
Développement d'une méthode d'essai pour mesurer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans des pâtes de ciments à humidités relatives variables.

Mouna BOUMAAZA, Bruno HUET, Gabriel PHAM, Philippe TURCRY.

LafargeHolcim R&D, 95 rue du montmurier38291 Saint Quentin Fallavier
mouna.boumaaza@lafargeholcim.com

LafargeHolcim R&D 95 rue du montmurier38291 Saint Quentin Fallavier.

LafargeHolcim R&D 95 rue du montmurier38291 Saint Quentin Fallavier.

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE), UMR 7356 CNRS, Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle, France

RÉSUMÉ

La durabilité d'un ouvrage en béton est en grande partie liée à l'aptitude de ses matériaux poreux constitutifs à résister à la pénétration des agents agressifs. Les mécanismes de dégradation des matériaux cimentaires impliquent très souvent un processus de transport d'espèces agressives en phase gazeuse, tels que le dioxyde de carbone et l'oxygène. Par conséquent il est primordial de considérer le coefficient de diffusion de ces espèces dans le réseau poreux du matériau cimentaire comme l'un des propriétés fondamentales (indicateurs de durabilité) pour l'évaluation et la prédiction de son comportement vis-à-vis de divers processus de dégradation. Le présent travail décrit une méthode pour évaluer expérimentalement le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans des échantillons de pâte de ciment (disques de 4 cm de diamètre, 0,3 cm d'épaisseur). La méthode d'essai repose sur l'accumulation de la concentration d'O₂ gazeux dans un compartiment aval d'une demi-cellule de diffusion à l'intérieur d'une chambre climatique (compartiment amont), jusqu'à l'état stationnaire. L'effet de la cure et de la saturation en eau sur le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène a été étudié sur des pâtes d'OPC : celui varie sur quatre ordres de grandeur, de 10⁻⁶ à 10⁻¹⁰ m²/s⁻¹.

ABSTRACT

Concrete structures durability performance is directly related to the ability of its porous materials to withstand the penetration of aggressive agents. Cementitious materials damage mechanisms, involve very often transport of aggressive species in the gas phase; such as carbon dioxide and oxygen. Therefore it is important to consider the diffusion coefficient of these species in the porous network of cementitious material as one of the fundamental material properties (durability indicator), for the evaluation and prediction of its durability performance towards various degradation processes. The present work describes a test method to experimentally assess O₂ effective diffusion coefficient through cement paste samples (discs of 4 cm diameter, 0.3cm thickness). The testing method relies on the accumulation of gaseous O₂ concentration in downstream compartment of a half diffusion cell positioned in a humidity controlled climate chamber,(upstream chamber) until steady state is reached. The influence of curing, and water saturation on oxygen effective diffusion coefficient of OPC paste samples is investigated: it varies over 4 orders of magnitude from 10⁻⁶.down to10⁻¹⁰ m²/s⁻¹.

MOTS-CLÉS : cellule de diffusion, méthode d'essai, indicateur de durabilité, oxygène, coefficient de diffusion effectif.

KEY WORDS: diffusion cell, test method, durability indicator, oxygen, oxygen effective diffusion coefficient.

1. Introduction

Les indicateurs de durabilité sont aujourd'hui des paramètres indispensables dans l'évaluation de la durabilité des ouvrages en béton. Ils jouent un rôle majeur dans la prédiction de la durée de vie des structures en fonction du type de processus physique, chimique ou mécanique qu'elle subit.

Par exemple, l'évaluation de la durabilité des matériaux cimentaires vis-à-vis de la pénétration d'espèces gazeuse a souvent été menée à l'aide de la détermination de la perméabilité à l'oxygène (Kollek 1989).

Toutefois cette méthode ne permet pas d'effectuer des mesures sur des échantillons ayant des teneurs en eau variables, et devient délicate et difficile pour des bétons très faiblement perméables. De plus, la perméabilité à l'oxygène n'est pas une donnée d'entrée directe des modèles de prédiction de durée de vie dans un environnement réel dans le cas de la corrosion des armatures.

En revanche, le coefficient de diffusion de gaz est une donnée d'entrée pour des modèles, tels que ceux relatifs à la carbonatation (Papadakis et al. 1991), (Millington 1959).

