

Effet de la composition chimique de la solution interstitielle des matériaux cimentaires sur le transfert des ions chlorure

R. Cherif, A.A. Hamami, A. Aït-Mokhtar, J-F. Meusnier

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

RÉSUMÉ. La durabilité des ouvrages en béton armé est conditionnée par le transfert des agents agressifs au sein de leurs matériaux. Parmi ces agents, un des facteurs majeurs se trouve être la diffusion des ions chlorure. Il est nécessaire donc de mieux comprendre tous les mécanismes ainsi que les interactions physico-chimiques qui interviennent lors de la diffusion de ces agents à travers les matériaux cimentaires.

Il en va ainsi que la composition chimique de la solution porale des matériaux cimentaires constitue un facteur très important dans la fixation des ions chlorures. Elle a une influence directe, aussi bien sur les interactions des ions chlorures avec les autres espèces en solution, que sur leurs interactions physiques et chimiques avec la matrice cimentaire. L'originalité de ce travail est d'étudier l'évolution de la composition chimique de la solution interstitielle des matériaux cimentaires suite à une diffusion accélérée des ions chlorure.

ABSTRACT. The durability of the reinforced concrete structures is conditioned by aggressive species transfer through the materials porosity. Among these species, we focus on the diffusion of marine salt. It is necessary to understand all the mechanisms and the physico chemical interactions of chlorides with the cementitious materials.

Thus, the chemical composition of the pore solution is an important factor in the chlorides bonding. It directly influences, on the one hand, the interaction between these latter and the other species of the interstitial solution of the cementitious materials and, on the other hand, the chemical and physical interactions of the chlorides with the cementitious matrix. The originality of this work is to study the evolution of the chemical composition of the interstitial solution following the chlorides diffusion.

MOTS-CLÉS : Durabilité, matériaux cimentaires, chlorures, analyses chimiques, solution interstitielle.

KEY WORDS: Durability, cementitious materials, chlorides, chemical analysis, interstitial solution.

1. INTRODUCTION

Le principal risque identifié en termes de durabilité des structures en bétons situées en milieu marin est lié principalement à la pénétration d'ions chlorure contenus dans l'eau de mer et considérés comme agents agressifs. Ce phénomène a pour conséquence la corrosion des armatures pouvant mener à une ruine partielle voire totale de l'ouvrage. Cette problématique est largement étudiée dans le monde du fait de l'importance de l'enjeu économique qui y est lié. Il a été démontré que lors de la diffusion des ions chlorure, ceux-ci peuvent être fixés chimiquement par la matrice cimentaire en interagissant avec le ciment anhydre, notamment avec les aluminates tricalciques (C_3A) et les alumino-ferrites tétracalciques (C_4AF) pour former les sels de Friedel [RAM 84]. Ces ions peuvent également être fixés physiquement aux parois des pores et dans les feuillettes de CSH constituant ainsi une double couche électrique [FRI 08; AMI 01-I&II; NGU 14].

La composition chimique de la solution porale des matériaux cimentaires joue un rôle très important dans la fixation des ions chlorure. Aussi, elle influence directement leurs interactions avec les autres espèces présentes en solution. Certains travaux de la littérature donnent la composition chimique de la solution interstitielle des matériaux cimentaires comme contenant principalement des ions Na^+ , K^+ , SO_4^- et Ca^{2+} [AND 89; REA 90]. Cependant, l'influence aussi bien directe qu'indirecte de cette composition sur le transfert d'ions chlorure au sein des bétons reste très peu abordée dans la littérature. Parmi les paramètres importants dans l'étude de la solution interstitielle, on distingue, la force ionique, le pH, la concentration de chaque composant et le potentiel redox pour déterminer l'état d'oxydation des éléments multivalents [MOR 87; MOR 88].

