

CHAPITRE III

PHENOMENES DE TRANSPORT DANS LES BETONS

III.1 INTRODUCTION

La résistance à la compression dépendant en grande partie de la porosité totale, ne suffit pas à garantir seule, la durabilité à long terme des matériaux cimentaires qui est directement conditionnée par la structure des pores (un matériau cimentaire de résistance élevée n'est pas nécessairement moins perméable à l'eau ou au déplacement des ions par diffusion qu'un matériau cimentaire de résistance plus faible). Du point de vue de la durabilité, il est nécessaire de compléter la mesure de la résistance avec d'autres mesures qui puissent permettre de déterminer la facilité de déplacement à travers le matériau, des liquides chargés de substances nuisibles dissoutes ou de gaz, et d'estimer la capacité du béton à empêcher la pénétration des agents agressifs par certaines propriétés de transfert tels la perméabilité et la diffusivité^[1].

L'estimation des propriétés de transport des matériaux cimentaires par une mesure de perméabilité et de diffusion est nécessaire dans le but d'évaluer leur durabilité (Baron, 1992) (Neville, 2000). Ces deux grandeurs physiques reste cruciaux pour caractériser en juste proportion le monde complexe des bétons, ils sont considérées comme des « indicateurs de la durabilité ».

En fait, la perméabilité et la diffusivité correspondent à deux mécanismes bien distincts de transport de matière :

- La perméabilité décrit un écoulement (d'eau ou du gaz par exemple) qui se produit sous gradient de pression, elle dépend de la taille des espaces poreux dans lesquels s'écoule le fluide ainsi que de leur interconnexion.
- La diffusivité est relative au déplacement d'une espèce chimique à l'échelle moléculaire sous l'effet d'un gradient de concentration (Buill, 1992).

Des outils théoriques qui permettent d'aborder ces deux mécanismes couplés ou non ont été proposé depuis quelques années, non pas par les ingénieurs du génie civil mais par les physiciens des sols, préoccupés par la salinisation des sols en régions arides.

[1] Plus la résistance de béton augmente contre les phénomènes de transport, plus la durabilité augmente.

Depuis plus d'un siècle, la description du transport de matières dans les milieux poreux est menée par des approches phénoménologiques basées sur le concept de potentiel de transport, initiées par Darcy (1856) puis par Buckingham (1907). Pour décrire le mouvement des fluides dans un sol non saturé, on fait souvent appel à des lois empiriques de type Darcy-Fick, dérivées de l'observation expérimentale et ayant pour principe que le transport s'effectue sous l'effet des gradients des potentiels (capillaires, chimiques, osmotique ou thermiques).

Depuis les années 80, de nouvelles approches ont été proposées parallèlement au développement considérable de la thermodynamique des processus irréversibles. Elles ont l'avantage d'offrir un cadre théorique permettant l'explication et la validation des lois de transport d'origine expérimentale de type Darcy-Fick.

La compréhension des mécanismes de transport dans un milieu poreux est très importante, par ailleurs la description de ces phénomènes et les équations qui les gouvernent font l'objet de ce chapitre présentant de manière générale les différents modes de transport, une attention plus particulière est apportée aux phénomènes de diffusion des ions chlorures pour rester dans le contexte de notre mémoire.

III.2 CARACTERISATION DE LA POROSITE

La porosité ouverte d'un béton est tout à fait pertinente pour traduire la résistance d'un matériau cimentaire à la diffusion des chlorures. Il existe plusieurs types de porosité qui diffèrent suivant le protocole expérimental adopté. La porosité accessible à l'eau est une technique plus simple et praticable, elle permet d'estimer la quasi-totalité du volume poreux du matériau. La porosité au mercure peut aussi être utilisée, en gardant à l'esprit que des échantillons de faible volume sont étudiés peuvent ne pas tenir compte de l'hétérogénéité du matériau. Cependant, les mesures de porosité accessible à l'eau sont supérieures à celles obtenues par intrusion de mercure qui est couramment constaté et discuté dans la littérature (Baroghel et col., 2001). La raison de ce comportement tient à ce que le mercure, dans la gamme de pression utilisée, a accès à une porosité plus limitée que l'eau. La conclusion est alors que le domaine poreux est affecté par la chute de porosité liée à la gamme de pores investis par le mercure ($1,8 \text{ nm} \leq r_p \leq 60 \text{ micron}$).

III.3 LA PERMEABILITE DU BETON

La perméabilité définit la capacité d'un milieu poreux à être traversé par des fluides sous un gradient de pression. Elle représente un indicateur pertinent de la durabilité de béton et dépend fortement de son réseau poreux.

Bien que la perméabilité d'un milieu poreux dépend fortement de sa porosité, d'autres paramètres du réseau poreux l'influencent également. Parmi ceux-ci, nous pouvons citer : la connectivité, la tortuosité, ainsi que la constrictivité du réseau poreux liée à la taille des pores. L'effet de ces paramètres vis-à-vis de la résistance au flux est montré sur la Figure III-1 (d'après Scrivener (2001), citée par Choinska (2006)).

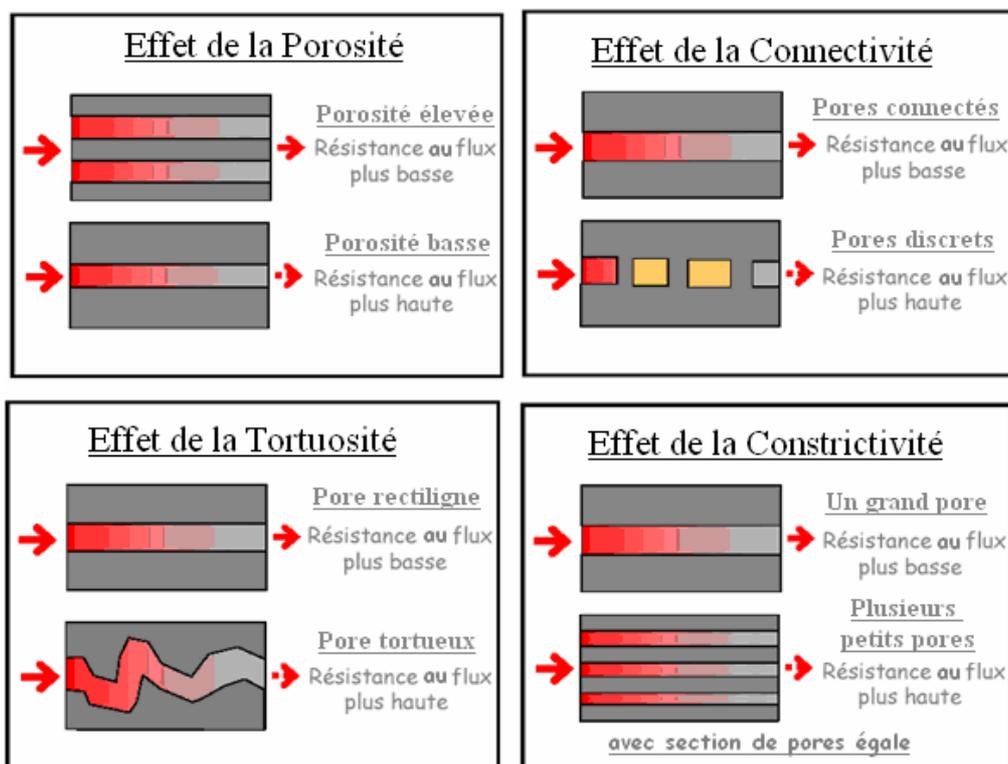


Figure III-1 : Effet des paramètres influençant la perméabilité (d'après Scrivener (2001) citée par Choinska (2006)).

La perméabilité du béton dépend de ses constituants (type, quantité) et est donc fonction :

- du rapport Eau / Ciment (Hearn et col., 1999), directement lié à la porosité capillaire. Toutefois, on ne connaît pas exactement l'influence des additifs dans la pâte de ciment (fumées de silice, laitiers ou cendres volantes) sur la perméabilité.
- de la nature et de la quantité des granulats, qui peuvent respectivement créer l'auréole de transition et modifier la tortuosité.

L'étude de l'écoulement à travers un milieu poreux a fait l'objet de nombreuses recherches; tout particulièrement, le concept de perméabilité, définie par la loi de Darcy, qui a exprimé à l'échelle macroscopique la physique de l'écoulement d'un fluide visqueux (les forces dues à la viscosité prédominent sur les forces d'inerties) Newtonien à l'échelle des pores. Pour un écoulement unidirectionnel en régime laminaire, la loi de Darcy, basée sur la loi d'écoulement de Poiseuille (1840) s'écrit :

$$Q = \frac{k S}{\mu} \cdot \frac{\Delta \bar{P}}{L} \quad (\text{III-1})$$

Où Q (m³/s) est le débit volumique du fluide, k (m²) est la perméabilité intrinsèque du milieu poreux, S (m²) est la surface normale à la direction du flux, L (m) est la longueur du matériau dans la direction du flux, μ (Pa.s) est la viscosité dynamique du fluide et $\Delta\bar{P}$ (Pa) est le gradient de la pression piézométrique. Cette pression est définie par :

$$\bar{P} = P + \rho g z \quad (\text{III-2})$$

Où P (Pa) est la pression du fluide, ρ (kg/m³) est la masse volumique du fluide, g (m/s²) est l'accélération gravitationnelle et z (m) est l'altitude par rapport à un niveau de référence.

Cependant, lorsque le milieu poreux est soumis à l'injection d'un fluide dont la masse volumique est faible et dont la pression d'injection est élevée, le deuxième terme de la relation (III-2) devient négligeable et la loi de Darcy simplifiée s'écrit :

$$Q = \frac{kS}{\mu} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{III-3})$$

Elle est souvent utilisée sous la forme différentielle :

$$Q = \frac{kS}{\mu} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (\text{III-4})$$

Où $\frac{dP}{dx}$ est le gradient de pression.

La vitesse d'écoulement unidimensionnel v (m/s) est égale à :

$$v = \frac{Q}{S} \quad (\text{III-5})$$

Dans le cas d'écoulement d'un liquide et dans des conditions isothermes, la loi de Darcy peut s'appliquer directement pour l'estimation de la perméabilité intrinsèque du milieu. Par ailleurs, dans le cas de la perméabilité à l'eau, nous parlons souvent de la conductivité hydraulique K (m/s) au lieu de la perméabilité intrinsèque k (m²), définie par :

$$K = k \cdot \frac{\rho g}{\mu} \quad (\text{III-6})$$

Pour l'eau à 20 °C, dont la viscosité dynamique est de l'ordre de 10⁻³ Pa.s, la perméabilité k de 1 m² correspond à une conductivité hydraulique K de l'ordre de 10⁷ m/s.

Cependant, lorsque le gaz percole le milieu poreux, la compressibilité et le mouvement spécifique de la phase gazeuse en milieu poreux nécessitent d'être d'abord pris en compte, afin de déterminer la perméabilité intrinsèque du milieu, telle qu'elle est définie par la loi de Darcy.

La mesure directe de la perméabilité au liquide des matériaux très peu perméables comme les matériaux cimentaires est très difficile ^[1]. Celle-ci étant une propriété intrinsèque du milieu poreux. Une idée naturelle consiste à déterminer sa valeur à l'aide de mesures de filtration effectuées au gaz (généralement l'oxygène ou l'azote). Malheureusement, il est reconnu que, dans les matériaux aussi peu perméables que les bétons, la perméabilité au liquide (l'eau en particulier) est nettement inférieure à la perméabilité au gaz. La prise en compte de l'effet de Klinkenberg (voir § III.3.2) permet de raffiner la description des transferts hydriques dans les matériaux cimentaires.

III.3.1 Ecoulement du gaz en milieu poreux

Deux types d'écoulement peuvent être distingués : laminaire et turbulent. La description de la nature de l'écoulement d'un fluide est établie selon l'étude des forces en jeu dans le système. On peut regrouper ces forces sous deux principales catégories, soit les forces de viscosité et les forces d'inerties. Ces dernières englobent les forces de gravité et la résistance de fluide au mouvement. Lorsque les forces de la viscosité sont nettement prédominantes, on dit que l'écoulement est turbulent.

Les écoulements laminaires sont caractérisés par le mouvement d'une masse de fluide constitué de filets juxtaposés, parfaitement individualisés. La résistance de la masse de fluide à l'écoulement est alors uniquement due à sa viscosité.

Lorsque la vitesse de l'écoulement augmente, on observe une vitesse critique à partir de laquelle se forment spontanément, et de façon aléatoire, de petits tourbillons dans la masse de fluide. Cette dissipation locale de l'énergie cinétique a pour conséquence d'accroître la résistance à l'écoulement.

Dans le cas d'une conduite rectiligne, la transition de l'état laminaire à celui de turbulent est nettement marquée. Par contre, le changement est progressif lorsque la conduite est constituée de tronçons curvilignes, tout particulièrement dans le cas où il y a des changements brusques de direction. Ci-après, nous présentons les lois proposées pour décrire les phénomènes liés au passage d'un fluide à travers un milieu poreux.

III.3.1.1 Cas d'un fluide Compressible

Dans le cas d'écoulement d'un gaz, fluide compressible, les vitesses d'écoulement et le débit volumique varient en tout point avec la pression. Le débit massique reste toutefois constant.

Les conditions aux limites imposées à un échantillon (disque de béton) sont alors décrites dans la figure III-2.

L'application du principe de conservation de la masse, donné par l'équation (III-7), permet d'utiliser ainsi la loi de Darcy pour l'écoulement isotherme d'un gaz considéré comme parfait.

[1] la perméabilité à l'état liquide est plus lente qu'à l'état gazeux, et on peut s'attendre à d'importantes variations de vitesse dans un milieu à porosité complexe.

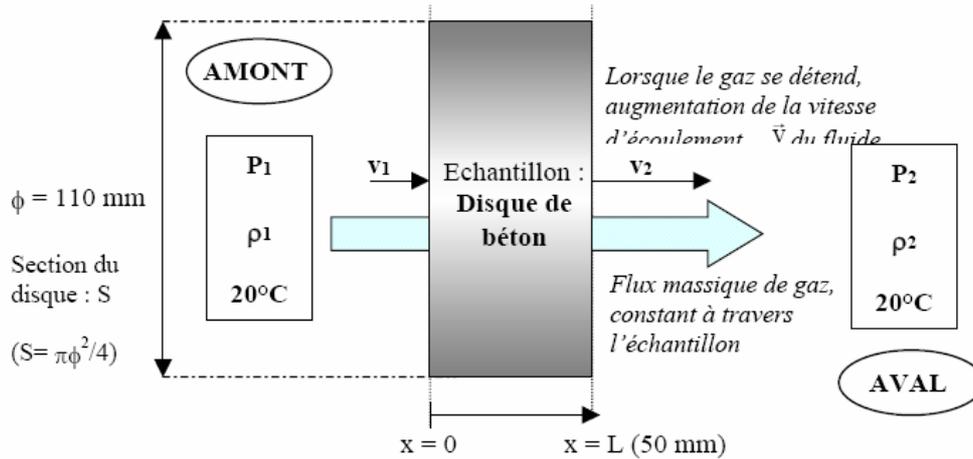


Figure III-2 : Conditions et grandeurs associées à la percolation unidirectionnelle d'un gaz à travers un disque de béton lors d'un essai de perméabilité (Picandet, 2001).

