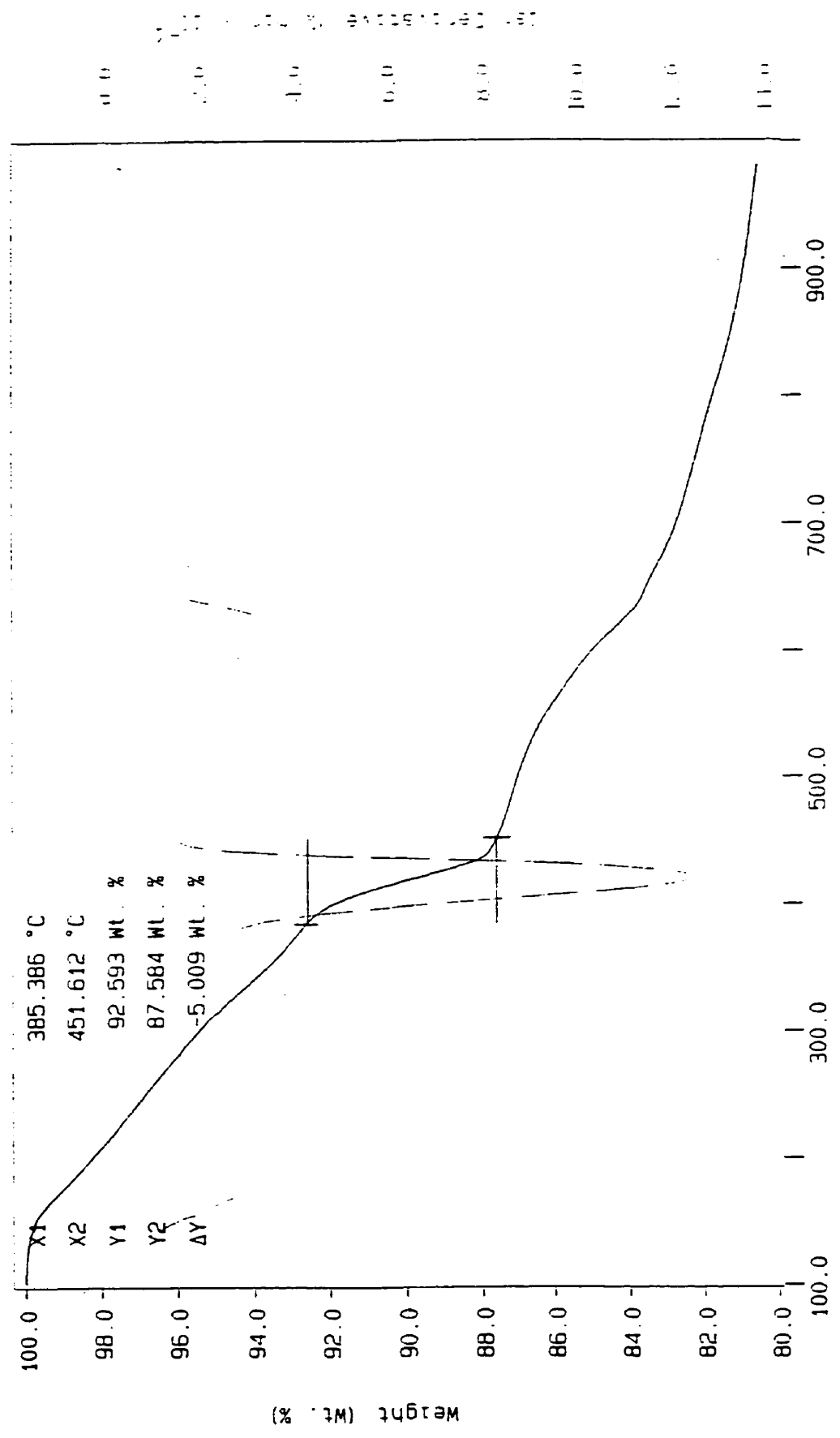
CIVIL ARSENAULT
 TEMPI: 100.0 C TIME: 0.0 min RATE: 10.0 C/min
 TEMPI: 1000.0 C TIME: 0.0 min RATE: 10.0 C/min
 m.g. PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Mon Aug 12 08:08:11 1996