L'originalité de ce travail réside dans l'étude de l'évolution de la composition chimique de la solution interstitielle des matériaux cimentaires suite à une diffusion d'ions chlorure. Cette dernière est réalisée en laboratoire par des essais d'électrodiffusion sur des matériaux cimentaires à base de ciment CEM I combiné à des cendres volantes ou du laitier de haut fourneau. La solution interstitielle est ensuite extraite des échantillons testés par pressage. L'analyse chimique des solutions extraites est effectuée par chromatographie ionique au plus tard 24 heures après leur obtention afin d'éviter une éventuelle carbonatation.

Néanmoins, les études sur la composition chimique de la solution interstitielle sont encore relativement rares. Ce travail a pour objectif principal l'étude de l'influence du transfert des ions chlorure sur la composition chimique des matériaux cimentaires et la mise en évidence des différentes interactions entre les chlorures et les autres ions en solution. Les résultats obtenus permettront d'alimenter des modèles physico-chimiques de transfert multi-espèces en termes de données d'entrée et de conditions initiales. Cela permettrait de mieux décrire le phénomène physique réel afin d'avoir une meilleure estimation des paramètres de transfert des ions chlorure.

2. ETUDE EXPERIMENTALE

2.1. Matériaux

2.1.1. Ciment et additions minérales

Pour cette étude, un ciment portland (CEM I 52,5 N CE PM-CP2 NF), fourni par Calcia (Bussac-France), a été utilisé. Il est caractérisé par une finesse de $4050 \text{ cm}^2/\text{g}$ et une masse volumique de $3,8 \text{ g/cm}^3$. Les fractions massiques des principales phases du clinker sont : 65% C_3S , 13% C_2S , 7% C_3A , 13% C_4AF et 4,9% gypse. La composition chimique est présentée dans le Tableau 1.

Tableau 1. Composition chimique du ciment (%g/g massique).

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Na ₂ O _{eq}	Perte au feu
Teneur (%)	20,50	5,00	3,90	64,20	1,10	2,50	0,29	0,05	0,24	1,40

Pour cette étude expérimentale, différentes additions minérales ont été utilisées comme substituants du ciment à savoir : des cendres volantes (usine de Surschiste, France), du laitier de haut fourneau (usine d'Ecocem, France) et des fumées de silice (usine de Condensil, France). Le Tableau 2 donne la composition chimique de ces additions minérales.

Tableau 2. Composition chimique des additions minérales.

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
CV (%)	85,53			5,10	0,59	2,00	1,95
Laitier (%)	33,30	12,50	0,40	41,50	0,50	-	-
FS (%)	89,00	-	-	1,00	2,00	-	1,00

Les matériaux choisis pour cette étude sont des pâtes de ciment dont le rapport eau/liant « E/L » varie entre 0,38 et 0,5. Le pourcentage de substitution pour chaque addition est choisi selon les exigences de la littérature en prenant en considération les réactions chimiques d'hydratation de chacune d'elles.

Une approche performantielle a été utilisée [YOU 11] afin de déterminer ces quantités de substitution des additions minérales en se basant sur son indice pouzzolanique. À l'issue de cette étape, des matériaux ont été formulés en substituant une partie du ciment par les additions minérales choisies à raison de 30% en cendres volantes pour le matériau nommé (CV30), 75% en laitiers de haut fourneau pour le (L75), et 10 % en fumées de silice (FS10).

Afin de faciliter l'extraction et l'obtention de la solution interstitielle, le choix des matériaux à étudier s'est porté sur des pâtes de ciment avec un rapport E/L au moins égal à 0,38. La composition des pâtes utilisées est donnée dans le Tableau 3.

Tableau 3. *Compositions des pâtes de ciment étudiées.*

	REF	CV30	L75	FS10
A/C	0,00	0,43	3,00	0,11
E/L	0,50	0,40	0,44	0,47

2.2. Campagne d'essais

2.2.1. *Porosimétrie par intrusion mercure (PIM)*

Cet essai consiste à mesurer la distribution de la taille des pores des matériaux cimentaires. Ceci permet de déterminer le diamètre critique. Le principe est d'injecter un liquide non mouillant (mercure) dans les pores d'un échantillon sous une pression donnée. La méthode est basée sur la loi de Laplace qui donne la pression du mercure injecté en fonction du diamètre des pores. En considérant que les pores ont une forme cylindrique, le diamètre peut être calculé à partir de la pression par la loi de Washburn [AÏT 04-I].