En effet, nous avons en tout point du matériau :

$$\rho v = C^{te} \quad (III-7)$$

Nous appliquons cette loi en amont (noté avec l'indice 1) et en aval (noté avec l'indice 2) de l'écoulement :

$$\rho_1 v_1 = \rho_2 v_2 \quad (III-8)$$

L'application de la loi de Darcy, en substituant Q de (III-4) dans (III-5), donne :

$$\rho v = -\rho \frac{k dP}{\mu dx} \quad (III-9)$$

Etant donné que le gaz peut être considéré comme parfait à des pressions peu élevées (inférieures à 1 MPa), la densité volumique du gaz ρ dans les conditions isothermes est proportionnelle à sa pression P :

$$\rho = \frac{M}{RT} \cdot P \quad (III-10)$$

Où M est la masse molaire du gaz, R est la constante du gaz parfait et T est la température du gaz exprimée en Kelvin. Par conséquent, l'équation (III-9) peut s'écrire (Picandet, 2001) :

$$Pv = -\frac{1}{2} \cdot \frac{k}{\mu} \cdot \frac{d(P)^2}{dx} \quad (III-11)$$

L'intégration sur la longueur du parcours et l'introduction de la relation (III-5) dans la relation (III-11) donne la perméabilité au gaz. La perméabilité au gaz, selon le principe de conservation de la masse, peut être déterminée à partir du débit et de la pression en amont

ou en aval de l'écoulement. Dans le cas de la mesure de la perméabilité sur un disque (Figure III-2), où $S = \frac{\pi \cdot \phi^2}{4}$, et à partir du débit d'injection Q_1 à la pression P_1 , on obtient :

$$k = \frac{8 \cdot Q_1 \mu \cdot P_1 L}{(P_1^2 - P_2^2)} \quad (\text{III-12})$$

En réalité, le débit global de gaz traversant l'échantillon est dû aux écoulements visqueux et aux écoulements par glissement. La perméabilité apparente K_a n'est alors pas la valeur de la perméabilité intrinsèque recherchée, puisqu'elle est dépendante de la pression moyenne du gaz dans l'échantillon. K_a constitue une valeur approchée par excès de la perméabilité intrinsèque K_v .

III.3.1.2 Ecoulement de glissement

Avant de présenter le phénomène d'écoulement par glissement, nous rappelons les équations gouvernant l'écoulement dans un tube capillaire.

Un fluide visqueux, en mouvement lent dans un tuyau de petit diamètre ou entre deux plaques proches, est en écoulement de Navier-Stokes. En première approximation, si le tuyau est cylindrique, l'écoulement du fluide est parallèle aux parois (approximation de lubrification).

L'adhérence sur les parois implique que la vitesse du fluide y est nulle (condition de non glissement).

Par ailleurs, la pression ne varie pas dans l'épaisseur de l'écoulement (approximation de lubrification). Ces trois conditions, donnant lieu à l'écoulement de Poiseuille, impliquent que l'écoulement s'organise selon un champ de vitesse parabolique avec une vitesse nulle aux parois et maximale au centre.

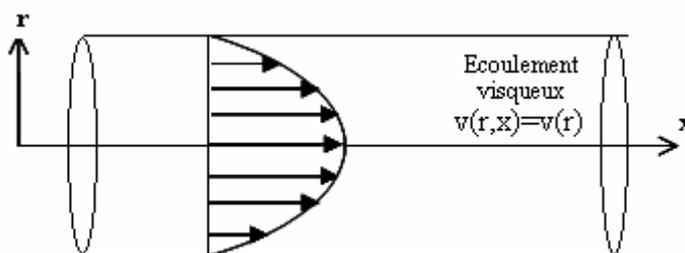


Figure III-3 : Profil de vitesse d'un gaz dans un tube capillaire lors d'un écoulement visqueux.

On suppose que le gradient de pression est orienté selon l'axe x . Pour un tube circulaire de rayon constant r_0 , la vitesse est parallèle à l'axe du tube x . L'équation du profil de vitesse s'écrit :

$$v(r, x) = v(r) = v_{\max} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2}\right) \quad (\text{III-13})$$

Avec
$$v_{\max} = \frac{r_0^2}{4 \cdot \mu} \cdot \frac{dP}{dx} \quad (\text{III-14})$$

Par conséquent, la vitesse $v(r)$, notée tout simplement v , s'écrit :

$$v = -\frac{1}{4 \cdot \mu} \cdot \frac{dP}{dx} \cdot (r_0^2 - r^2) \quad (\text{III-15})$$

Dans le cas d'un gaz, la vitesse d'écoulement est variable sur la longueur du tube, puisqu'elle augmente lorsque le gaz se détend. Par contre, le flux massique $\rho v(r, x)$ reste constant le long du tube. Ainsi, dans le cas d'un gaz parfait, où $\rho(x)$ est proportionnel à $P(x)$, les équations d'écoulement de Poiseuille sont également vérifiées (Picandet, 2001).

Cependant, quand un gaz percole un réseau poreux fin comme celui du béton, en plus d'un écoulement visqueux, un écoulement par glissement, lié au phénomène de non-adhérence du gaz au contact de la paroi des capillaires, peut apparaître. Il se produit lorsque le diamètre moyen des capillaires traversés par le flux gazeux est de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des molécules du gaz (distance moyenne entre les collisions de molécules). Dans le cas d'un écoulement dans un tube capillaire rectiligne, le profil de vitesse du fluide est modifié et la vitesse n'est pas nulle aux parois (Figure III-4) :

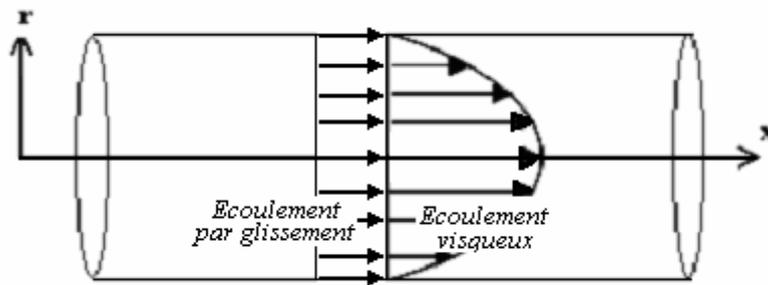


Figure III-4 : Profil de vitesse d'un gaz dans un tube capillaire lors d'un écoulement visqueux et par glissement.

L'application de l'équation de Navier-Stokes et de la théorie de Kundt et Warburg (Picandet, 2001) permet d'évaluer la vitesse du gaz en fonction de la pression et de la distance à la paroi du tube capillaire :

$$v = -\frac{1}{4 \cdot \mu} \cdot \frac{dP}{dx} \cdot (r_0^2 - r^2 + 2c \lambda r_0) \quad (\text{III-16})$$

Où λ est le libre parcours moyen des molécules du gaz et c est une constante proche de 1. Dans cette relation la collision de molécules avec la paroi est supposée élastique.

Le terme $-\frac{1}{4 \cdot \mu} \cdot \frac{dP}{dx} \cdot (2c \lambda r_0)$ supplémentaire par rapport à la vitesse d'un écoulement purement visqueux donnée par l'équation (III-15), représente la vitesse d'un écoulement par glissement.

Celle-ci augmente lorsque le libre parcours moyen des molécules du gaz λ augmente, donc quand la pression du fluide diminue.

III.3.2 Méthodes de détermination de la perméabilité intrinsèque du béton

Nous avons montré que dans le cas d'un écoulement laminaire d'un gaz en milieu poreux, deux types d'écoulement, visqueux et par glissement, peuvent coexister. Par ailleurs, un écoulement turbulent peut se produire lorsque les vitesses d'écoulement sont élevées. Par conséquent, l'application de la relation (III-12), établie dans les conditions d'un écoulement visqueux laminaire, ne permet pas de déterminer directement la perméabilité intrinsèque ; c'est pourquoi nous l'avons appelé tout à l'heure la perméabilité apparente k_a .

Dans la première partie de ce paragraphe, nous montrons comment l'application de l'approche de Klinkenberg permet d'extraire une perméabilité relative uniquement aux écoulements visqueux et non aux écoulements par glissement, à partir de plusieurs mesures de la perméabilité apparente à différentes pressions différentielles ΔP , et ainsi de retrouver une perméabilité intrinsèque appelée k_v par la suite.

Dans la deuxième partie de ce paragraphe, nous allons montrer comment l'application de l'équation du flux de Fochheimer permet de déterminer la perméabilité intrinsèque k_v à partir des mesures de la perméabilité apparente k_a à différentes pressions différentielles ΔP .

III.3.2.1 Perméabilité dans le cas d'un écoulement laminaire

L'approche de Klinkenberg (1941), établie dans le cadre de la mesure de la perméabilité du sable, est la plus souvent utilisée. Cependant, l'approche proposée par Carman (1956) citée par Picandet (2001) conduit au même résultat. Nous présentons d'abord la base théorique de cette approche établie par Klinkenberg, puis la possibilité de l'application de cette approche sur la détermination de la perméabilité intrinsèque du béton.

A partir de l'équation (III-16), le débit du gaz d'un cube de côté 1 cm (matrice imperméable) contenant un tube capillaire s'écrit :

$$Q = -\frac{\pi r_0^4}{8\mu} \cdot (P_2 - P_1) \cdot p_m \cdot \left(1 + \frac{4c\lambda}{r_0}\right) \quad (\text{III-17})$$

La définition de la perméabilité selon la loi de Darcy pour le cube avec un tube capillaire est la suivante :

$$k = \frac{\pi r_0^4}{8} \quad (\text{III-18})$$

La substitution de (III-18) dans (III-17), donne :

$$Q = -\frac{k}{\mu} \cdot (P_2 - P_1) \cdot p_m \cdot \left(1 + \frac{4c\lambda}{r_0}\right) \quad (\text{III-19})$$

Cependant, l'application de la loi de Darcy aurait donné :

$$Q = -\frac{k_a}{\mu} \cdot (P_2 - P_1) \cdot p_m \quad (\text{III-20})$$

Les équations (III-19) et (III-20) donnent :

$$k_a = k \cdot \left(1 + \frac{4c\lambda}{r_0} \right) \quad (\text{III-21})$$

Le libre parcours moyen des molécules du gaz étant inversement proportionnel à la pression du gaz, nous pouvons écrire selon Klinkenberg ^[1] :

$$\frac{4c\lambda}{r_0} = \frac{\beta}{P_m} \quad (\text{III-22})$$

où β (Pa) est une constante appelée le coefficient de Klinkenberg. Par la substitution de l'équation (III-22) dans (III-21), nous obtenons :

$$k_a = k \cdot \left(1 + \frac{\beta}{P_m} \right) \quad (\text{III-23})$$

Où k , appelée k_v par la suite, est la perméabilité intrinsèque, relative uniquement à l'écoulement visqueux.

Par conséquent, la perméabilité intrinsèque du béton soumis à un écoulement laminaire d'un gaz peut être déterminée par une extrapolation (régression linéaire) des perméabilités apparentes k_a (calculées selon la loi de Darcy) à une pression moyenne infinie. Cette méthode, appliquée sur une série de résultats obtenus avec un béton ordinaire), est présentée sur la Figure III-5. La signification physique de cette approche est la suivante : la perméabilité intrinsèque k_v est la valeur limite de la perméabilité apparente k_a lorsque le gaz tend vers une phase condensée (liquide).

[1] Klinkenberg suppose qu'il existe une couche très fine en contact avec la paroi. Cette couche est plus petite que le libre parcours moyen des molécules, i.e. dans la couche il n'y a pas de collisions entre molécules mais seulement avec la paroi. C'est donc dans l'épaisseur de cette couche qu'a lieu l'écoulement par glissement. L'écoulement du gaz comporte donc deux composantes : une composante visqueuse classique et une composante de glissement

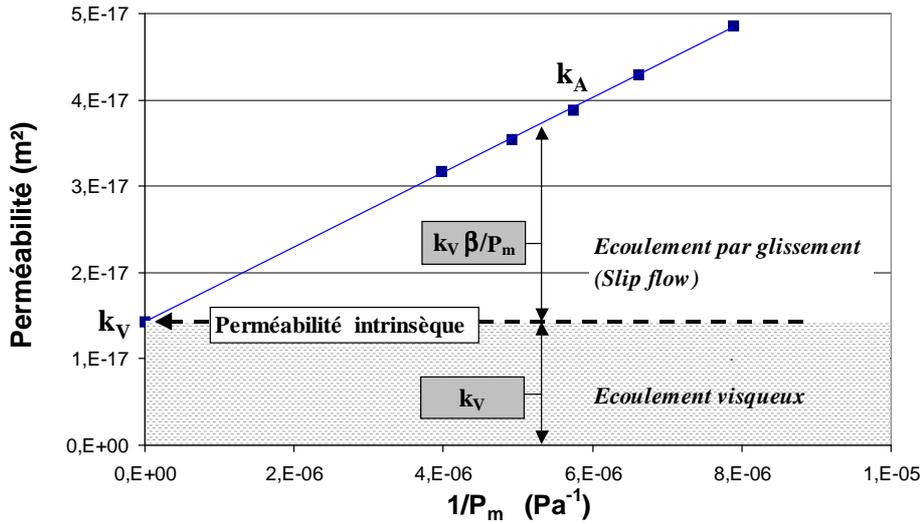


Figure III-5 : Exemple et interprétation d'un graphe $k_A = F(1/P_m)$ obtenu à partir de mesures expérimentales de perméabilité pour un béton selon l'approche de Klinkenberg (Chatzigeorgiou (2004) cité par Choinska (2006)).

III.3.2.2 Perméabilité dans le cas d'un écoulement turbulent

Lorsque les vitesses d'écoulement sont élevées, l'écoulement peut devenir turbulent ^[1]. Dans ce type d'écoulement, la contribution des écoulements par glissement peut être négligée. Etant donné que dans ce cas d'écoulement l'application de la loi de Darcy pour déterminer la perméabilité intrinsèque n'est pas correcte, la détermination de la perméabilité intrinsèque se base sur une application de l'équation de Forchheimer (1914) (Dullien, 1979) cité par (Picandet, 2001) :

$$-\frac{dP}{dx} = \alpha_t \mu v + \beta_t \rho v^2 \quad (\text{III-24})$$

où α_t et β_t sont des constantes. Par ailleurs, lorsque les vitesses d'écoulement sont faibles, le deuxième terme de l'équation (III-24) peut être négligé ($\beta_t = 0$) et on retrouve ainsi la loi de Darcy en prenant le coefficient α_t égal à $1/k_v$, considéré sous cette forme par la suite.