Le présent travail est centré sur le développement de méthode expérimentale permettant la mesure directe et rapide du coefficient de diffusion d'un gaz inerte vis-à-vis du milieu cimentaire, à différentes humidités relatives.

2. Matériels et méthode

Le gaz choisi pour cette méthode d'essai est l'oxygène, puisque c'est un gaz inerte vis-à-vis des matériaux cimentaires. La diffusion de l'oxygène n'entraînera ainsi pas des modifications de la microstructure et permettra d'effectuer la mesure en un temps relativement court.

La méthode d'essai que nous avons développée consiste en la mesure de l'oxygène de l'air qui diffuse dans un disque de pâte de ciment de 4 cm de diamètre et 3 mm d'épaisseur à l'intérieur d'une cellule de diffusion. Au cours de l'acquisition, la cellule est mise dans une chambre climatique à 20°C et à humidité relative contrôlée.

Le coefficient de diffusion de l'oxygène est calculé à partir de la courbe d'accumulation de la concentration de l'oxygène mesuré en fonction du temps jusqu'à atteindre l'état stationnaire, c'est-à-dire une concentration en O₂ de 20% à l'intérieur de la cellule.

L'élément essentiel de ce dispositif expérimental est la cellule de diffusion (Figure 1 a) qu'on appelle aussi « chambre aval ». Il s'agit d'une cellule en polyéthylène haute densité (PEHD), étanche au gaz, séparée de l'air ambiant de la chambre climatique par l'échantillon. Cette cellule est purgée à l'azote, puis placée à l'intérieur d'une chambre climatique « compartiment amont » à 20°C. L'humidité relative à l'intérieur de la chambre amont est maintenue constante et égale à celle de l'échantillon testé, afin de contrôler le degré de saturation en eau de l'échantillon. Comme le volume de la chambre « amont » est beaucoup plus grand que le volume cumulatif du compartiment aval de la cellule de diffusion, le séchage de l'échantillon pendant l'essai est négligé. L'oxygène de l'air ambiant diffuse à travers l'échantillon, puis dans la cellule remplie initialement d'azote (N₂). Une sonde d'O₂ à l'intérieur de la cellule permet de mesurer la concentration d'oxygène diffusé en fonction du temps de façon continue.

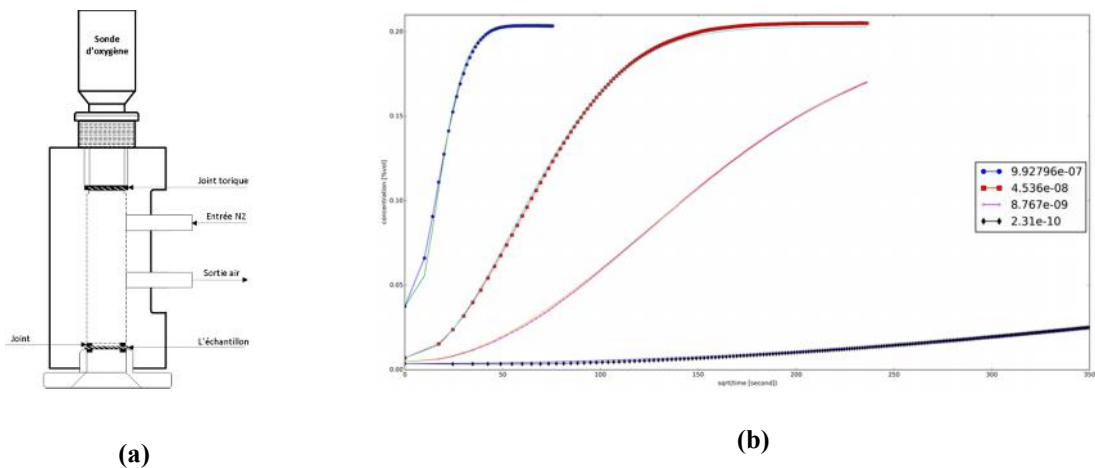


Figure 1. (a) Cellule de diffusion d'oxygène et dispositif expérimental.
(b) Courbes d'accumulation expérimentale et courbes théoriques après minimisation automatique.

L'expérience fournit comme résultat une courbe de diffusion : concentration d'O₂ en fonction du temps. Figure (b).