Cette technique sera utilisée pour étudier l'évolution de la microstructure des matériaux utilisés suite à la diffusion accélérée des ions chlorure.

2.2.2. *Diffusion accélérée des ions chlorure*

L'objectif de cet essai est de déterminer le coefficient de diffusion effectif en régime stationnaire. Un champ électrique de 300 V/m est appliqué entre les deux bornes d'un l'échantillon afin d'accélérer le processus de diffusion des ions chlorure. Différents travaux dans la littérature portent sur la mesure de ce coefficient de diffusion en se basant sur le dosage à l'aval de l'échantillon [HAM 11]. D'autres travaux utilisent la méthode chronoampérométrique [AÏT 04-II] basée sur la mesure du courant électrique traversant l'échantillon au cours de l'essai. Cette méthode présente l'avantage de la prise en considération des effets électriques.

2.2.3. *Simulation de marnage*

L'objectif de l'essai est d'exposer les échantillons à des conditions extérieures similaires à celle des cycles d'humidification / séchage résultant de la montée et descente des marées. Le principe de ce simulateur de marnage est décrit dans les travaux antérieurs réalisés au laboratoire LaSIE [SLE 08; NGU 14]. Il est composé de deux bacs, le premier est rempli de solution saline et contient les échantillons. Le deuxième sert à évacuer l'eau du premier. L'eau est transférée périodiquement d'un bac à l'autre à l'aide de pompes afin de simuler la montée et la descente de la marée. Le bac contenant les échantillons est équipé de deux ventilateurs dans le but de sécher les échantillons lors de la marée basse. Une durée de 18heures de séchage et 6heures d'humidification est suivie afin d'accélérer le processus [SLE 08].

2.2.4. *Observation au microscope électronique à balayage*

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB), permettent d'identifier les différentes phases et hydrates formés dans les échantillons suite aux attaques d'ions chlorure. Elles permettent également de suivre les modifications microstructurales dues à la fermeture des pores par la formation des sels de Friedel. Les observations ont été réalisées sur des fractures en mode environnemental. Ce choix est motivé par la volonté d'éviter toute modification de la microstructure pouvant résulter d'un sciage ou d'un polissage de l'échantillon. L'observation au MEB est couplée à des analyses chimiques par rayons X pour confirmer l'analyse élémentaire des composés observés.

L'extraction de la solution porale des matériaux étudiés est réalisée à l'aide d'une presse de type OPICAD selon le mode opératoire décrit par Longuet *et al* [LON 73]. Un échantillon de 5 cm de diamètre et 7 cm de hauteur est mis dans la chambre cylindrique à l'intérieur de la presse. Un piston de pressage est placé en dessus de l'échantillon. La pression, permettant de faire sortir la solution, est appliquée à l'aide de la presse manuelle de compression.

L'analyse chimique des solutions interstitielles ainsi obtenues est réalisée par chromatographie ionique au plus tard 24 heures après leur extraction. Cette technique nécessite des dilutions différentes en fonction des espèces recherchées et de leurs concentrations au sein du matériau qui peut varier considérablement d'une espèce à une autre.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Distribution de la taille des pores

La Figure 1 montre les résultats de la distribution de la taille des pores obtenue par PIM sur les quatre pâtes (REF, CV30, L75 et FS10) avant et après l'essai de migration d'ions chlorure.

Sachant que les matériaux cimentaires sont fortement hétérogènes, les échantillons testés avant l'essai de migration sont prélevés sur la même carotte et au voisinage de l'échantillon utilisé pour l'essai de migration.