En divisant par la vitesse v et en appliquant le principe de conservation de la masse pour déterminer la vitesse du flux en amont, l'équation (III-24) devient (Picandet, 2001) :

$$-\frac{\rho}{\rho_1 v_1} \frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_v} + \beta_t \rho v \quad (\text{III-25})$$

En supposant que le gaz a le comportement d'un gaz parfait, cette relation s'écrit :

$$-\frac{\rho}{\rho_1 v_1} \frac{dP}{dx} = \frac{\mu}{k_v} + \beta_t \frac{M}{RT} P v \quad (\text{III-26})$$

[1] utilisé particulièrement pour le cas des bétons fissurés.

Dans le cas de la mesure de la perméabilité sur un disque (Figure III-6), par intégration sur la longueur de l'échantillon traversé par le flux et à partir du débit d'injection Q_1 à la pression P_1 (en amont), on obtient :

$$\frac{(P_1^2 - p_1^2)}{8Q_1 \mu P_1 L} = \frac{1}{k_v} + \left(\beta_t \cdot \frac{M}{RT} \cdot \frac{4P_1}{\pi d^2 \mu} \right) \cdot Q_1 \quad (III-27)$$

En utilisant la relation (III-29), où k représente la perméabilité apparente appelée k_a , l'équation (III-23) devient :

$$\frac{1}{k_a} = \frac{1}{k_v} + \left(\beta_t \cdot \frac{M}{RT} \cdot \frac{4P_1}{\pi d^2 \mu} \right) Q_1 \quad (III-28)$$

L'équation (III-28) montre que la perméabilité apparente k_a est une fonction de la perméabilité intrinsèque k_v et du débit Q_1 .

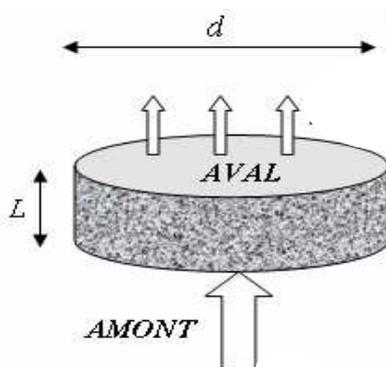


Figure III-6 : Mesure de la perméabilité sur un disque.

III.3.3 Conclusion

La perméabilité caractérise l'aptitude du milieu poreux à se laisser traverser par un fluide sous un gradient de pression. Les essais de perméabilité peuvent nous fournir des renseignements intéressants dans la mesure où ils renseignent sur le degré de facilité qu'aura le dioxygène de l'air à parvenir jusqu'aux armatures susceptibles de se corroder.

La perméabilité intrinsèque peut être un indicateur plus pertinent que la perméabilité apparente, dans la mesure où elle caractérise le matériau indépendamment de la pression de mesure.

Rappelons que l'on trouve différentes méthodes de mesure de la perméabilité en laboratoire du fait qu'il n'existe pas encore de méthodes standardisées pour sa détermination. Ainsi, chaque laboratoire a développé son propre perméamètre et sa propre procédure de mesure dépendant du fluide (liquide ou gaz) et de sa pression d'injection, de régime d'écoulement, de la taille des éprouvettes et de l'état de celles-ci (Bamforth, 1987); (Cabrera, 1988); (Skozylas, 1996); (Aldea, 1999); (Hearn, 1999); cités par (Choinska, 2006). Ceci rend la comparaison des résultats de la littérature très difficile. Néanmoins, la tendance actuelle s'oriente, à l'instar de la méthode de Cembureau (Kollek, 1989), vers une standardisation de la mesure de perméabilité. Nous présentons les détails des mesures de perméabilité que nous avons effectuées dans la partie expérimentale.

III.4 LE TRANSPORT DIFFUSIF DES IONS CHLORURES

III.4.1 Introduction

La pénétration d'agents agressifs dans le béton, notamment les chlorures en environnement marin, peut avoir lieu sous l'effet de deux mécanismes : l'absorption capillaire et la diffusion. L'absorption capillaire se produit lorsque le béton sec ou partiellement saturé est imbibé par la solution saline. La diffusion résulte d'un gradient de concentration en chlorures de la solution porale entre la surface exposée et le cœur sain, elle se produit en milieu saturé. Dans le cas de cycles d'humidification et séchage, les deux mécanismes peuvent coexister. Cela concerne par exemple les zones de marnage des ouvrages partiellement immergés (Figure III-7).

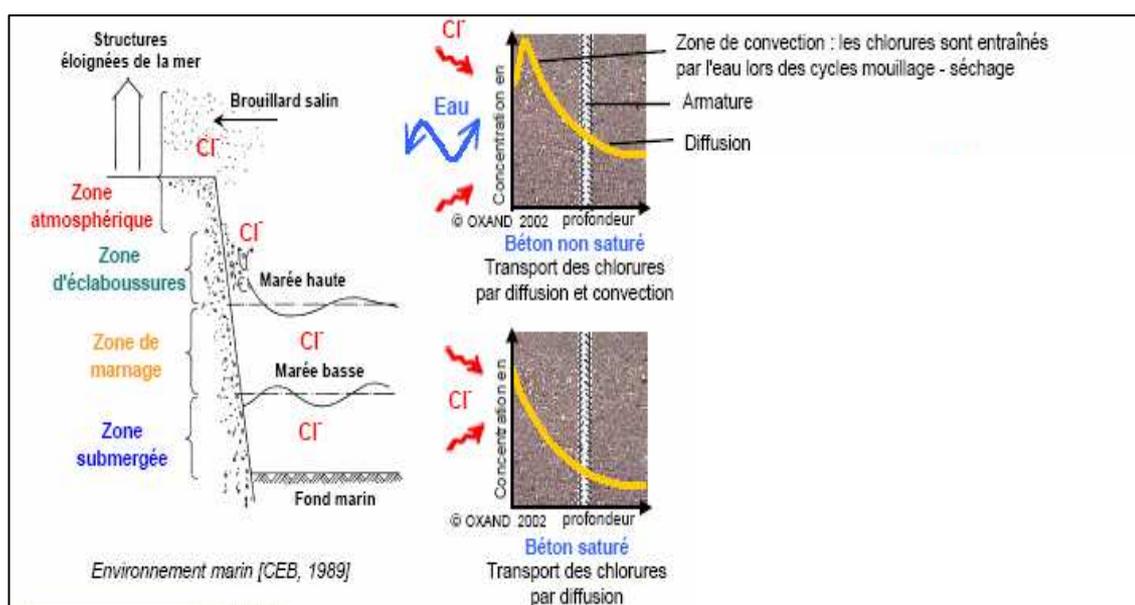


Figure III-7 : Transport des chlorures pour différentes zones d'expositions (CEB, 1989).

Vue la complexité des processus mis en jeu, les phénomènes sont, bien souvent, étudiés séparément. Nous ne nous intéressons, dans ce mémoire, qu'à l'aspect diffusif du problème en milieu saturé. De ce fait, il nous faut donc pouvoir caractériser théoriquement et expérimentalement la diffusion des chlorures dans le béton. Deux paramètres sont essentiels pour décrire ce phénomène : A cet effet, on définit le coefficient de diffusion des chlorures qui caractérise leur mobilité, comme étant le paramètre déterminant du taux de l'entrée de chlorure en béton ; ainsi que les isothermes de fixation ou d'interactions des chlorures dans le cas de matériaux cimentaires.

Au cours de ce paragraphe, une description thermodynamique de la diffusion en solution des molécules et des ions va être présentée dans un premier temps, ainsi qu'une revue des principales équations qui décrivent le transport ionique. Ensuite un passage sera consacré à la mobilité des ions des solutions ioniques pour établir des relations et des propriétés qui seront exploitées dans des essais de migration encore appelés essais d'électromigration. Aussi, le passage de l'étude de la diffusion en solution à l'étude de la diffusion en milieu poreux cimentaire sera présenté. Par la suite, on présentera les principales lois régissant le

transport qui permettent de relier les mesures expérimentales aux valeurs des paramètres fondamentaux de la diffusion tels que les coefficients de diffusion. Enfin, La notion d'interactions des isothermes d'ions chlorures sera à cette occasion précisée.

III.4.2 La diffusion en solution libre

Avant de traiter de la diffusion en milieu poreux, il semble opportun de présenter la diffusion en solution libre. Pour cela, une approche thermodynamique va tout d'abord être employée.

En l'absence de gradients de pression et de phénomènes de convection s'exerçant sur le système, le transport de matière à travers une solution se fait essentiellement par des mécanismes de diffusion. L'application des principes de la thermodynamique à ces phénomènes permet généralement de déterminer des relations applicables à des essais expérimentaux de diffusion où le gradient de concentration constitue le gradient de potentiel chimique.

Il faut cependant distinguer deux grandes catégories de diffusion que sont la diffusion moléculaire et la diffusion ionique.

III.4.2.1 La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire peut être décrite comme le processus de transport d'un constituant dispersé ou en solution sous l'effet de son agitation moléculaire aléatoire provoquée par des collisions entre les particules, collisions qui changent leur direction et leur vitesse initiale. Ce phénomène encore appelé mouvement Brownien (1827) est à l'origine de l'explication du transport par diffusion. L'existence d'un gradient de potentiel chimique entre deux points de la solution tel qu'un gradient de concentration par exemple, conduit à un déplacement préférentiel global de matière du point où le potentiel est le plus élevé vers le point où le potentiel est le moins élevé.

D'un point de vue physique, les chocs et les changements de direction dus aux mouvements Brownien sont plus nombreux dans la zone la plus concentrée. Le mouvement global de matière vers une zone moins concentrée peut alors s'expliquer par le mouvement de matière vers une zone où les chocs, moins nombreux, réduisent, d'un point de vue statistique, les possibilités de changement de direction et de retour vers la zone la plus concentrée (Bockris, 1970).

L'application des lois de la thermodynamique permet de décrire ces phénomènes puisqu'il a été montré que les principes applicables au cas des gaz parfaits pouvaient être étendus au cas des molécules en solution. Ainsi, le potentiel chimique μ_i équivalent à l'énergie libre en solution d'une espèce moléculaire i peut être décrit par la relation suivante (Bockris, 1970) :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = \mu_i^0 + RT \ln(\alpha_i) \quad (\text{III-29})$$

Où μ_i^0 est le potentiel chimique standard de l'espèce i dans une solution infiniment diluée, G l'énergie libre (énergie de Gibbs), n_i le nombre de moles de l'espèce i, R la constante des gaz parfaits, T la température et α_i est l'activité de l'espèce i égale ($\alpha_i = \gamma_i \cdot c_i$) ou c_i est la

concentration de l'espèce i et γ_i le coefficient d'activité de la solution^[1]. Nous considérerons, pour l'instant, afin de faciliter la description des équations, que le coefficient d'activité γ_i est égal à 1 et que, par conséquent, les solutions sont considérées comme idéales^[2], l'équation (III-29) devient :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(c_i) \quad (\text{III-30})$$

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

D'autre part, si un gradient de concentration unidirectionnel existe, une force de potentiel chimique, F_i , origine du déplacement des molécules, peut être définie :

$$F_i = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x}\right)_{T,P.} = -\frac{RT}{c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x}\right)_{T,P.} \quad (\text{III-31})$$

Dans le respect du second principe de la thermodynamique, il est alors possible de définir le flux de l'espèce moléculaire J_i comme étant proportionnel à la force de potentiel chimique définie par l'équation (III-31) (Beson, 1984) :

$$J_i = \frac{D_i^0 c_i}{RT} F_i \quad (\text{III-32})$$

Où D_i^0 est le coefficient de diffusion en solution libre infiniment diluée. En remplaçant l'équation (III-30) dans l'équation (III-32), on retrouve l'expression de la première loi (phénoménologique) de Fick en régime stationnaire (Cranck, 1975) :

$$J_i = -D_i^0 \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{III-33})$$

Ou plus généralement :

$$J_i = -D_i \text{ grad}(c_i) \quad (\text{III-34})$$

Où D_i est le coefficient de diffusion constant et égal à D_i^0 pour une solution idéale. Sa valeur est une constante physique.

Le cas de la diffusion des chlorures ne peut pas être traité de manière aussi simple. Ces ions, de par les charges électriques qu'ils transportent, subissent, en plus des effets de la viscosité du solvant intervenant dans le calcul du coefficient de diffusion, des forces électrostatiques provenant des interactions des autres ions présents mais également du solvant. La description de ce type de diffusion particulière est traitée dans le paragraphe suivant.

[1] Sous l'effet des forces coulombiennes, deux phénomènes physiques peuvent se développer (effet de relaxation ou effet d'électrophorèse) selon ou les ions tendent à se positionner en solution, ce coefficient prend en compte cette activité.

[2] Dans une solution idéale, c'est à dire infiniment diluée, il est possible de négliger les interactions électrochimiques, ce qui permet d'exprimer le flux diffusif des ions.

III.4.2.2 La diffusion ionique

En solution, le déplacement d'ions, sous l'effet d'un gradient de concentration, ne peut se faire que de manière concertée. Afin de préserver l'électroneutralité dans la solution lors de la diffusion, les ions qui n'ont pas tous la même vitesse de déplacement en solution subissent une accélération ou un ralentissement suivant qu'ils sont respectivement plus lents ou plus rapides en solution. Ce phénomène naturel qui est à relier aux charges électriques que transportent les ions et donc aux forces coulombiennes associées, se traduit physiquement par l'apparition d'un champ électrique local résultant de la distribution de potentiels électriques locaux. Ce champ électrique est appelé potentiel de jonction liquide. L'exemple d'une solution constituée de NaCl dissous dans laquelle existe un gradient de concentration permet de mieux appréhender le phénomène. En l'absence de potentiel de jonction liquide, les ions Na^+ et Cl^- pourraient se déplacer indépendamment. Le coefficient de diffusion des chlorures étant plus important que celui des ions sodium (Bockris, 1970), les chlorures devraient se déplacer plus vite en solution et, par conséquent, interdire le respect de l'électroneutralité (Figure III-8).

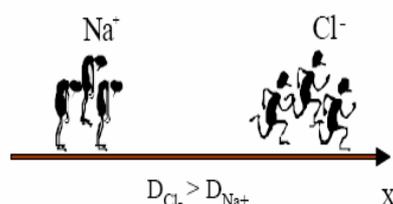


Figure III-8 : Influence du coefficient de diffusion en solution sur la vitesse de déplacement des ions en l'absence de potentiel de jonction liquide (Truc, 2000).

En réalité, l'existence du potentiel de jonction liquide permet d'assurer un mouvement concerté des ions lors des phénomènes diffusifs. Par conséquent, le respect de l'électroneutralité de la solution est vérifié en tout point (Figure III-9).