Curve 1: TGA
 File info: fev080 Tue Apr 8 09: 43: 06 1997
 Sample Weight: 8.382 mg
 co, 55-10 #1



Civil
 TEMPI: 100.0 E TIME: 0.0 min RATE: 10.0 C/min
 TEMPE: 1000.0 E
 M.G. PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Tue Apr 8 09: 53: 16 1997

Curve 1: TGA
 File info: fev081 Tue Apr 8 13:02:26 1997
 Sample Weight: 9.240 mg
 co, 55-10 #2

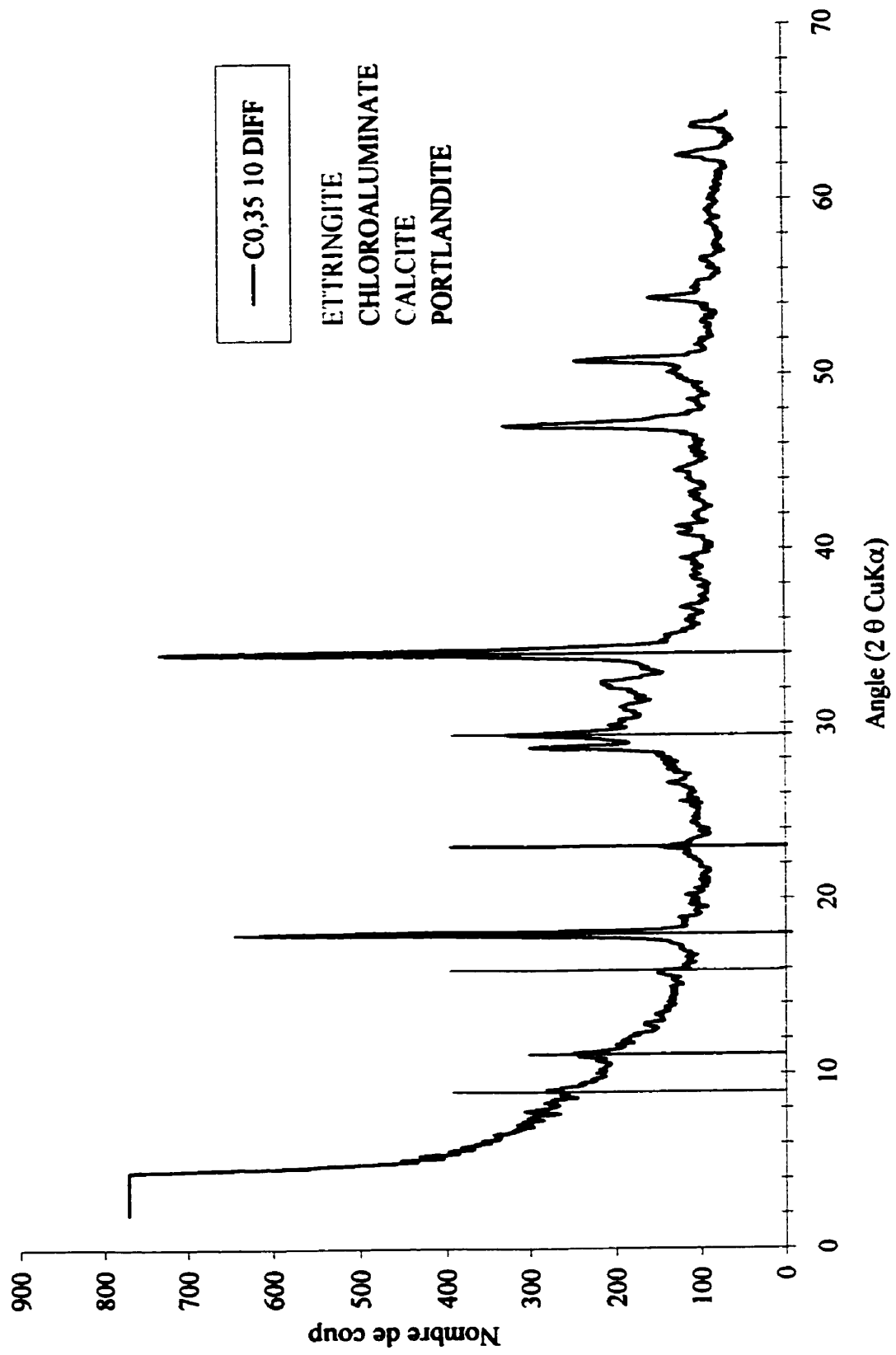


Civil
 TEMPI: 100.0 C TIME1: 0.0 min RATE1: 10.0 C/min
 TEMPE: 1000.0 C
 m.g.
 PERKIN-ELMER
 7 Series Thermal Analysis System
 Tue Apr 8 13:14:09 1997