Cette Figure 1 montre une modification importante du diamètre critique après la diffusion d'ions chlorure. Ceci s'explique par la réaction de ces derniers avec le ciment anhydre, notamment les aluminates et les aluminoferrites. Cette réaction engendre la formation de sels de Friedel et de Candlot à l'intérieur des pores [RAM 84], diminuant donc la porosité des matériaux. Ces résultats soulignent les limites des modèles de transfert des ions chlorure qui prennent comme hypothèse une porosité constante.

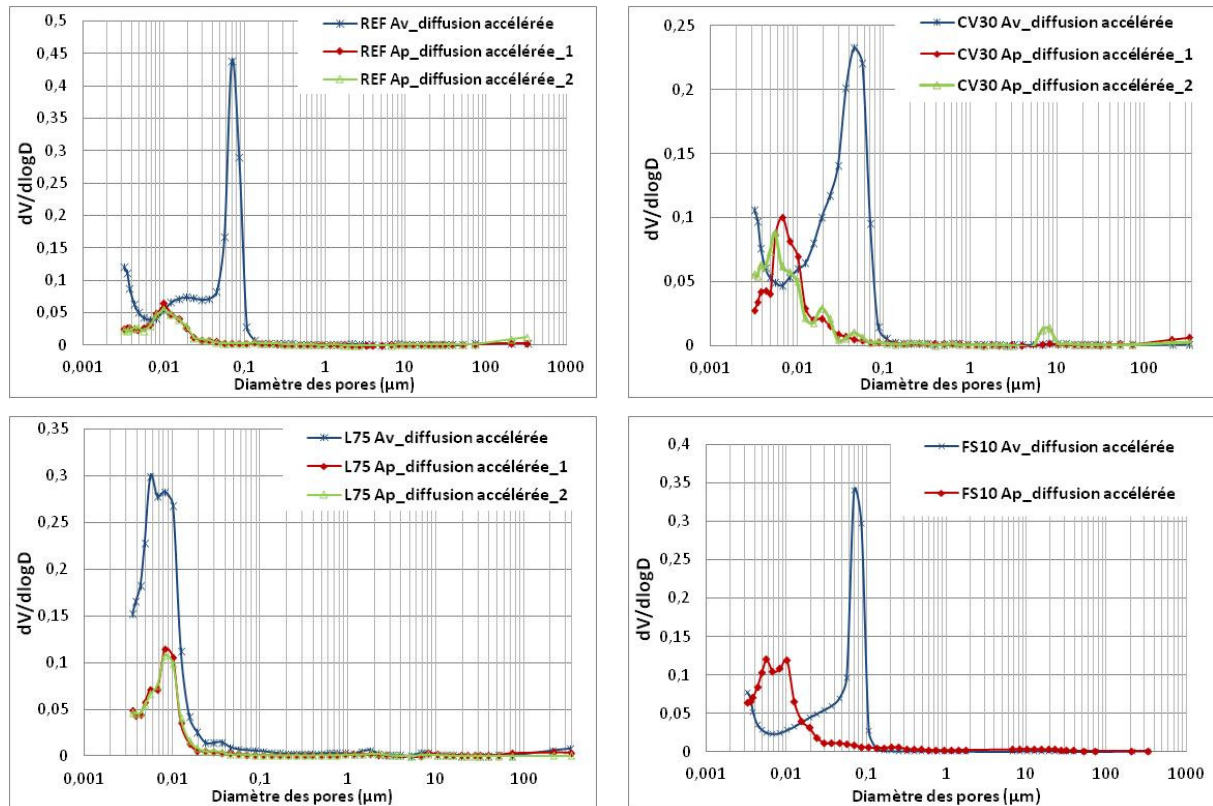


Figure 1. Distribution de la taille des pores des matériaux, avant et après la diffusion accélérée des ions chlorure.