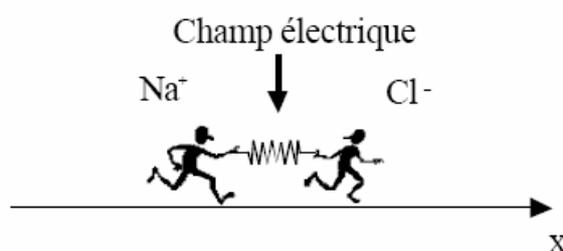


Figure III-9 : Influence du potentiel de jonction liquide sur la diffusion des ions (Truc, 2000).

Malgré ce paramètre supplémentaire, par rapport à la diffusion moléculaire, la diffusion ionique peut être décrite par l'utilisation d'un potentiel dénommé potentiel électrochimique.

Ce dernier est le cumul d'un potentiel chimique et d'un potentiel électrique (Bockris, 70) :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (\text{III-35})$$

Où μ_i est le potentiel chimique défini par la relation (III-29), z_i la valence de l'ion, F la constante de Faraday et φ le potentiel électrique local (potentiel de jonction liquide).

Le flux de l'espèce i devrait alors, de la même manière que précédemment, pouvoir être décrit comme la résultante de l'action d'une force dérivant du potentiel électrochimique de l'espèce i . En fait, le calcul du flux est plus complexe. Il dépend non seulement du potentiel électrochimique de l'espèce i mais aussi des potentiels électrochimiques des autres espèces présentes en solution. Un système d'équations appelé relations d'Osanger (Beson, 1984) reliant les flux et les potentiels électrochimiques des différents ions est alors constitué :

$$J_i = \sum_k l_{ik} F_k \quad (\text{III-36})$$

Où l_{ik} sont les coefficients phénoménologiques de transport et F_k les forces dérivant de chacun des potentiels électrochimiques.

Il est à noter que pour des concentrations inférieures à 3000 mol.l⁻¹, les coefficients phénoménologiques l_{ik} , $i \neq k$ n'ont pas de réelle influence sur les flux (Nugue, 2002). Par conséquent, ces termes seront négligés par la suite, c'est à dire que le flux de l'espèce i ne dépendra que du potentiel électrochimique associé. En effet, dans le cas d'une solution au comportement idéal, le coefficient l_{ii} est égal à $\frac{D_i^0 c_i}{RT}$.

Finalement, dans le cas de la diffusion ionique, l'expression du flux d'ions i peut être décrite simplement par l'équation suivante :

$$J_i = -\frac{D_i c_i}{RT} \text{grad}(\tilde{\mu}_i) = -D_i c_i \text{grad}(\ln \alpha_i) - \frac{z_i F D_i c_i}{RT} \text{grad}(\varphi) \quad (\text{III-37})$$

Dans le cas où la solution est idéale, l'activité α_i est égale à la concentration c_i et l'équation précédente devient :

$$J_i = -D_i^0 \text{grad}(c_i) - \frac{z_i F D_i^0 c_i}{RT} \text{grad}(\varphi) \quad (\text{III-38})$$

L'équation (III-38) est connue sous le nom de la relation de Nernst-Planck.

Le potentiel électrique intervenant dans l'équation de Nernst-Planck peut être extérieur : c'est le cas lorsque l'on cherche à accélérer des mouvements ioniques dans la solution.

Enfin, il peut être constaté qu'en l'absence de l'effet de potentiel électrique, et l'effet de l'activité de la solution, donc lorsque l'on traite de la diffusion de particules non chargées, l'équation (III-38) redevient l'équation de la première loi de Fick.

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (\text{III-39})$$

III.4.3 La mobilité ionique

Du fait des charges électriques transportées par les ions, les solutions ioniques présentent des propriétés particulières. Des relations permettant de relier des grandeurs physiques à des phénomènes microscopiques peuvent être établies. Une présentation des principales équations permettant d'expliquer, d'appréhender ou même d'exploiter ces propriétés est ainsi effectuée dans ce paragraphe.

La diffusion ionique est un processus qui est lent. Aussi, pour accroître la vitesse de déplacement des ions, un champ électrique E est quelquefois appliqué à la solution par l'intermédiaire de deux électrodes. Ce champ électrique qui vient se superposer au champ électrique associé au potentiel de jonction liquide, a pour conséquence d'accélérer le déplacement global des ions dans la direction préférentielle du champ électrique imposé. On parle alors de migration ou d'électromigration. La vitesse des ions résulte de deux forces opposées que sont les forces de "friction" F_{Frott} entre les molécules et les ions et les forces dues au champ électrique F_{mi} [Atkins, 1998) :

$$F_{Frott} = 6 \cdot \pi \eta r_i v_i \quad (\text{III-40})$$

$$F_{mi} = z_i e_0 E \quad (\text{III-41})$$

Où η est la viscosité du solvant, r_i le rayon apparent de l'ion encore appelé rayon hydrodynamique, v_i la vitesse de déplacement de l'ion, e_0 la charge élémentaire et E le champ électrique appliqué. A noter que la relation (III-40) connue sous le nom de relation de Stokes, est supposée valable à l'échelle microscopique.

L'aptitude des ions à se déplacer plus ou moins facilement en solution à cause des forces définies précédemment est appelée la mobilité. Deux types de mobilité sont généralement définies : la mobilité absolue et la mobilité conventionnelle. La mobilité absolue de l'espèce ionique i est définie comme étant le rapport entre la vitesse de déplacement v_i sous champ électrique et la force F_{mi} due au champ électrique appliquée aux ions (Bockris, 1970) :

$$u_{abs,i} = \frac{v_i}{F_{mi}} \quad (\text{III-42})$$

Il est important de préciser que cette grandeur dépend du type de solution, de la concentration des solutés, de la taille de l'ion et également de la température. Habituellement, pour des raisons pratiques, la vitesse est plutôt exprimée à l'aide de la mobilité conventionnelle et du champ électrique appliqué :

$$v_i = u_i \cdot E \quad (\text{III-43})$$

d'où la relation entre les deux mobilités :

$$u_{abs,i} = \frac{u_i}{z_i e_0} \quad (\text{III-44})$$

où u_i est la mobilité électrochimique conventionnelle des ions i .

L'intérêt principal de la notion de mobilité réside dans le fait qu'elle permet d'assurer un lien entre des quantités calculables, que sont par exemple les vitesses de déplacement des ions, et des valeurs mesurables telles les conductivités spécifiques des solutions ^[1].

Enfin, les solutions ioniques peuvent être caractérisées par plusieurs paramètres tels que les conductivités ioniques. Il est donc possible d'assurer le passage entre des quantités mesurables et des quantités théoriques telles que la vitesse de déplacement des ions en solution. Partant de ce constat, des liens existant entre ces paramètres et les processus de diffusion ont été développés. Ils font l'objet du paragraphe suivant.

III.4.4 La diffusion en terme de mobilité ionique

Jusqu'à présent, deux approches de la description des phénomènes liés aux déplacements des ions en solution ont été présentées.

La première, une approche thermodynamique des phénomènes de diffusion, a notamment permis de mettre en évidence l'existence d'un coefficient nommé coefficient de diffusion D_i , caractéristique de ces processus. Ce coefficient de diffusion constitue un lien entre le potentiel électrochimique et le flux ionique d'une espèce i .

La deuxième, une approche physique des solutions ioniques soumises à l'action d'un champ électrique, a permis de décrire les mouvements ioniques en terme de mobilités. L'application d'un champ électrique au travers de la solution permet bien souvent d'ailleurs, d'exploiter au mieux ces propriétés. Bien que les processus mis en jeu y soient quelque peu différents d'un point de vue physique (mouvements aléatoires ou globalement orientés par l'application d'un champ électrique), des relations déduites de bilans sur les forces appliquées aux ions permettent de relier les deux approches.

Une de ces relations connue sous le nom de relation d'Einstein (valable uniquement en solution infiniment diluée) relie la mobilité ionique conventionnelle au coefficient de diffusion (Atkins, 1998) :

$$D_i = \frac{u_i \cdot RT}{z_i \cdot F} \quad (\text{III-45})$$

L'utilisation des relations (III-40), (III-42) et (III-44) permet d'obtenir une relation reliant la viscosité du fluide à la mobilité conventionnelle des ions i :

$$u_i = \frac{z_i \cdot F}{6\pi \eta N_A r_i} \quad (\text{III-46})$$

[1] elle est déduite expérimentalement en connaissant le champ électrique E appliqué à une surface A , et l'intensité de courant (ou densité de courant) : $\sigma = \frac{I_i}{AE} = \frac{i}{E}$

En combinant les relations (III-45) et (III-46), une relation nommée relation de Stokes-Einstein (valable en solution infiniment diluée), lien entre le coefficient de diffusion D_i et la viscosité du fluide η , peut être établie :

$$D_i = \frac{RT}{6\pi\eta N_A r_i} \quad (\text{III-47})$$

L'intérêt principal de cette relation est qu'elle est indépendante de la charge des espèces qui diffusent. Elle s'applique aussi au cas limite des charges infiniment petites, c'est-à-dire aux molécules neutres ^[1] mais rend le problème plus complexe. Par simplification, dans ce qui va suivre, il est admis que l'étude de la migration des ions chlorures néglige les phénomènes dus à la viscosité.

III.4.5 Le coefficient de diffusion effectif

Jusqu'à présent les équations ont été établies en considérant que les phénomènes décrits se développaient en solution libre c'est à dire en l'absence de parois. Lorsqu'il est traité de la diffusion dans les bétons saturés, le mode de pénétration des chlorures est principalement la diffusion au travers de l'espace disponible dans le solide, les phénomènes de diffusion de matière se développe dans la solution interstitielle contenue dans les pores.

Il convient de préciser dans une première approche que, concernant les processus de diffusion, ce ne sont pas les tailles de pores qui influent sur la diffusivité mais plutôt la connectivité des pores entre eux (Buill, 1992).

A noter que dans la suite, lorsque la porosité sera évoquée, il s'agira de la porosité ouverte c'est à dire de la porosité interconnectée qui seule contribue à la diffusion de la matière dans le matériau.

III.4.5.1 Définition du coefficient de diffusion

D'après Cranck (1975), le coefficient de diffusion (figure III-10) est défini comme étant le taux de transfert de la substance de dispersion à travers une section d'unité de superficie divisé par le gradient de l'espace de la concentration à la section.

J étant le flux en mol/m².s et $\partial c/\partial t$ le gradient de concentration.

$$D(m^2 / s) = \frac{J}{\frac{\partial c}{\partial t}} \quad (\text{III-48})$$

[1] utilisée surtout dans les cas d'étude de la diffusion des molécules en enceintes nucléaires.

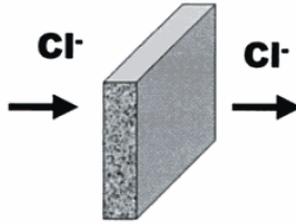


Figure III-10 : section unité pour définir le flux de chlorure

Pour que cette définition soit appliquée, le volume total devrait demeurer constant de chaque côté de l'unité de section pendant que la diffusion procède et la même unité de la longueur doit être employée en mesurant le volume qui apparaît dans la définition de la concentration.

Cette définition attire l'attention sur l'importance des unités du coefficient de diffusion et de la concordance entre elles dans l'expression entière. Les unités utilisées pour exprimer la concentration en chlorure dans un béton est montré en figure III-11 :

Pour le béton: en % ou en kg/m^3 de béton

Pour le ciment : en % ou en kg/kg de ciment

Pour la solution de pore : en g ou mol Cl/l de solution

Ainsi, on définit d'une part le prétendu coefficient de diffusion du régime stationnaire, se rapportant à la concentration de solution de pore et exprime donc le mouvement des chlorures soluble dans l'eau. D'autre part le régime non stationnaire, ou le coefficient de diffusion, est exprimé par le volume de béton ou de masse du ciment et se rapporte donc à la quantité totale de chlorures dans l'échantillon (Andrade,1993).

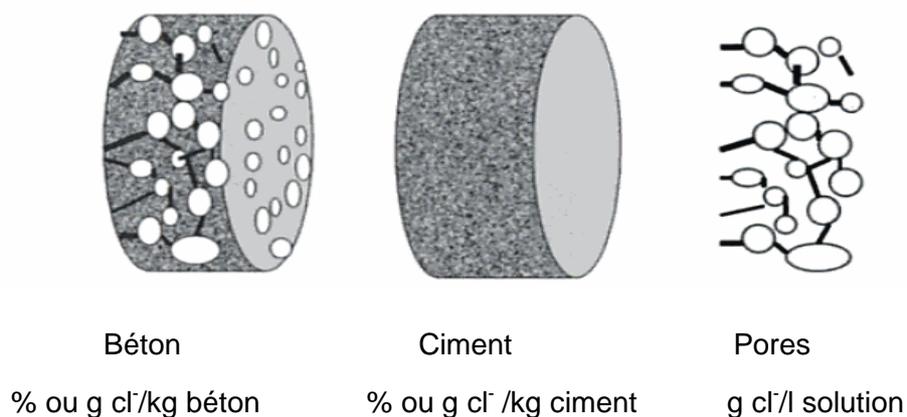


Figure III-11 : Unités de concentration en chlorure se rapportant au poids béton, au poids de ciment ou à la quantité de l'eau évaporable dans les pores.

III.4.5.2 Diffusion d'une espèce à travers un milieu poreux

On a déjà énoncé dans le chapitre I que la multiplicité des paramètres permettant de décrire la porosité montre bien la complexité de sa prise en compte dans la description des phénomènes de diffusion en milieu poreux.

A condition que l'échelle d'observation soit supérieure à celle des pores, la diffusion telle qu'elle a été décrite jusqu'à présent peut maintenant être appliquée au cas des matériaux poreux. Cela se traduit par la définition de nouveaux coefficients de diffusion dont les définitions mathématiques ne sont pas toujours identiques. L'une de ces définitions, assez courante, tente de tenir compte de l'influence de la structure poreuse sur le coefficient de diffusion par l'utilisation de deux paramètres que sont la constrictivité t et la tortuosité τ du matériau. Ainsi si D_i est le coefficient de l'espèce i dans une solution, le coefficient de diffusion de l'espèce dans la solution interstitielle des pores $D_{x,i}$ peut être défini par la relation suivante (Arsenault, 1999) :

$$D_{x,i} = \left(\frac{t}{\tau} \right) \cdot D_i \quad (\text{III-49})$$

Pour d'autres (Samson, 1999), le coefficient de diffusion $D_{x,i}$, est proportionnel à la tortuosité (contrairement à l'équation (III-49)) et s'exprime selon l'équation :

$$D_{x,i} = \tau \cdot D_i \quad (\text{III-50})$$

Ces différentes définitions mathématiques du coefficient de diffusion $D_{x,i}$ illustrent bien la complexité d'une prise en compte convenable de la structure poreuse sur les phénomènes diffusifs. Néanmoins, un point commun permet de relier ces équations : dans chaque cas, le coefficient de diffusion $D_{x,i}$ apparaît comme le produit du coefficient de diffusion en solution libre D_i par un facteur purement géométrique décrivant la structure du matériau poreux. C'est cette dernière définition qui sera donc retenue comme définition du coefficient de diffusion $D_{x,i}$. De ce fait, à chaque structure poreuse correspond un coefficient de diffusion $D_{x,i}$ associé qu'il conviendra donc de déterminer à chaque fois.