Le coefficient de diffusion effective est calculé à partir de la courbe expérimentale à l'aide d'un programme Python développé pour cette méthode d'essai. Ce programme permet de calculer directement ce coefficient en minimisant l'écart entre les concentrations mesurées expérimentalement et celles calculées par résolution numérique de la deuxième loi de Fick, en utilisant le solveur « FiPy » (Guyer et al. 2009).

Un programme expérimental a été réalisé sur des pâtes de ciment durcies puisque la pâte de ciment contribue fortement à la porosité des mortiers et du béton, et détermine ainsi dans une large mesure leurs propriétés de transport. Au premier ordre, la fraction volumique de pâte permet le passage de la pâte au béton (Bajja et al. 2015).

Des échantillons de pâte OPC de deux rapports volumiques E/C (1.606 et 1.89 m³/m³) ont été testés à différentes humidités relatives.

Comme les propriétés de transport d'un matériau cimentaire sont fortement influencées par l'état de saturation liquide et la durée de cure, les échantillons ont été testés à deux âges différents et ont été pré-équilibrés à différentes humidités relatives à l'aide de solutions salines comme montré sur Tableau 1.

Age	RH	Conditionnement
OPC 1 jour	sec	Étuve à 80°
	33%	MgCl
	65%	Chambre climatique
OPC 62 jours	sec	Étuve à 80°C
	33%	MgCl
	65%	Chambre climatique
	93%	KNO3

Tableau 1. Conditionnement des échantillons de pâte de ciment.

3. Résultats et discussion

Comme illustré sur les Figure 3 et 1b, la méthode d'essai permet de mesurer des coefficients de diffusion d'oxygène variant de quatre ordres de grandeur : de 10⁻⁶ à 10⁻¹⁰ m²/s.

L'étanchéité du dispositif expérimental a été évaluée en réalisant un test de fuite. Il s'agit de mesurer la variation de concentration de l'oxygène à l'intérieur de la cellule en remplaçant l'échantillon par un disc étanche en PEHD. Sous l'hypothèse d'une fuite linéaire en fonction du temps, nous avons mesuré un taux de fuite de 0.014%/vol/heure, ce qui permet de mesurer des coefficients de diffusion allant jusqu'à 10⁻¹⁰ m²/s. Un exemple de test de fuite est montré sur la figure ci-dessous.

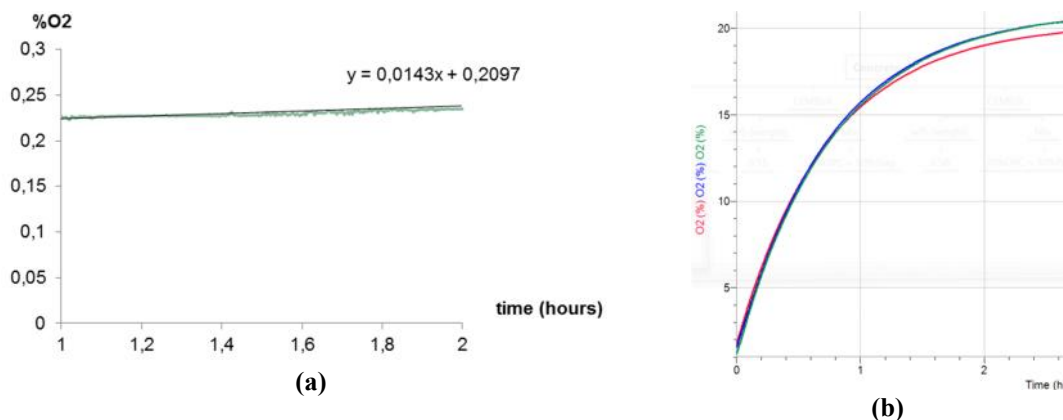


Figure 2. a- Exemple de courbe de test de fuite. b- Résultat de test de diffusion sur trois disques identiques

La reproductibilité de la méthode d'essai a été évaluée en mesurant le coefficient de diffusion sur trois échantillons identiques. Sur la Figure 2 b on présente un exemple de test de diffusion reproductible sur une échelle linéaire.

Sur la Figure 3, chaque valeur du coefficient de diffusion effectif d'oxygène est la moyenne géométrique de ces trois valeurs de coefficients de diffusion mesurés.