3.2. Modifications microstructurales

Les analyses au MEB ont été faites afin d'observer la formation des nouveaux cristaux et leur composition chimique. Des échantillons similaires à ceux utilisés pour la porosimétrie au mercure ont été analysés au MEB, avant et après l'essai d'électrodiffusion. Les images MEB données par la Figure 2 montrent une formation de

nouveaux précipités dans les pores des pâtes REF et CV30. Ceci confirme la fermeture des pores observée auparavant. L'analyse chimique par rayon X confirme que ces nouveaux produits sont composés de chlorures et d'aluminates. Cela confirme l'hypothèse de formation de sel par la réaction des chlorures avec les composants du ciment restant anhydre. Le même constat est fait pour les deux autres pâtes de ciment L75 et FS10.

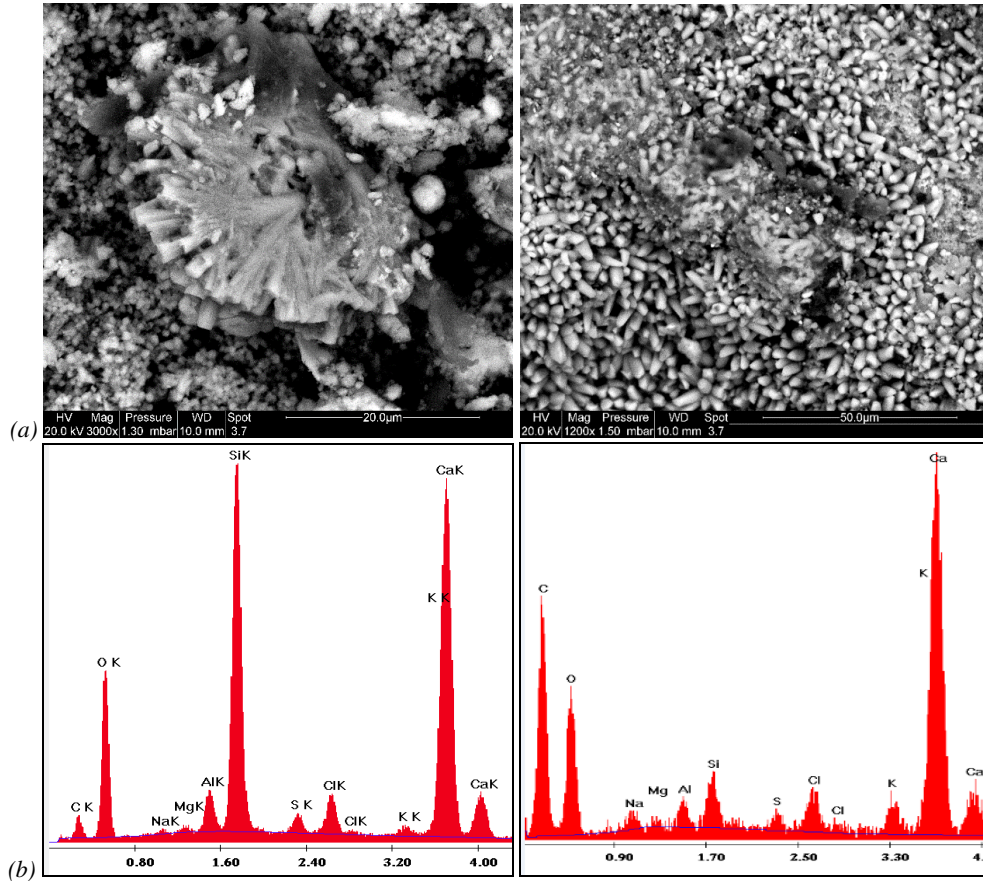


Figure 2. (a) Image des nouveaux précipités dans les pores de REF (à gauche) et CV30 (à droite) après diffusion accélérée des ions chlorure, (b) Analyse chimique par EDX des images du MEB, REF (à gauche) et CV30 (à droite).