La relation de Nernst-Planck (équation III-38) qui est utilisée pour exprimer le flux s'écrit alors de la façon suivante :

$$j_{x,i} = -D_{x,i} \left(\text{grad}(c_i) + \left(\frac{z_i F c_i}{RT} \right) \cdot \text{grad}(\varphi) \right) \quad (\text{III-51})$$

où $j_{x,i}$ est le flux de matière chloré à travers le liquide contenu dans le matériau poreux. Bien souvent, afin de décrire la diffusion à l'échelle du matériau complet (solide et porosité comprise) le coefficient de diffusion effectif intrinsèque $D_{e,i}$ est employé :

$$D_{e,i} = p \cdot D_{x,i} = p \cdot D_i \cdot \left(\frac{t}{\tau} \right) \quad (\text{III-52})$$

Ou d'après Samson (1999) cette écriture devient :

$$D_{e,i} = p \cdot \tau \cdot D_i \quad (\text{III-53})$$

Où p est la porosité ouverte du matériau. Tout comme le coefficient de diffusion $D_{x,i}$, le coefficient de diffusion effectif ne dépend que de la structure du matériau et du coefficient de diffusion en solution libre.

Le flux effectif qui est le flux expérimentalement mesuré, peut alors être défini par l'équation:

$$j_{e,i} = P \cdot J_{x,i} \quad (\text{III-54})$$

En remplaçant dans l'équation (2.32) devient :

$$j_{e,i} = -D_{e,i} \left(\text{grad}(c_i) + \frac{z_i F c_i}{RT} \cdot \text{grad}(\varphi) \right) \quad (\text{III-55})$$

où $j_{e,i}$ représente le flux effectif de matière traversant l'ensemble du matériau. Il convient de préciser que l'emploi du coefficient de diffusion effectif intrinsèque dans l'équation de Nernst-Planck pour calculer le flux d'ions traversant l'échantillon, conduit à faire l'hypothèse que la porosité ouverte surfacique est égale à la porosité ouverte volumique du matériau, hypothèse généralement admise.

Le traitement du cas de la diffusion de molécules dans un milieu poreux est alors effectué de manière similaire ^[1]. Le flux effectif des molécules i est alors calculé selon la première loi de Fick en considérant le coefficient de diffusion effectif intrinsèque :

$$J_{e,i} = -D_{e,i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{III-56})$$

où $D_{e,i}$ est le coefficient de diffusion effectif intrinsèque de l'espèce i .

Une attention particulière doit être portée à la dénomination des coefficients de diffusion en fonction de ce qu'ils caractérisent. Ainsi, pas moins de 3 coefficients de diffusion différents ont été définis :

➤ D_i : le coefficient de diffusion de l'espèce i en solution libre.

➤ $D_{x,i}$: le coefficient de diffusion de l'espèce i dans la solution interstitielle du milieu poreux.

Ce coefficient est représentatif des perturbations apportées par la structure poreuse du matériau.

➤ $D_{e,i}$: le coefficient de diffusion effectif intrinsèque de l'espèce i .

Les mécanismes de transport diffusifs en milieu saturé ont été explicités. Il convient donc maintenant de décrire les moyens de déterminer les coefficients de diffusion effectifs intrinsèques des espèces i de chacun des matériaux à caractériser.

[1] bien sur activité et concentration assimilée et l'effet des autres charges électriques est négligé.

III.4.6 Les méthodes expérimentales classiques de détermination du coefficient de

diffusion effectif De

III.4.6.1 Introduction

Les essais expérimentaux sont des outils pratiquement indispensables dans l'évaluation des risques liés à la pénétration des chlorures dans les bétons. Pour avoir une approche cohérente de ces problèmes une observation directe des phénomènes mis en jeu est nécessaire pour déterminer les paramètres caractéristiques de la diffusion dans les matériaux, tels que les coefficients de diffusion effectifs.

Afin de valider les approches théoriques, plusieurs procédés expérimentaux ont été développés et améliorés au fil du temps, afin de viser, bien souvent, une performance accrue, synonyme de précision et de rapidité. Parmi les méthodes classiques proposées pour déterminer les coefficients de diffusion effectifs intrinsèques, deux grandes voies peuvent être distinguées :

- Une première voie, classique, basée sur les processus de diffusion.
- Une deuxième voie, plus rapide mais plus complexe que la première, basée sur l'accélération des phénomènes de diffusion par un champ électrique : la migration.

La partie suivante propose une revue des principaux moyens expérimentaux visant à déterminer le coefficient de diffusion effectif des chlorures dans les matériaux cimentaires. A cette occasion, les principaux avantages et inconvénients de ces méthodes seront présentés. Il est important de souligner, que les résultats obtenus avec ces méthodes expérimentales dépendent des considérations théoriques utilisées pour dépouiller ces essais. Les coefficients de diffusion effectifs obtenus ne sont donc pas les coefficients de diffusion intrinsèques recherchés (c'est à dire ceux qui ne dépendent que du matériau et de l'espèce diffusante considérée). Ce point fait par ailleurs l'objet du paragraphe (§ III.4.7.1). Afin de pouvoir associer les résultats aux méthodes expérimentales et à leur dépouillement, une dénomination particulière des coefficients de diffusion effectifs obtenus est donc effectuée pour chacune des méthodes expérimentales.

III.4.6.2 Les essais basés sur la diffusion

Ces essais sont les plus proches des phénomènes rencontrés en milieu naturel.

Malheureusement, malgré des conditions expérimentales modulables telles que le choix de l'épaisseur ou des concentrations d'essai qui peuvent conduire à une réduction du temps d'expérimentation, ces essais se révèlent très longs, leur durée pouvant en effet aller jusqu'à plusieurs années.

Trois grandes familles d'essais de diffusion vont être présentées :

- Les essais de diffusion en cellule en régime permanent (flux d'espèces diffusantes stabilisé à une valeur constante),

- Les essais d'immersion,
- Les essais de diffusion en régime transitoire (flux d'espèces diffusantes non stabilisé).

III.4.6.2.1 Les essais de diffusion en cellule en régime permanent

Ce type d'essai, qui a souvent valeur de référence, est très utilisé notamment à cause de sa simplicité de mise en œuvre.

Une éprouvette saturée est placée entre deux compartiments remplis pour l'un, d'une solution chlorée (compartiment amont, Figure III.12), pour l'autre, d'une solution dépourvue de chlorures (compartiment aval). Le gradient de concentration ainsi réalisé conduit alors à la diffusion des chlorures à travers l'échantillon du compartiment amont vers le compartiment aval.

Les solutions employées sont généralement basiques afin d'éviter que le matériau ne subisse des évolutions microstructurelles notables pendant la durée de l'essai. Ces solutions sont généralement composées soit de chaux ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), soit d'un mélange de soude (NaOH) et de potasse (KOH). La solution chlorée est obtenue par ajout de NaCl ou de KCl .

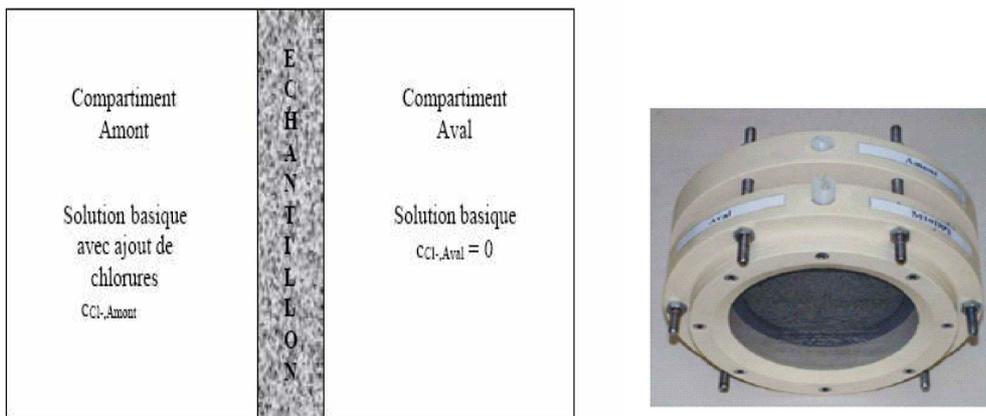


Figure III.12 : Principe d'un essai de diffusion en cellule

Le dépouillement classique de cet essai est généralement réalisé à l'aide de la première loi de Fick (Cranck, 1975) :

$$J_{e,Cl^-} = -D_{Fick_1,Cl^-} \frac{\partial c_{Cl^-}}{\partial x} \quad (\text{III-57})$$

où D_{Fick_1,Cl^-} est le coefficient de diffusion effectif des chlorures selon la première loi de Fick, x la variable dimensionnelle (essai unidirectionnel) et C_{Cl^-} la concentration en chlorures à l'abscisse x . Pour des durées d'essai suffisamment longues, le flux traversant l'échantillon est constant quelle que soit la position considérée (régime permanent). L'équation (III-57) peut alors être simplifiée et exprimée de la manière suivante :

$$J_{e,Cl^-} = D_{Fick_1,Cl^-} \frac{\partial c_{Cl^-,amont}}{L} \quad (\text{III-58})$$

Où $c_{Cl^-,amont}$ est la concentration en chlorures du compartiment amont et L l'épaisseur de l'échantillon. Le flux effectif est calculé par la relation suivante :

$$J_{e,Cl^-} = \frac{\Delta Q_{Cl^-,aval}}{S \Delta t} \quad (III-59)$$

où $Q_{Cl^-,aval}$ est la quantité cumulée de chlorures ayant diffusé à l'aval, t le temps et S la section de l'échantillon testé. Le tracé de la quantité cumulée de chlorures ayant diffusée à l'aval dans le système de coordonnées $\left\{ t \frac{Q_{Cl^-,aval} L}{c_{Cl^-,amont} S} \right\}$, (Figure III-13) permet alors, connaissant la pente de la droite pendant le régime permanent, de calculer le coefficient de diffusion effectif Fick D_{Fick,Cl^-} :

$$D_{Fick,Cl^-} = \frac{L}{c_{Cl^-,amont}} \cdot J_{e,Cl^-} = \frac{L}{c_{Cl^-,amont}} \cdot \frac{\Delta Q_{Cl^-}}{S \cdot \Delta t} \quad (III-60)$$

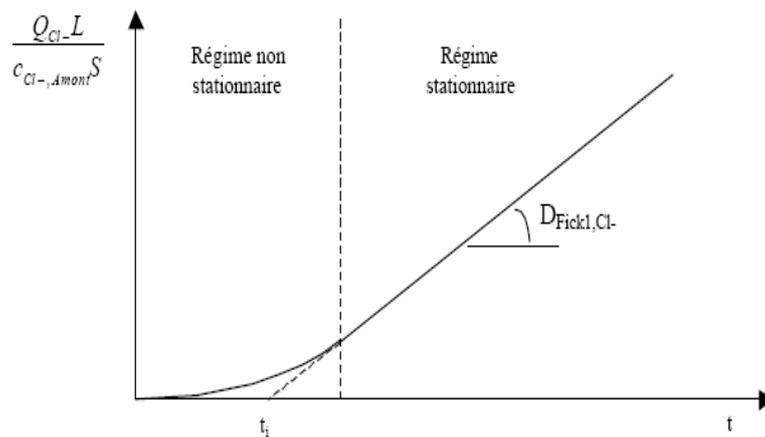


Figure III-13 : Evolution de la concentration cumulée en chlorures dans le compartiment aval en fonction du temps.

Du fait de l'appauvrissement du compartiment amont et de l'enrichissement du compartiment aval en chlorures, un renouvellement des solutions amont et aval est généralement réalisé lors des prélèvements effectués pour doser les chlorures. Les conditions aux limites sont ainsi maintenues les plus stables possibles.

Enfin, un certain nombre de remarques générales à l'essai de diffusion peuvent être faites:

- Le suivi de la diffusion est effectué par la détermination de la concentration des chlorures en solution,
 - Compte tenu de la lenteur des processus de diffusion (D_{Fick,Cl^-} est de l'ordre de $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans les matériaux cimentaires à comparer à D_{Cl^-} valant $2,03 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en solution libre), cet essai est bien souvent limité à des matériaux tels que des pâtes de ciment et mortiers pour lesquels l'épaisseur peut être réduite tout en conservant une bonne représentativité du matériau (V.E.R.).
 - Le dépouillement d'un tel essai par la première loi de Fick suppose que les espèces diffusantes soient des espèces non chargées ce qui est faux pour les ions chlorures.
 - Le flux de l'espèce diffusante étudiée est également supposé être indépendant des mouvements des autres espèces.
 - Le matériau est considéré comme étant stable et inerte durant toute la durée de l'essai malgré les évolutions de concentration des espèces présentes dans la solution interstitielle.
- En conséquence, le coefficient de diffusion effectif est supposé indépendant du temps et représentatif du matériau dans sa configuration microstructurale initiale.
- Les conditions aux limites sont supposées constantes malgré les périodes inter-renouvellements pendant lesquelles les solutions des compartiments évoluent.

III.4.6.2.2 Les essais de diffusion en cellule en régime transitoire

Francy (1998) propose l'essai de diffusion en cellule présenté au paragraphe précédent. Mais au lieu d'attendre l'établissement du régime permanent, toujours très long, le profil de concentration des chlorures présent dans l'échantillon en phase transitoire est étudié.

Les principaux avantages de cette méthode résident dans la possibilité de pouvoir déterminer un coefficient de diffusion effectif dépendant, le cas échéant, de la concentration et de pouvoir vérifier par ailleurs les isothermes d'interactions mesurées (Francy, 1998). Le principal inconvénient de cette méthode réside dans le fait que son application est théoriquement limitée aux milieux semi-infinis. Ainsi, l'utilisation d'une telle méthode sur des échantillons de taille finie, placés dans des cellules de diffusion conventionnelles (voir § III.4.6.2.1), suppose que les chlorures n'atteignent pas le compartiment aval. A noter que dans un souci de respect des travaux de l'auteur, les notations indiquées ci-dessous sont celles utilisées dans la référence (Francy, 1998).