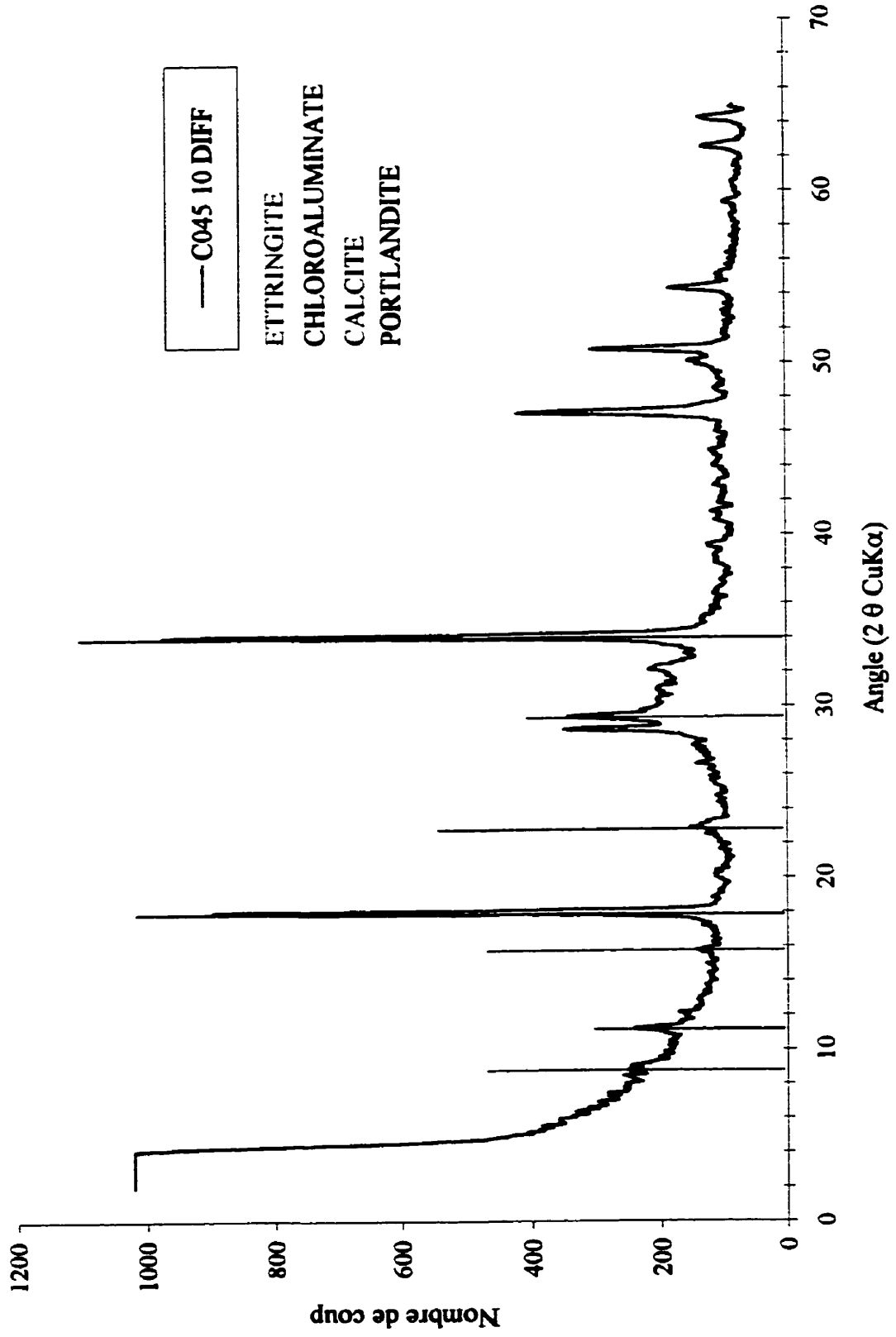
ANNEXE M

**Résultats des analyses de DRX sur les mélanges de pâte de ciment ayant subi un
essai de diffusion**

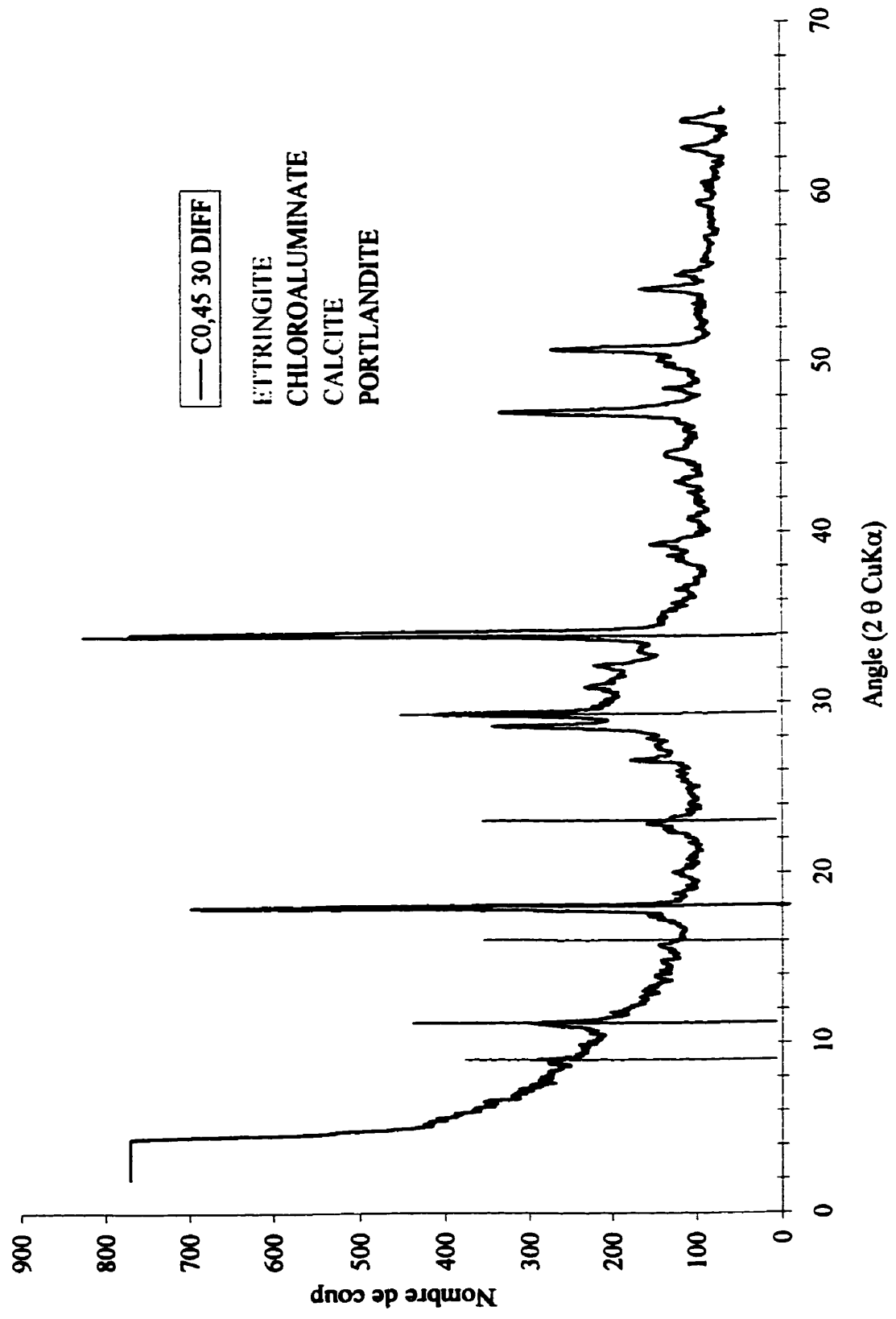
Annexe G : C0,35 10 DIFF



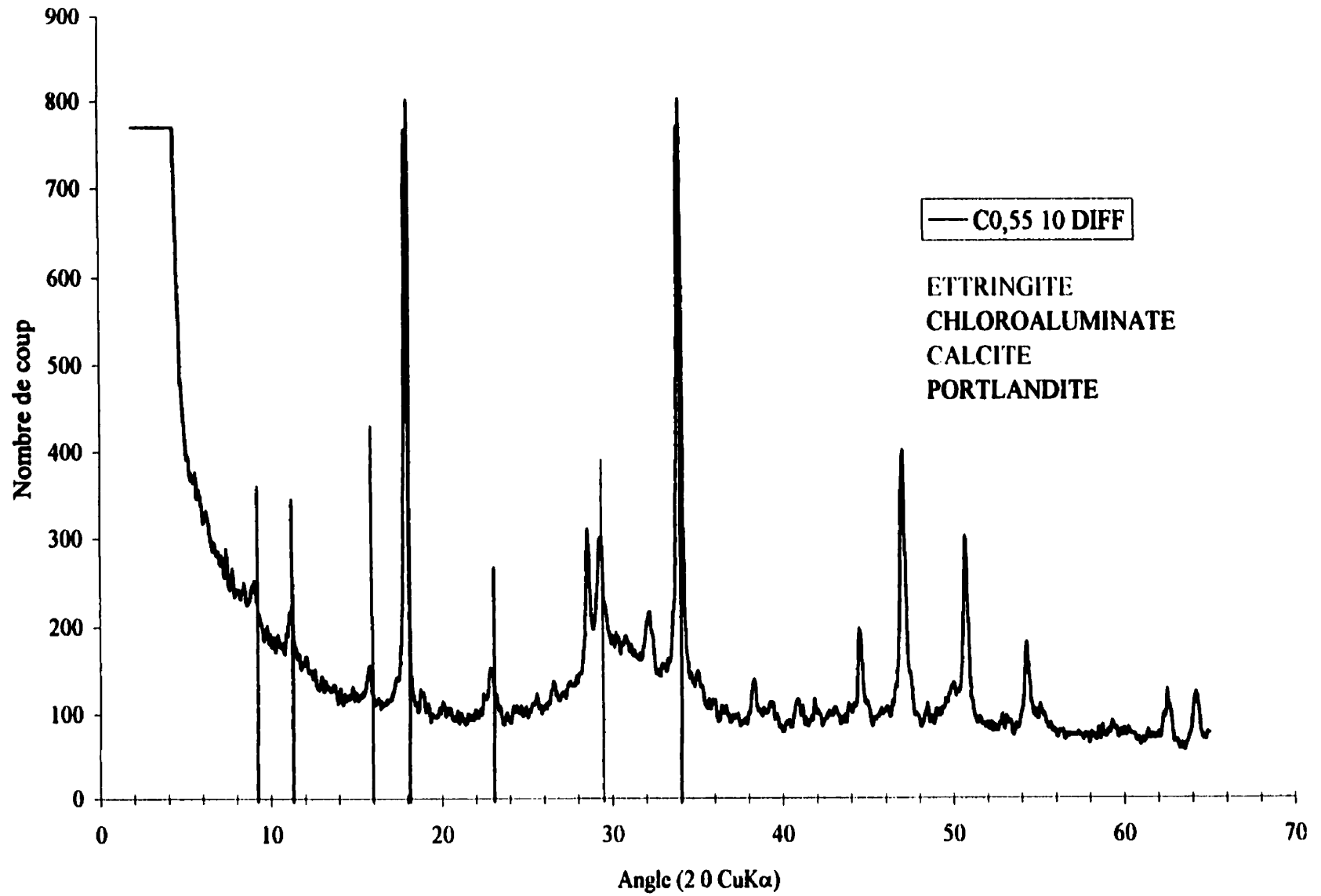
Annexe G : C045 10 DIFF



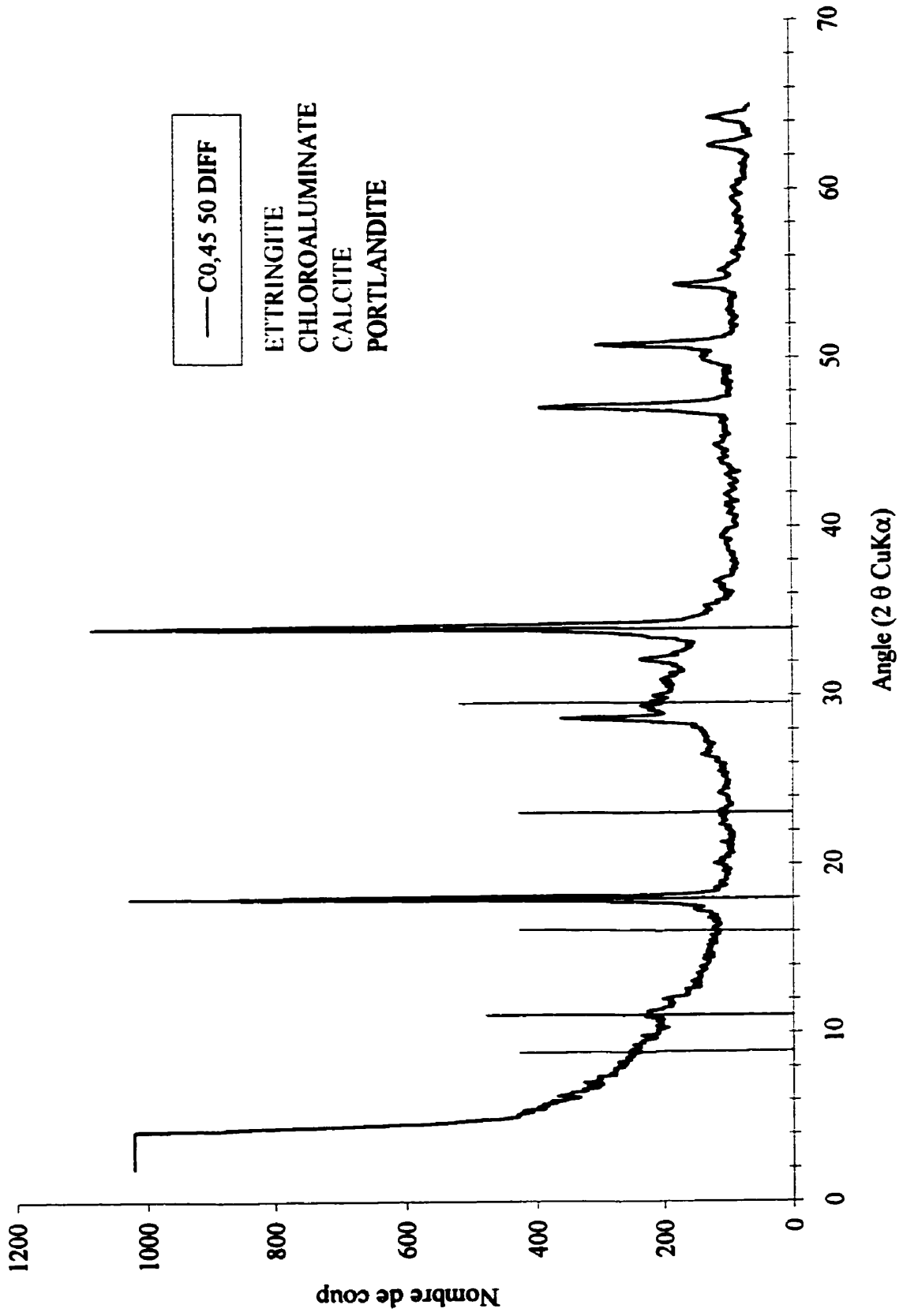
Annexe G : C0,45 30 DIFF



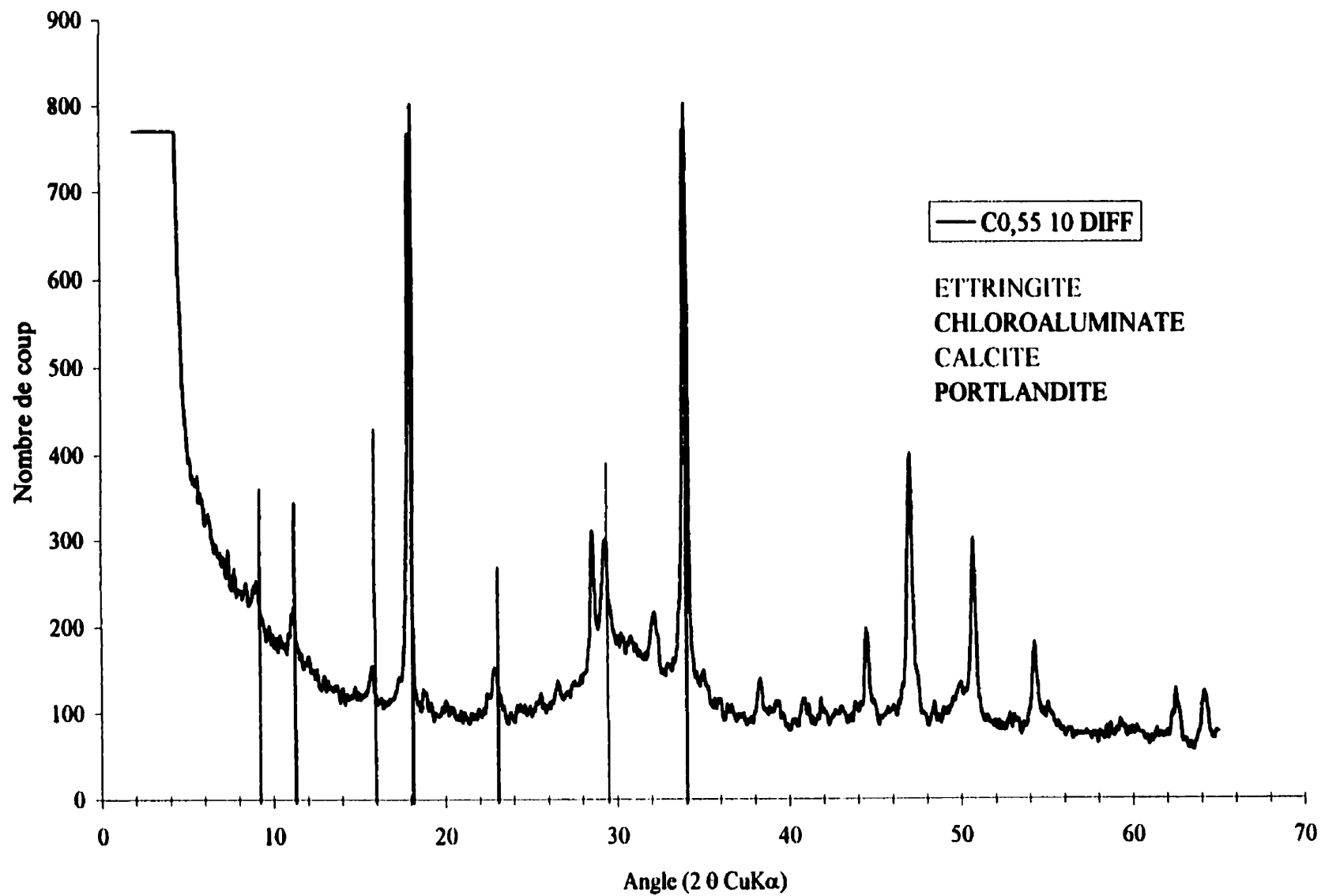
Annexe G : C0,55 10 DIFF



Annexe G : C0,45 50 DIFF



Annexe G : C0,55 10 DIFF



ANNEXE N

Méthode recommandée pour effectuer les essais de migration en régime stationnaire