3.3. Coefficient de diffusion effectif :

Le coefficient de diffusion effectif est déterminé en régime stationnaire. La méthode est basée sur la mesure du flux des ions chlorure à l'aval de l'échantillon. Le coefficient de diffusion effectif est calculé par l'équation (1) [AMI 01-II].

$$D_{eff} = \frac{RT}{z_{cl^-} F} \frac{L}{E} \frac{\Delta C}{\Delta t} \frac{V_a}{AC_0} \left(1 - e^{-\frac{z_{cl^-} FE}{RT}} \right) \quad [1]$$

Où : V_a (m³) est le volume du compartiment aval de la cellule de diffusion;

ΔC (mol/m³) est la variation de la concentration des ions chlorure dans le compartiment aval pour un temps de migration Δt ;

A (m²) et L (m) sont respectivement la section et l'épaisseur de l'échantillon;

C_0 (mol/m³) est la concentration du compartiment amont;

E (V) est la différence de potentiel appliquée aux bornes de l'échantillon;

F , Z_{cl^-} , R et T représentent successivement la constante de Faraday, la valence des ions chlorure, la constante des gaz parfaits, et la température thermodynamique (K).

Les coefficients de diffusion obtenus sur les trois matériaux (REF, CV30 et L75) à l'âge de 9 mois, sont représentés par la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** La pâte REF possède le plus grand coefficient de diffusion des trois matériaux. L'évolution de ces coefficients de diffusion est en parfait accord avec les mesures

de la porosité totale données par la **Figure 4**. En effet, plus un matériau est poreux, plus le coefficient de diffusion est important.

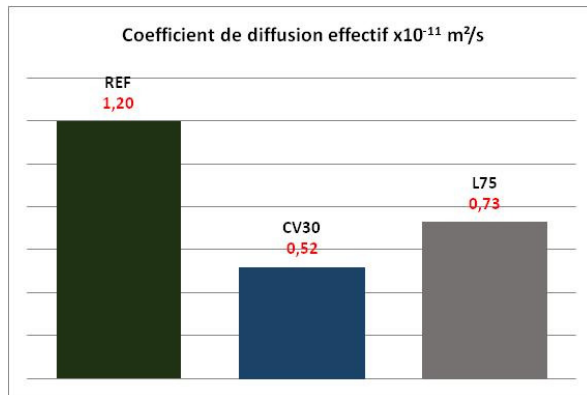


Figure 3. coefficients de diffusion effectifs des matériaux utilisés.

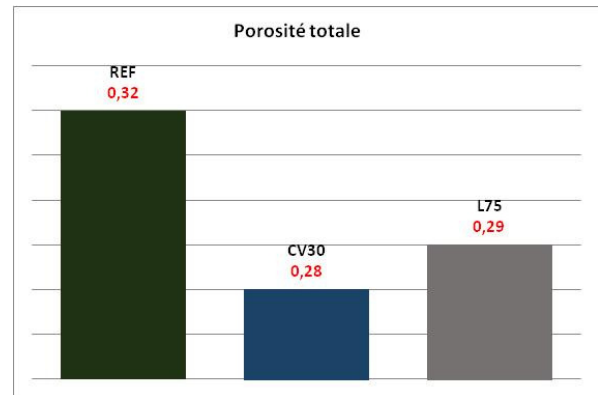


Figure 4. Porosités totales des matériaux utilisés.

Les résultats ainsi obtenus pourront être utilisés par la suite pour alimenter les modèles de transfert multi-espèces en données d'entrée.

4. Influence de la diffusion des ions chlorure sur la solution interstitielle

Les échantillons utilisés pour l'obtention de la solution interstitielle ont été soumis à des cycles de séchage – humidification pendant 28 jours, à l'âge de 9 mois. L'humidification se fait à l'aide d'une solution saline composée de 500 mmol/l de NaCl. La composition chimique de cette solution est analysée régulièrement afin de réguler la concentration et de la maintenir constante.

Après, l'obtention de la solution porale par pressage, les analyses chimiques des anions et des cations ont été faites par chromatographie ionique.