Le principe de la méthode est le suivant :

- Détermination du profil de teneurs massiques en chlorures totaux $M_{CT}(X)$. Il permet, moyennant la connaissance de l'isotherme d'interaction et de la porosité, de retrouver : le profil de teneurs volumiques en chlorures totaux $m_{CT}(X)$ et le profil de concentration en chlorures libres $C_F(X)$.

➤ Utilisation de la transformée de Boltzmann à la deuxième loi de Fick (Equation III-61) où le coefficient de diffusion effectif est supposé être dépendant de la concentration :

$$\frac{\partial m_{CT}}{\partial t} = \nabla (D_c \nabla C_F) \quad (\text{III-61})$$

Où C_F est la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle de l'échantillon et D_c est le coefficient de diffusion effectif selon la première loi de Fick.

Le changement de variable suivant est utilisé:

$$\theta = \frac{X}{\sqrt{t}} \quad (\text{III-62})$$

Où t est la variable temps et X l'abscisse par rapport à la surface amont.

➤ Réalisation du bilan de matière entre les dates 0 et t sur la matière comprise entre les abscisses X et l'infini. Ce bilan permet de calculer le flux de matière à l'abscisse X . Ainsi, l'accroissement de teneur volumique en chlorures totaux défini précédemment est donné par :

$$\Delta m_{CT} = \int_x^\infty m_{CT}(\xi, t) d\xi \quad (\text{III-63})$$

Le flux en X et t , avec un flux à l'infini restant nul, est donné par :

$$J_{CF}(X, t) = \frac{\partial(\Delta m_{CT})}{\partial t} = \int_x^\infty \frac{\partial m_{CT}}{\partial t} d\xi = \frac{1}{2\sqrt{t}} \int_0^{m_{CT}(X,t)} \theta dm \quad (\text{III-64})$$

L'utilisation de la première loi de Fick et du changement de variable précédent ce qui permet alors d'exprimer le coefficient de diffusion effectif en fonction des chlorures libres et de la variable de Boltzman :

$$D_c(C_F) = -\frac{1}{2 \frac{\partial C_F}{\partial \theta}} \int_0^{m_{CT}} \theta dm \quad (\text{III-65})$$

L'utilisation des profils expérimentaux $m_{CT}(\theta)$ et $C_F(\theta)$ à t fixé permet de calculer le coefficient de diffusion :

$$D_c = -\frac{\Gamma}{2 \tan \alpha} \quad (\text{III-66})$$

Où Γ est l'aire sous m_{CT} sur le profil $m_{CT}(\theta)$ et $\tan \alpha$, est la pente à la concentration C_F sur le profil $C_F(\theta)$ (Figure III-14).

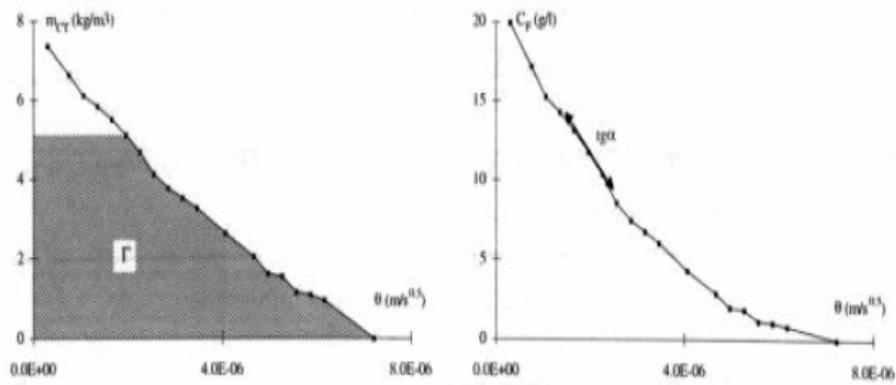


Figure III-14 : Principe d'obtention du coefficient de diffusion D_C à partir des profils de teneur volumique total en chlorures et de la concentration en chlorures libres (Francy, 1998).

Finalement, les points suivants de cette méthode peuvent être retenus :

- Un essai proche des conditions réelles de diffusion des chlorures,
- La possibilité par un seul essai de déterminer un coefficient de diffusion effectif dépendant de la concentration et de vérifier les isothermes d'interactions,
- La limitation de cette méthode à des milieux semi-infinis ou assimilés,
- Des incertitudes de calcul liées à la précision de la détermination des profils pouvant être relativement importantes. Ainsi, l'intégrale sous la courbe m_{CT} aux faibles concentrations est peu précise à cause de la difficulté à déterminer l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses. D'autre part, le calcul de la pente $\tan \alpha$ est sensible à la précision des profils de concentration en chlorures libres,
- La non prise en compte du fait que les chlorures sont des espèces chargées pouvant interagir avec les autres espèces ioniques présentes dans la solution interstitielle.

III.4.6.2.3 Les essais d'immersion

Le principe est également basé sur l'étude de la diffusion en milieu saturé. Cependant, à la différence de l'essai précédemment cité, il ne s'agit plus de réaliser des essais en cellules pour déterminer le coefficient de diffusion effectif mais plutôt de déterminer un coefficient de diffusion dit apparent, à partir de la mesure du profil de concentration dans un échantillon considéré comme semi-infini (Nilson et col., 1996).

III.4.6.2.3.1 Le coefficient de diffusion apparent

La notion de coefficient de diffusion apparent est à rattacher à la détermination non plus seulement de la caractéristique de la diffusivité du matériau mais également aux interactions que peut avoir l'espèce diffusante avec le matériau testé. En effet, dans le cas de conditions d'essai non stationnaires, la répartition de l'espèce diffusante dans l'échantillon est obtenue

en considérant la conservation de la quantité de matière dans un volume infinitésimal. Ainsi, dans le cas de phénomènes de diffusion unidirectionnels, la conservation de la quantité de matière se traduit par l'équation :

$$\frac{\partial C_{i,total}}{\partial t} = J_{e,i}(x) - J_{e,i}(x + dx) \quad (III-67)$$

où $C_{i,total}$ est la concentration totale de l'espèce i dans la tranche de matière située entre les abscisses x et $x + dx$, t le temps et $J_{e,i}$ le flux effectif de matière à travers l'échantillon.

L'expression précédente peut alors être mise sous la forme :

$$\frac{\partial C_{i,total}}{\partial t} = - \frac{\partial J_{e,i}}{\partial x} \quad (III-68)$$

La considération de la première loi de Fick (Equation III-67) et de l'équation précédente permet alors de retrouver la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C_{i,total}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{Fick1,i} \frac{\partial c_i}{\partial x} \right) \quad (III-69)$$

Où C_i est la concentration en solution interstitielle de l'espèce i . Lorsque le coefficient de diffusion effectif $D_{Fick1,i}$ est indépendant de la concentration, l'équation précédente devient :

$$\frac{\partial C_{i,total}}{\partial t} = D_{Fick1,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (III-70)$$

Si l'espèce diffusante est réactive avec la matrice cimentaire, la concentration totale peut être exprimée par la relation suivante :

$$C_{i,total} = p c_i + (1 - p) \rho_s \cdot C_{mi,B} \quad (III-71)$$

où p est la porosité du matériau, ρ_s la masse volumique du solide et $C_{mi,B}$ la concentration de l'espèce i liée à la matrice cimentaire par unité de masse de matériau.

Après réarrangement et utilisation de l'équation (III-71), l'équation (III-70) devient alors :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_{Fick1,i}}{p + (1 - p) \rho_s \frac{\partial C_{mi,B}}{\partial c_i}} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = D_a \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (III-72)$$

Où D_a est appelé coefficient de diffusion apparent. Ainsi, comme cela a été dit précédemment, le coefficient de diffusion apparent est un coefficient dépendant du coefficient de diffusion effectif $D_{Fick1,i}$ et des interactions de l'espèce diffusante i avec la matrice cimentaire.

A noter que le terme $\frac{\partial C_{mi,B}}{\partial c_i}$, relatif à la description des interactions avec la matrice cimentaire est appelé capacité de fixation. La description des interactions sera effectuée dans le paragraphe (§ III.4.10).

III.4.6.2.3.2 La méthode expérimentale

L'essai est réalisé à partir d'un échantillon de béton prismatique ou cylindrique préalablement saturé pour éviter des phénomènes de succion capillaire. Les faces de l'échantillon sont scellées à l'aide de résines epoxy ou de polyuréthane ^[1] sauf celle devant être exposée à la pénétration de l'espèce *i* diffusante. La surface libre de l'échantillon est plongée dans la solution contenant l'espèce *i* (voir figure III-15).

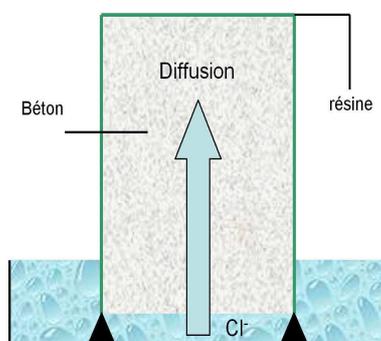


Figure III-15 : Principe de l'essai d'immersion partielle.

Les conditions expérimentales peuvent être assez différentes selon la méthode considérée.

Ainsi, la méthode NT Build 443 (1995) préconise l'utilisation d'une solution de NaCl à 165 g.l⁻¹ pour une durée d'essai de 35 jours à 23°C (Sorensen, 1994), tandis que l'essai standardisé AASHTO T259-80 (AASHTO, 1980) préconise l'utilisation d'une solution contenant 3 % de NaCl pour une durée d'essai de 90 jours. A l'issue des échéances d'essai, l'échantillon est grignoté perpendiculairement à l'axe de pénétration de l'espèce diffusante. La teneur du diffusant total *y* est alors mesurée afin de tracer le profil de concentration expérimental dans l'échantillon (Figure III-16).

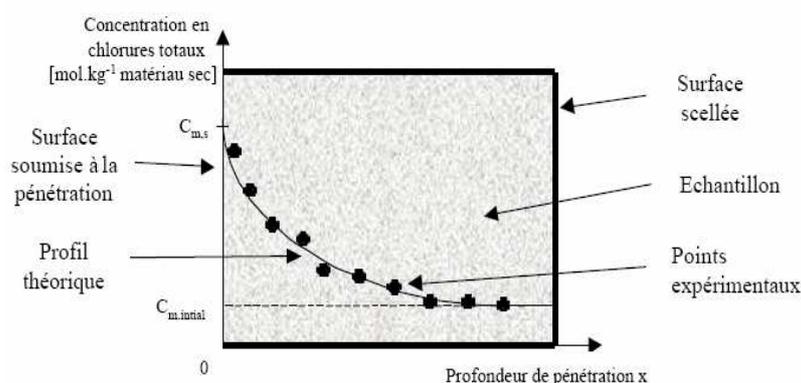


Figure III-16 : Profils de concentration théorique et expérimental.

[1] Cette étanchéité est nécessaire pour assurer une pénétration unidimensionnelle des chlorures.

Pour effectuer le dépouillement, le profil théorique est ajusté au profil expérimental ce qui permet de déterminer le coefficient de diffusion apparent. L'équation du profil théorique est obtenu par intégration de la deuxième loi de Fick (Equation III-72) et en faisant l'hypothèse que le coefficient de diffusion apparent est constant (Cranck, 1975) :

$$C_{m,T}(x,t) = C_{m,initial} + (C_{m,s} - C_{m,initial}) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_a t}} \right) \quad (III-73)$$

Où D_a est le coefficient de diffusion apparent, erf est la fonction erreur, x la distance à la surface exposée, t le temps écoulé depuis le début de l'essai et où les concentrations en chlorures totaux [mol.kg^{-1} matériau sec] sont définies de la manière suivante :

- En $x = 0$, la concentration en chlorures totaux $C_{m,s}$ est constante pour $t > 0$
- Pour $t = 0$ et $x > 0$, la concentration en chlorures totaux est égale à $C_{m,initial}$
- La concentration en chlorures totaux vaut $C_{m,initial}$ à x l'infini pour $t > 0$
- $C_{m,T}(x,t)$ la concentration totale en un point de l'échantillon

Le principal problème avec cet essai provient du dépouillement puisqu'il est fait comme hypothèse que le coefficient de diffusion apparent est constant donc indépendant du temps et de la concentration. Cela suppose, par conséquent, que l'aptitude du matériau à interagir avec les chlorures est nulle ou proportionnelle à la concentration, ce qui n'est généralement pas le cas (car existence d'interactions). D'autre part, un certain nombre d'auteurs qui ont pu observer une diminution du coefficient de diffusion apparent avec le temps, ont été amenés à proposer des corrections empiriques pour tenir compte de ce phénomène sans pour autant bien maîtriser ce problème.

Finalement, de cet essai les points suivants peuvent être retenus :

- L'intérêt d'être proche de conditions réelles d'ouvrages mis en contact avec des agents diffusants,
- Une durée réduite par rapport à un essai réalisé en régime permanent même si cette dernière est encore importante (plusieurs mois),
- Un dépouillement pas très satisfaisant, notamment à cause des hypothèses sous-jacentes.

Les hypothèses relatives à la non dépendance du coefficient de diffusion apparent par rapport au temps et aux concentrations testées sont des hypothèses fortes qui conduisent bien souvent à corriger les résultats trouvés. Le matériau est également considéré comme parfaitement homogène ce qui peut engendrer des écarts entre la courbe théorique et la courbe expérimentale des profils de concentrations,

➤ Le mouvement des autres espèces présentes n'est pas pris en compte. Ce point est d'autant plus discutable lorsqu'il s'agit d'étudier la diffusion d'espèces ioniques qui sont influencées par les autres ions présents en solution,

➤ Le matériau est considéré comme étant inerte. Par conséquent, les phénomènes de lixiviation et de carbonatation ne sont pas pris en compte.

III.4.6.3 Les essais basés sur la migration

Comme indiqué précédemment, les essais basés sur la diffusion sont longs.

Aussi, pour réduire cette durée, des essais consistant à accélérer le déplacement des ions par un champ électrique ont été développés. Le principe, simple, consiste à appliquer à un échantillon saturé, par l'intermédiaire d'électrodes, une différence de potentiel entre ses faces provoquant ainsi le déplacement des ions vers l'électrode de signe opposé. Les relations présentées dans le paragraphe § III.4.4 indiquent que plus le champ électrique est grand, plus la force appliquée aux ions est grande et que, par conséquent, plus le déplacement est rapide. Un choix judicieux du champ électrique appliqué permet de réduire la durée des essais de plusieurs mois ou années à quelques jours ou semaines.

Le principal inconvénient de ce type d'essai concerne les processus de déplacement mis en jeu. Pour les essais de diffusion, c'est le gradient de concentration qui conduit au déplacement des ions tandis que pour les essais de migration, le moteur principal du déplacement des ions n'est plus un gradient de concentration mais un champ électrique. Ainsi, des espèces ioniques telles que Na^+ qui diffusaient de concert avec les ions Cl^- à cause de phénomènes de potentiels de jonction liquide lors d'essais de diffusion, se trouvent, lors de l'application d'un champ électrique externe, mis en mouvement dans un sens opposé à celui des chlorures. Ceci n'est qu'un exemple des phénomènes apparaissant avec ce type d'essai et dont certains ne sont pas encore clairement expliqués.