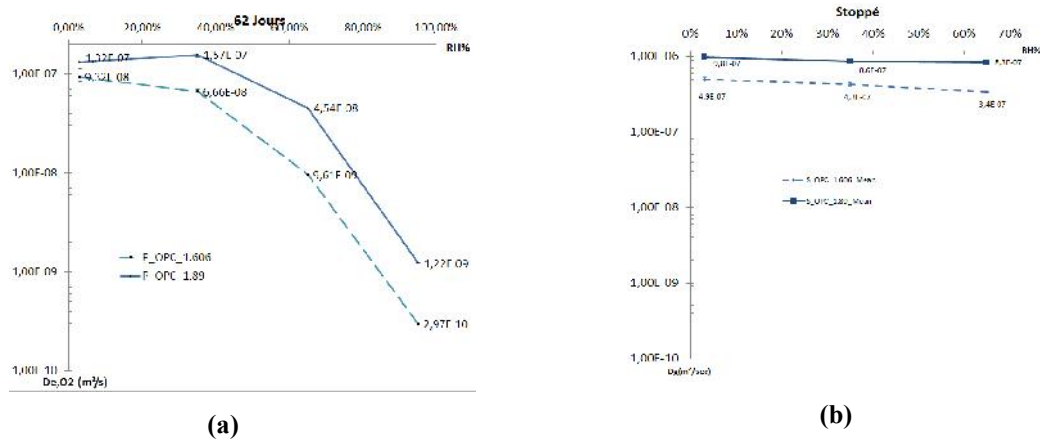


Figure 3. Coefficient de diffusion effectif de l'oxygène de pâtes de ciment en fonction de l'humidité relative.

Sur la Figure 3 b on trace le coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de l'humidité relative de tous les échantillons dont l'hydratation a été stoppée à 1 jour (à l'aide de l'isopropanol).

La Figure 3 a présente le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène en fonction de l'humidité relative des échantillons à 62 jours de cure.

Les résultats montrent que le coefficient de diffusion augmente sensiblement avec le rapport eau/ciment. Ce résultat s'accorde bien avec les recherches de (Bentz et al. 2000) qui explique que pour un E/C plus faible, la porosité capillaire est constituée d'un réseau de pores plus fin et plus discontinue.

Ils montrent également qu'une durée de cure plus longue engendre une diminution significative du coefficient de diffusion de l'oxygène (D_{O_2} diminue jusqu'à un ordre de grandeur). En effet, une cure plus longue favorise la formation d'une plus grande quantité d'hydrates (notamment les C-S-H) qui viennent combler et fractionner davantage la porosité capillaire (Hassoune et al. 2013).

Le coefficient de diffusion dépend fortement de l'humidité relative de l'échantillon. Cette dépendance est plus importante lorsque l'échantillon est bien hydraté. Plus l'humidité relative de l'échantillon, plus les pores sont remplis d'eau : le réseau poreux accessible au transport de l'oxygène est discontinu et l'échantillon est donc moins diffusif.

4. Références

- [BAJ 15] Bajja, Z. et al., 2015. The validity of the formation factor concept from through-out diffusion tests on Portland cement mortars. *Cement and Concrete Composites*, 63, pp.76–83.
- [BEN 00] Bentz, D.P.P. et al., 2000. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30(6), pp.953–962.
- [GUY 09] Guyer, J.E., Wheeler, D. & Warren, J.A., 2009. FiPy: Partial differential equations with python. *Computing in Science and Engineering*, 11(3), pp.6–15.
- [HASS 13] Hassoune, M. et al., 2013. Influence des paramètres de composition et de cure sur la diffusivité des bétons à base de matériaux locaux. , pp.2–9.
- [KOLL 89] Kollek, J.J., 1989. The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method—a recommendation. *Materials and Structures*, 22(3), pp.225–230.
- [MILL 59] Millington, R.J., 1959. Gas Diffusion in Porous Media. *Science*, 130(3367), pp.100–102. Available at: <http://www.sciencemag.org/content/130/3367/100.1.abstract>.
- [PAP 91] Papadakis, V., Vayenas, C. & Fardis, M., 1991. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *ACI Materials Journal*, 8(88), pp.186–196.
- [THI 07] Thiery, M. et al., 2007. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research*, 37(7), pp.1047–1058.