Les résultats obtenus montrent que la composition chimique de la solution interstitielle est composée principalement de sodium et de potassium, ce qui était attendu. Une quantité importante de calcium est également enregistrée. Les concentrations mesurées en sulfates, calcium et magnésium ne sont pas négligeables. Les résultats obtenus pour l'analyse des anions sont similaires à ceux donnés par Anderson *et al* [AND 89] notamment pour le sodium, potassium et calcium. La quantité de sulfates libres dans la solution interstitielle est faible par rapport à celles de sodium et de potassium. Ceci s'explique, soit par leur fixation physique dans les CSH [BAR 94] ou, tout simplement, par l'absence de ces espèces dans les matériaux étudiés au moment de la mesure.

Après la diffusion des chlorures, les analyses chimiques de la solution interstitielle ont montré une augmentation importante des concentrations des ions chlorure et sodium. Cette augmentation est due à la diffusion de ces derniers sous un gradient de concentration entre la solution interstitielle du matériau et la solution extérieure utilisée pour le marnage qui est riche en chlorures de sodium. La quantité de sodium diffusée est plus importante que celle de chlorures. Ce constat est en adéquation avec les résultats de la littérature sachant que le coefficient de diffusion du sodium est plus grand que celui des chlorures [NGU 07].

Sous un gradient de concentration important, une lixiviation du potassium vers le milieu extérieur est enregistrée pour la pâte REF. Cette lixiviation n'est pas observée dans le cas de la pâte L75. Au départ, la concentration en potassium avant diffusion des ions chlorures est quatre fois plus importante pour la pâte REF que pour la pâte L75 (Tableau 4). Cela fait que la lixiviation observée pour la pâte de référence (REF) est plus importante.

Tableau 4. Composition chimique de la solution interstitielle après la diffusion des ions chlorure.

Concentration (mg/l)	Sulfates	chlorures	Sodium	Potassium	Calcium	Magnésium
REF Av_diff_acc	40,813	126,558	1892,838	6161,739	255,909	37,348
REF Ap_diff_acc	505,358	6632,162	14847,529	1932,237	85,596	18,997
L75 Av_diff_acc	18,233	23,581	1130,751	2600,674	162,617	3,558

L75 Ap_diff_acc	505,305	5636,996	10188,258	1613,200	112,320	1,882
-----------------	---------	----------	-----------	----------	---------	-------

La modification de la concentration des alcalins dans la solution interstitielle à cause de la diffusion de sodium et la lixiviation du potassium, les CSH libèrent les sulfates piégées afin de garder un équilibre chimique dans la solution des pores [DIV 01]. Ceci explique l'augmentation de la concentration des sulfates après un mois de marnage (Tableau 4).

5. Conclusion

Ce travail est consacré à l'étude de l'influence de la diffusion d'ions chlorure sur la composition chimique de la solution interstitielle. Les résultats obtenus permettent d'aboutir aux principales conclusions suivantes :

- La porosité du matériau ne reste pas constante après la diffusion de chlorures. En effet, une fermeture du réseau de pores est enregistrée à cause de la formation de sels suite à la réaction des ions chlorure avec la matrice cimentaire.
- La solution interstitielle est composée principalement de sodium et de potassium, elle contient aussi une quantité non négligeable d'ions bivalents tels que le calcium et les sulfates.
- Le contact des matériaux cimentaires avec une solution saline influence directement la composition chimique de la solution interstitielle.

Ces conclusions montrent certaines limites des modèles de transfert multi-espèces considérant une porosité constante et ne prenant en considération que certains ions de la solution interstitielle. Ceci limite donc leurs interactions physico-chimiques avec le reste des ions de la solution interstitielle dont les concentrations ne sont pas négligeables.