Deux grandes familles d'essais de migration peuvent être distinguées :

➤ Les essais en régime permanent où sont mesurés les flux de matière,

➤ Les essais en régime transitoire où ce sont principalement les profils de pénétration en chlorures qui sont utilisés.

III.4.6.3.1 Les essais de migration : exploitation en régime permanent

III.4.6.3.1.1 Le principe expérimental

Les cellules employées comportent deux compartiments entourant l'échantillon : l'un amont comportant la solution chlorée, l'autre aval dépourvu de chlorures. Le champ électrique externe est appliqué à l'échantillon par l'intermédiaire de deux électrodes placées respectivement à l'amont pour la cathode (-) et à l'aval pour l'anode (+) (Figure III.17).

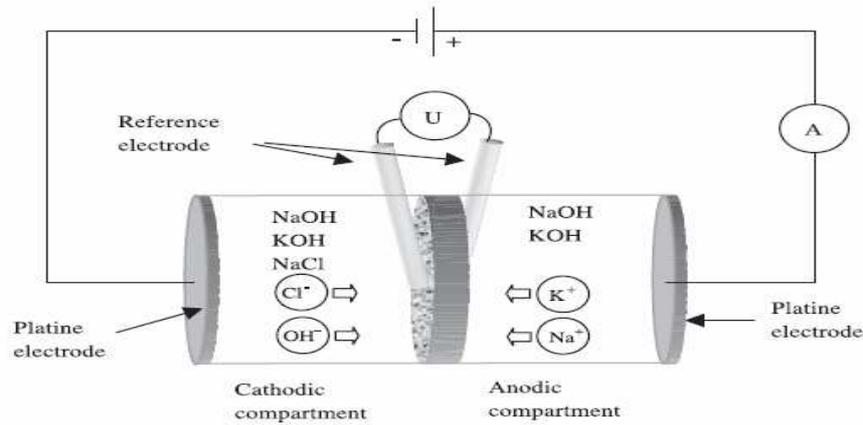


Figure III.17 : Schéma de principe de l'essai de migration.

Lors de l'application du champ électrique, les ions vont se déplacer vers l'électrode dont la charge est de signe opposé. Les solutions qui sont utilisées sont, comme pour les essais de diffusion, généralement basiques afin de préserver le matériau cimentaire même si ce n'est pas toujours le cas (Andrade, 1993) (Castellote et col., 2000). Ces solutions sont bien souvent composées d'une association de soude et de potasse. Cependant des essais utilisant des solutions uniquement composée de soude ou de potasse sont aussi réalisées (Arsenault, 1999) (Truc, 2000). Le but principal de ces ajouts en produits basiques est principalement de maintenir la solution à un pH relativement élevé et proche de celui de la solution interstitielle du béton. L'utilisation de ces cellules en régime permanent nécessite de pouvoir maintenir les conditions aux limites constantes pendant l'essai. Aussi, tout comme pour les essais de diffusion, des renouvellements sont régulièrement effectués à l'aval et à l'amont. Il convient de noter que, du fait de la rapidité de cet essai, les volumes des compartiments sont généralement relativement importants ceci afin d'éviter de renouveler les solutions trop souvent. Les solutions ainsi récupérées peuvent alors être dosées pour déterminer la teneur en chlorures.

Plusieurs types de dépouillement de cet essai, basés sur la mesure du champ électrique appliqué ou sur la mesure de l'intensité traversant l'échantillon, peuvent être effectués. Ils font l'objet des paragraphes suivants.

III.4.6.3.1.2 L'exploitation par l'utilisation de l'équation de Nernst-Planck

Ce type de dépouillement est basé sur le suivi du flux de chlorures traversant l'échantillon. La loi de Nernst-Planck, définie dans le paragraphe § III.4.6, est alors utilisée (en unidirectionnel):

$$J_{e,i} = -D_{e,i} \frac{\partial c_i}{\partial x} - \frac{Z_i F D_{e,i} c_i}{RT} \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (\text{III-74})$$

L'application d'un champ électrique suffisamment important (supérieur à 400 V/m (Truc, 2000)) permet généralement de négliger le terme relatif à la diffusion par rapport au flux dû

au champ électrique (Andrade, 1993). De ce fait, le coefficient de diffusion effectif de l'équation (III-74), qui sera appelé coefficient de migration D_{NPS,Cl^-} en rapport avec le type d'essai, peut être calculé de la manière suivante:

$$D_{NPS,Cl^-} = \frac{RTJ_{e,Cl^-}}{Fc_{Cl^-,amont}} \frac{\partial x}{\partial \phi} = \frac{RTJ_{e,Cl^-}}{Fc_{Cl^-,amont}} \frac{1}{E} \quad (III-75)$$

où D_{NPS,Cl^-} est le coefficient de migration calculé selon la loi de Nernst-Planck Simplifiée, $c_{Cl^-,amont}$ la concentration en chlorure dans le compartiment amont et E le champ électrique externe appliqué à l'échantillon.

En régime permanent, le flux effectif traversant l'échantillon est constant. Il est calculé par la relation suivante :

$$J_{e,Cl^-} = \frac{\Delta Q_{Cl^-}}{S \Delta t} \quad (III-76)$$

Où ΔQ_{Cl^-} est la variation de la quantité cumulée de chlorures dans le compartiment aval, S la surface de l'échantillon et Δt l'intervalle de temps considéré. Le tracé de l'évolution de la quantité cumulée de chlorures ayant migré à l'aval dans le repère $\left\{ t, \frac{Q_{Cl^-}}{S} \right\}$ permet alors de calculer le flux effectif et par conséquent le coefficient de migration D_{NPS,Cl^-} (Figure III-18).

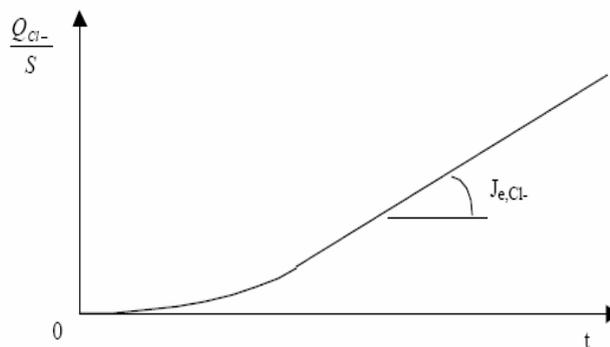


Figure III-18 : Courbe classique de la quantité de chlorures ayant migré à l'aval en fonction du temps.

III.4.6.3.1.3 L'exploitation par l'utilisation du nombre de transport

L'autre grande voie consiste à considérer l'intensité du courant traversant l'échantillon durant l'essai.

Comme cela a déjà été précisé dans le paragraphe § III.4.4, la mobilité des ions diffère d'une espèce à l'autre. Ainsi, on peut définir un nombre de transport t_i (Delagrave et col., 1996), qui permet alors d'exprimer la part de courant transporté par chacune des espèces :

$$t_i = \frac{i_i}{i} \quad (\text{III-77})$$

Où i est la densité de courant totale traversant l'échantillon et i_i la part transportée par l'espèce i . L'équation (2.24) permet de définir le flux de l'espèce i d'un point de vue électrique :

$$J_i = \frac{i_i}{|z_i|F} = \frac{it_i}{|z_i|F} \quad (\text{III-78})$$

Le remplacement de l'équation précédente dans l'équation de Nernst-Planck (III-74) permet, moyennant l'hypothèse que le champ électrique est suffisamment important pour négliger le terme diffusif, de déterminer l'équation relative au transport des chlorures suivante (Andrade, 1993) :

$$D_{cond,Cl^-} = \frac{it_{Cl^-}}{z_{Cl^-}^2 F C_{Cl^-,amont}} \frac{RT}{FE} \quad (\text{III-79})$$

où D_{cond,Cl^-} est le coefficient de migration calculé par cette approche et t_{Cl^-} est le nombre de transport associé aux chlorures. Le principal problème relatif à cette formule concerne le fait qu'elle nécessite le calcul du nombre de transport à l'aide des conductivités dont la formule n'est a priori valable qu'en milieu infiniment dilué (Delagrave et col., 1996).

III.4.6.3.1.4 Conclusion

Les méthodes d'exploitation de l'essai de migration en régime permanent sont multiples.

Les hypothèses inhérentes à ces méthodes étant différentes, les coefficients de migration calculés le sont aussi. Delagrave et col. (1996) ont comparé les valeurs des coefficients obtenus à partir d'essais réalisés sur différents mortiers. Il est apparu que les coefficients de migration ainsi calculés pouvaient être classés dans l'ordre suivant :

$$D_{cond,Cl^-} > D_{NPS,Cl^-}$$

Les écarts observés entre les deux coefficients de migration extrêmes ont ainsi varié dans un rapport de l'ordre de 2 à 3 avec un extrême de l'ordre de 10 pour un mortier de rapport E/C = 0,25. Cette observation ne fait que montrer la complexité de la prise en compte convenable des phénomènes mis en jeu dans ce type d'essai.

Les principaux points à retenir de ces essais de migration en régime permanent sont les suivants :

➤ La durée des essais est nettement plus faible que pour les essais de diffusion. En effet, ceux-ci peuvent être généralement réduits à quelques jours ou semaines. Il convient cependant de relativiser ces gains de temps puisque pour des matériaux tels que des BHP ou les BTHP, la durée des essais peut être supérieure au mois,

- La mise en œuvre de cet essai peut être relativement lourde du fait des quantités de solution à préparer et à renouveler fréquemment,
- Les dépouillements de l'essai peuvent être multiples mais nécessitent la multiplication des paramètres à mesurer et à contrôler (le champ électrique appliqué, l'intensité, ...),
- Les phénomènes mis en jeu ne sont pas nécessairement bien maîtrisés. Dans les dépouillements présentés ci-dessus, les interactions électriques avec les autres espèces ioniques ne sont pas prises en compte, l'influence du champ électrique sur le matériau n'est pas considérée, ...
- L'influence des conditions d'essai n'est pas réellement étudiée (choix du champ électrique, de la composition de la solution support, ...).

III.4.6.3.2 Les essais de migration : exploitation en régime transitoire

Le principe de ces essais est à rapprocher des essais d'immersion déjà présentés à la différence qu'un champ électrique vient ici accélérer le mouvement des chlorures. Le parti est pris de ne pas utiliser ce type d'essai au cours de ce mémoire à cause, notamment, des incertitudes importantes, d'une part, sur l'influence du champ électrique sur les interactions physicochimiques (Castellote et col., 1999) et, d'autre part, sur les profils de concentrations en chlorures dans l'échantillon (Truc, 2000). Aucune présentation détaillée de ces essais n'est donc effectuée.

Néanmoins, plusieurs descriptifs de ces essais peuvent être trouvés dans la littérature.

III.4.7 Autres exploitation des méthodes expérimentales de détermination de De

III.4.7.1 L'insuffisance de l'exploitation classique des méthodes expérimentales

Dans les paragraphes précédents, un certain nombre de procédés expérimentaux aussi bien basés sur les phénomènes de diffusion que sur les phénomènes de migration ont été présentés. Bien que les essais de diffusion et leurs exploitations classiques soient applicables au cas des ions chlorures, ces approches ne satisfont pas totalement les conditions des essais. De nombreux auteurs ont ainsi mis en évidence une dépendance des résultats obtenus par ces essais en fonction des conditions expérimentales.

Ushiyama et Goto (1974) cité par Nugue (2002) réalisant des essais de diffusion sur des échantillons de pâtes de ciment de différentes épaisseurs et à l'aide de différentes solutions salines telles que LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂ et MgCl₂ ont pu mettre en évidence les interactions que pouvaient avoir les contre-ions sur la diffusion des chlorures (Figure III-19).

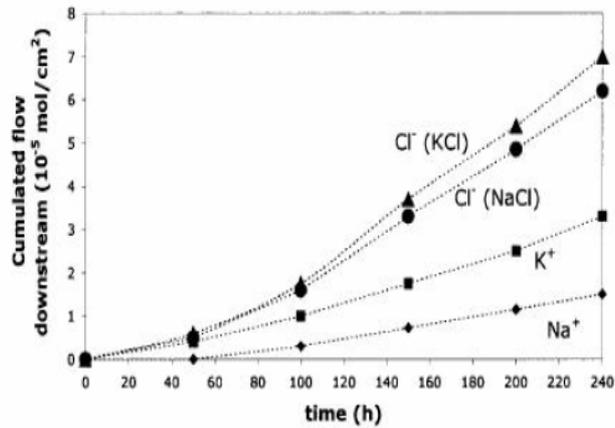


Figure III-19 : Quantités cumulées des espèces ioniques ayant diffusées en fonction du temps lors d'essai de diffusion en cellule. Influence du cation associé aux chlorures (Ushiyama, 1974).

L'utilisation de la première loi de Fick sur ces résultats a alors conduit à l'obtention de coefficients de diffusion effectifs dépendant des contre-ions (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Coefficients de diffusion effectifs pour différentes solutions salines (Ushiyama, 1974).

Solution saline utilisée (0,5 M)	LiCl	NaCl	KCl	MgCl ₂	CaCl ₂
Coefficient de diffusion des chlorures (10 ⁻¹² m ² .s ⁻¹)	3,13	6,25	6,73	18,3	10,38

L'utilisation d'une solution saline à diverses concentrations conduit également à différents coefficients de diffusion des chlorures (Bigas, 1994) (Figure III-20). Chatterji (1995) Chandra (1999) ont proposés une loi empirique pour décrire ces variations du coefficient de diffusion effectif :

$$D_{Fick}(c) = D_e - \frac{2}{3} \cdot k_c \cdot \sqrt{c} \quad (III-80)$$

Où $D_{Fick}(c)$ est le coefficient de diffusion effectif mesuré, D_e est le coefficient de diffusion effectif de la solution infiniment diluée, k_c est une constante et c la concentration amont en chlorures. Bien que cette loi permette de prédire correctement la variation expérimentale du coefficient effectif en fonction de la concentration (Figure III-20), aucune explication convenable du phénomène n'est possible par cette approche.

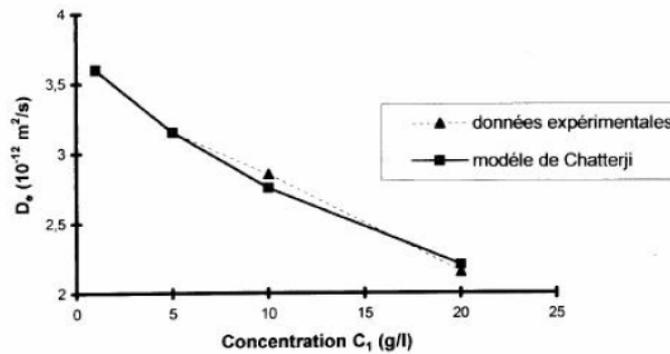


Figure III.20 : Variation du coefficient de diffusion effectif avec la concentration dans le compartiment amont d'une cellule de diffusion : mortier de ciment Portland (E/C = 0,50).