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE RECOMMANDÉE POUR EFFECTUER LES ESSAIS DE MIGRATION EN RÉGIME STATIONNAIRE

Matériel requis

- Dessiccateur et pompe à vide;
- cellule de migration dont les compartiments amont et aval ont un volume d'au moins 2,5 litres;
- électrodes de titane plaquées d'oxyde de ruthénium;
- électrode de pH et électrode à anneau d'argent;
- titrateur;
- solutions de HCl et d'AgNO₃ pures normalisées;
- pipettes volumétriques;
- eau déminéralisée;
- sels de chlorures purs normalisés;
- alimentation pour le courant;
- multivoltmètre;
- appareillage d'extraction de la solution interstitielle.

Procédure expérimentale

1. L'éprouvette de matériau étudié doit d'abord être saturée sous vide pendant au moins 24 heures avant d'être testée.
2. L'éprouvette est ensuite fixée et scellée entre deux cales à l'aide de silicone résistant aux chlorures avant d'être insérée entre les deux compartiments de la cellule de migration.
3. On remplit alors le compartiment aval d'une quantité donnée de solution alcaline¹ et le compartiment amont d'une quantité donnée de solution saline¹. La concentration en

¹ Les solutions doivent être préparées avec minutie afin de bien connaître la concentration de tous les ions en solution, facteur influençant de façon importante l'interprétation des résultats de l'essai de migration.

chlorures recommandée dans la solution amont est de 0,500 mol/L. La composition recommandée pour la solution alcaline doit se rapprocher le plus possible de la solution interstitielle du matériau testé afin d'éviter la lixiviation et la dissolution de certaines phases solides de la pâte de ciment hydraté.

4. Les solutions amont et aval doivent être renouvelées régulièrement afin de respecter au mieux les conditions aux limites.
 5. Le potentiel appliqué recommandé est de 10 V et il doit être mesuré aux bornes de l'éprouvette.
 6. On suggère de mesurer le courant au cours de l'essai.
 7. Le pH des solutions amont et aval doit être contrôlé au cours de l'essai.
 8. La solution aval doit être dosée régulièrement afin de pouvoir calculer le flux de chlorures en régime permanent.
 9. Si possible, effectuer une extraction de la solution interstitielle du matériau testé immédiatement après l'essai afin de déterminer la composition de sa solution interstitielle, caractéristique influençant significativement l'interprétation des résultats de l'essai de migration.
 10. L'utilisation d'un modèle numérique décrivant correctement le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires est sans aucun doute la meilleure façon de déterminer le coefficient de diffusion du matériau à l'étude. Soulignons que la prise en compte des autres ions présents dans le système a un effet direct sur la valeur du coefficient de diffusion.
-