6. Bibliographie

- [AÏT 04-I] A. Aït-Mokhtar., O. Amiri., P. Dumargue., A. Bouguerra., « On the applicability of Washburn law: study of mercury and water flow properties in cement-based materials », *Materials and Structures*, n°. 37, p. 107–113, 2004.
- [AÏT 04-II] A. Aït-Mokhtar., O. Amiri., O. Poupard., P. Dumargue., « A new method for determination of chloride flux in cement-based materials from chronoamperometry », *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, n°. 4, p. 339–345, May 2004.
- [AMI 01-I] O. Amiri., A. Aït-Mokhtar., P. Dumargue., G. Touchard., « Electrochemical modelling of chloride migration in cement based materials Part I: Theoretical basis at microscopic scale », *Electrochimica Acta*, vol. 46, p. 1267–1275, 2001.
- [AMI 01-II] O. Amiri., A. Aït-Mokhtar., P. Dumargue., G. Touchard., « Electrochemical modelling of chlorides migration in cement based materials. Part II: Experimental study—calculation of chlorides flux », *Electrochimica Acta*, vol. 46, p. 3589–3597, 2001.
- [AND 89] K. Andersson., B. Allard., M. Bengtsson., B. Magnusson., « Chemical composition of cement pore solutions », *Cement and Concrete Research*, vol. 19, n°. 3, p. 327–332, May 1989.
- [BAR 94] V. Baroghel-Bouny., T. Chaussadent., A. Rharinaivo., « Experimental investigations on binding of chloride in cimentitious materials, in Chloride Penetration Into Concrete », Saint- Rémy-les-Chevreuses, France, 1995.
- [DIV 01] L. Divet., Les réactions sulfatiques internes au béton : contribution à l'étude des mécanismes de la formation différée de l'ettringite, Thèse de doctorat, Conservatoire National des Arts et Métiers, France, 2001.
- [FRI 08] H. Friedmann., O. Amiri., A. Aït-Mokhtar., « Physical modeling of the electrical double layer effects on multispecies ions transport in cement-based materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n°. 12, p. 1394–1400, Dec. 2008.
- [HAM 11] A. HAMAMI., J. Loche., A. Aït-Mokhtar., « Cement fraction effect on EIS response of chloride migration tests », *Advances in Cement Research*, vol. 23, p. 233–240, 2011.

- [LON 73] P. Longuet., L. Burglen., et A. Zelwer., *Rev. Mater.*, 676, p. 35, 1973.
- [MOR 87] A. Moragues., A. Macias., C. Andrade., « Equilibria of the chemical composition of the concrete pore solution. Part I: Comparative study of synthetic and extracted solutions », *Cement and Concrete Research*, vol. 17, n° 2, p. 173-182, mars 1987.
- [MOR 88] A. Moragues., A. Macias., C. Andrade., J. Losada., « Equilibria of the chemical composition of the pore concrete solution Part II: Calculation of the equilibria constants of the synthetic solutions », *Cement and Concrete Research*, vol. 18, n° 3, p. 342-350, mai 1988.
- [NGU 07] T. Q. Nguyen., Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires” Thèse de doctorat, École nationale des ponts et chaussées, France, 2007.
- [NGU 14] P. T. Nguyen., O. Amiri., « Study of electrical double layer effect on chloride transport in unsaturated concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 50, p. 492–498, Jan. 2014.
- [RAM 84] V.S. Ramachandran., R.C. Seeley., G.M. Polomark., « Free and comined chloride in hydrating cement and cement compounds », *Materials and Structures*, vol. 19, p. 285.289, 1984.
- [REA 90] E. J. Reardon., « An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems », *Cement and Concrete Research*, vol. 20, n°. 2, p. 175–192, Mar. 1990.
- [SLE 08] Sleiman. H., Etude du transport des chlorures dans les matériaux cimentaires non saturés: Validation expérimentale sur bétons en situation de marnage, thèse de doctorat. Université de La Rochelle, 2008.
- [YOU 11] A. Younsi., P. Turcry., E. Rozière., A. Aït-Mokhtar., A. Loukili., « Performance-based design and carbonation of concrete with high fly ash content », *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n°. 10, p. 993–1000, Nov. 2011.