Les données expérimentales sont comparées avec le résultat fourni par la relation (III-80) pour $k_c/D_e = 0,16$ (Nilson, 1996).

De récentes mesures expérimentales ont également montré les limites de la description des phénomènes de diffusion des chlorures par les lois de Fick. Ainsi, des différences de potentiel ont pu être mesurées aux extrémités d'un échantillon de mortier soumis à un essai de diffusion aux chlorures (Arsenault, 1999). Ce même phénomène a également pu être observé dans le cas d'un essai d'immersion aux chlorures. En l'absence d'interactions ioniques, hypothèse faite pour l'application des lois de Fick, de telles observations ne peuvent pas exister.

Les différences de potentiel, précédemment observées, sont la partie visible d'un phénomène appelé potentiel de membrane résultant de deux processus concomitants (Nugue, 2002) :

- Des interactions avec les charges électriques présentes sur les surfaces des hydrates, notamment les C-S-H conduisant à un phénomène d'exclusion ^[1] créant un champ électrique local pour y empêcher tout mouvement diffusif,
- Des interactions électriques entre les ions en solution, conduisant quand à lui au phénomène de potentiel de jonction liquide qui s'accroît quand la concentration des ions dans la solution est importante.

L'utilisation des méthodes expérimentales de détermination de D_e et leur exploitation classique ne permet pas de tenir compte des interactions électriques que peuvent avoir les autres ions sur la diffusion ou la migration des chlorures. Les considérations précédentes conduisent à adopter une dénomination des coefficients de diffusion effectifs dépendante des méthodes de dépouillement dont ils sont issus. Les coefficients de diffusion effectifs obtenus par la première loi de Fick sont appelés D_{Fick1} ou D_{F1} , ceux obtenus par la loi de Nernst-Planck Simplifiée sont appelés coefficients de migration effectifs D_{NPS} .

[1] résultat d'un gradient de concentration des ions entre les extrémités du pore, créé par la répulsion ou l'attraction des anions ou cations avec les charges présentes.

III.4.7.2 Méthodes numériques

Les problèmes déjà présentés ont conduit à considérer l'interprétation des essais visant à déterminer les coefficients de diffusion effectifs. Cependant, il existe une nomenclature complète des coefficients de diffusion issus de plusieurs approches, d'ailleurs les modèles numériques basés sur ces équations, ont récemment été développés avec des différences plus ou moins grandes dans l'utilisation des formules et leur numérisation (prise en compte de la tortuosité, prise en compte de l'activité des solutions, utilisation de la méthode des différences finies ou des éléments finis pour numériser les équations,...).

En fait, l'histoire de la modélisation de la diffusion des chlorures a débuté avec Collepardi (1970). Il a présenté un modèle mathématique de la diffusion des chlorures dans le béton, suite à des conséquences qu'engendrer l'attaque des chlorure dans les structures en béton armé, un immense besoin de compréhension et de quantification étaient donc nécessaire.

Depuis les années 1970, plusieurs approches basées sur la modélisation de l'évolution d'un matériau cimentaire soumis à une agression chimique externe ont été présentés. Trois approches principales ont été développées :

➤ L'approche classique qui tient compte seulement de l'évolution des ions chlorures décrivant la diffusion à l'aide des lois de Fick en faisant l'hypothèse que les ions sont des particules non chargées et que la diffusion s'effectue dans un milieu très dilué.

Aussi ces modèles expliquent seulement la pénétration des chlorures dans les matériaux cimentaires, l'influence d'autres ions sur le transport de chlorure est négligée, exceptionnellement les modèles ClinConc et LEO, là où l'effet d'ion d'Hydroxyde sur la pénétration de chlorure est pris en considération.

Dans la littérature, on trouve plusieurs modèles dont on peut citer les suivants : Modèle fonction erreur ERFC, Modèle DuraCrete, Modèle ClinConc, Modèle SELMER, Modèle Hetek, Modèle JSCE, Modèle Life-365, Modèle LEO, Modèle LERM.

Cette approche est cependant mise en question dans le cas de pénétration des ions chlorures dans le béton, car dans ce cas là les ions sont des particules chargées. De plus, la solution interstitielle du béton n'est pas une solution idéale.

➤ Une deuxième approche dite multi-espèces a été développée dans la littérature, notamment le modèle MsDiff (Truc et col., 2000), modèle Li et Page, Stadium etc... ils sont basés sur la numérisation des équations de Nernst-Planck au lieu des lois de Fick.

Cette approche prend en compte des espèces ioniques principales présentes dans la solution interstitielle et leur influence sur la diffusion des ions chlorures. Par contre, ne décrit

pas en détail le mécanisme des interactions ions-matrice. Ce dernier a été pris en compte grâce à une courbe d'isotherme d'interaction globale.

➤ Une dernière approche complète de type géochimique a été récemment développée, elle considère la diffusion de toutes les espèces chimiques présentes dans la solution interstitielle. L'interaction ions-matrice est décrite par les réactions physico-chimiques.

Il est à noter aussi que certaines de ces approches ont été développées spécifiquement pour un environnement donné et d'autres peuvent aborder différents environnements agressifs.

III.4.8 Conclusion

Le coefficient de diffusion des chlorures dans le béton varie, en toute rigueur, au fur et à mesure que ce matériau vieillit. Mais, du point de vue pratique, cette grandeur peut être considérée comme constante, surtout lorsque le béton est âgé de plus de six mois.

Il est intéressant de noter que les méthodes utilisées pour déterminer le coefficient de diffusion ont été toujours améliorées afin de réduire la durée des essais.

Le processus de diffusion des matériaux cimentaires aux chlorures est un essai de longue durée et coûteux, même s'il reflète le phénomène en sa naturalité et décrit bien la réalité.

Il est alors nécessaire d'effectuer une méthode de diffusion accélérée.

Le travail de recherche, relatif aux chlorures, effectué dans le cadre de ce mémoire devant être mené, d'un point de vue expérimentale, avec la cellule de migration sous champ électrique développé déjà par plusieurs auteurs (Andrade, 1993) (Castellote et col., 1999) (Truc, 2000), Seul cet essai va faire l'objet d'un descriptif complet de son fonctionnement et de ses possibilités; cela est justifié par les critères suivants :

- la rapidité du processus de diffusion,
- le montage de l'essai le plus simple et le moins cher
- l'évolution la plus proche de la réalité.
- Bénéficier de l'expérience des autres (cellule historiquement la plus ancienne mais sous différentes formes géométriques).
- Possibilité de comparaison

III.4.9 Les méthodes expérimentales de détermination des interactions

Depuis quelques années, on s'intéresse de plus en plus aux phénomènes d'interaction entre les ions chlorures 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 une étude de l'isotherme d'interaction est alors envisageable, afin d'identifier les facteurs pouvant affecter les interactions, et voir les calculs qui consistent à mettre en évidence l'effet de certains aspects physico-chimiques des interactions sur la quantité des chlorures liés à la matrice cimentaire.

Grâce aux descriptions des méthodes issues de la littérature explicitée dans ce mémoire, une méthode des isothermes d'interaction sera par la suite choisie, qui permet d'estimer également la valeur des paramètres de l'absorption des ions chlorures à la surface de la matrice de ciment.

III.4.9.1 Les interactions relatives aux chlorures

Comme cela a déjà pu être évoqué précédemment, les ions de chlorure peuvent se rapporter à la quantité totale de l'échantillon (béton ou ciment) ou au contenu de solution de pore. Ceci est dû au fait en béton, une partie des chlorures qui pénètrent sont combinés avec les phases de ciment qui rend le processus non dépendant du transport seulement (figure III-21), mais aussi bien de la proportion de chlorures fixés.

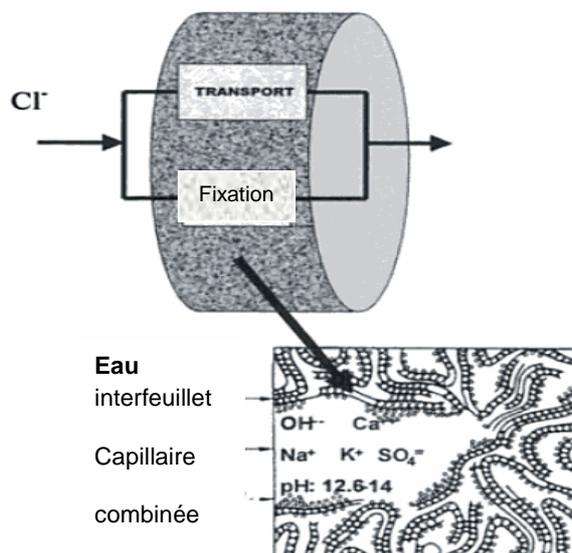


Figure III-21 : La pénétration des chlorures induit deux processus simultanés:

transport et fixation avec des phases de ciment (Andrade, 1993).

La concentration totale en chlorures $C_{Cl^-, Total}$ présente dans un volume d'échantillon donné, est alors définie par :

$$C_{Cl^-, Total} = (1-p)\rho_s C_{mCl^-, B} + pC_{Cl^-} \quad (III-81)$$

où p est la porosité, ρ_s est la masse volumique du solide, $C_{mCl^-, B}$ est la concentration en chlorures liés à la matrice par unité de masse du matériau et C_{Cl^-} est la concentration en chlorures libres.

Les interactions qui privent les chlorures de tout mouvement par rapport à la matrice cimentaire, résultent d'interactions physiques et chimiques. Les interactions physiques sont à associer essentiellement aux forces électrostatiques de type Wan der Waals.

Les interactions chimiques correspondent, elles, plutôt à de la chimisorption (adsorption de chlorures sur la surface de la phase solide), à des échanges ioniques et à des réactions chimiques telles que celles qui conduisent à la formation des sels de Friedel.

A priori, quelle que soit l'origine physico-chimique des interactions citées précédemment, la cinétique de fixation semble, quant à elle, être très rapide devant les processus de diffusion.

Plusieurs facteurs, influençant particulièrement l'intensité de ces interactions physicochimiques, peuvent être cités :

- La concentration en chlorures dans la solution en contact avec la matrice cimentaire. Usuellement, les interactions sont considérées comme étant non linéaires avec la concentration en chlorures libres,
- La composition de la solution interstitielle en particulier le pH, les concentrations et types d'ions présents tels que les ions alcalins, sulfates, ...
- La température,
- La composition du matériau (type de ciment, rapport E/C, les granulats, ...),
- La durée d'exposition aux chlorures,
- La carbonatation de l'échantillon.

Pour quantifier les interactions, des isothermes reliant la concentration en chlorures libres C_{Cl^-} , dans la solution interstitielle, à la teneur en chlorures liés à l'équilibre C_{mB,Cl^-} sont généralement tracées (Figure III-22).

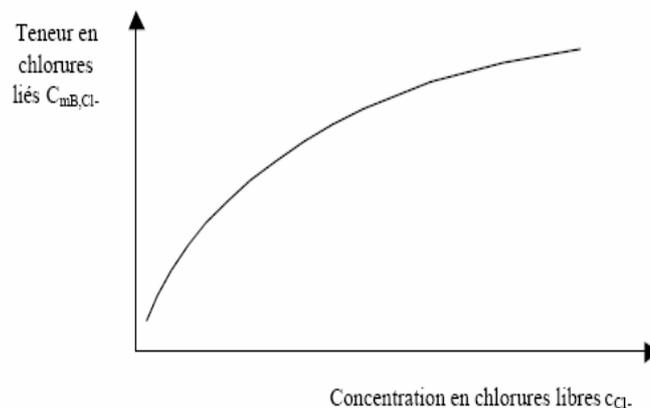


Figure III-22 : Schéma d'une isotherme d'interactions des chlorures reliant la concentration en chlorures libres C_{Cl^-} à la teneur en chlorures liés C_{mB,Cl^-} (Andrade, 1993).

En l'absence d'une réelle compréhension des phénomènes mis en jeu dans ces processus d'interactions, deux expressions empiriques sont généralement employées :

➤ L'isotherme de Freundlich :

$$C_{mCl^-,B} = \alpha C_{Cl^-}^\beta \quad (\text{III-82})$$

où α et β sont des coefficients empiriques

➤ L'isotherme de Langmuir :

$$C_{mB,Cl^-} = C_{ma} \frac{\chi c_{Cl^-}}{1 + \chi c_{Cl^-}} \quad (\text{III-83})$$

où χ et C_{ma} sont des coefficients empiriques

Ces relations sont utilisées en ajustant les paramètres empiriques de façon à obtenir la meilleure adéquation entre les isothermes expérimentales et l'expression mathématique retenue. Tang (1993) indique que l'isotherme de Freundlich est plus adaptée à des concentrations en chlorures supérieures à 10 mol.m^{-3} et l'isotherme de Langmuir pour des concentrations inférieures à 50 mol.m^{-3} . Pour Bigas (1994), l'isotherme de Freundlich semble plus adaptée à de basses concentrations en chlorures ($<560 \text{ mol.m}^{-3}$) et l'isotherme de Langmuir à de hautes concentrations ($>560 \text{ mol.m}^{-3}$).

Les interactions des chlorures avec la matrice cimentaire étant non linéaires, la capacité de fixation est donc dépendante de la concentration en chlorures présents. A noter que, de ce fait et en toute rigueur, il n'existe pas de solution analytique des équations de Fick.

Plusieurs méthodes permettent d'obtenir ces isothermes :

- La méthode d'extraction de solution interstitielle,
- Les essais d'interaction sur poudre,
- Les essais d'interaction sur matériau intact,
- Par exploitation d'essais de migration.

III.4.9.2. Les méthodes d'extraction de solution interstitielle

Le principe de cette méthode est le suivant :

- Introduire des chlorures dans l'échantillon à tester soit lors de la confection des échantillons par introduction de chlorures dans l'eau de gâchage, soit par mise en contact de l'échantillon avec une solution chlorée pendant une durée de temps donné (eau de mer, ...)
- Mesurer la concentration en chlorures libres dans la solution interstitielle obtenue par pressage d'un petit volume d'échantillon.
- Mesurer la teneur en chlorures totaux dans la matrice cimentaire. Pour cela, une attaque à l'acide nitrique à chaud de l'échantillon est effectuée.

Plusieurs commentaires relatifs à cet essai peuvent être effectués :

➤ La méthode utilisant l'ajout de chlorures lors du gâchage des matériaux permet de connaître exactement la quantité de chlorures présente dans l'échantillon mais ne permet pas de s'assurer que les chlorures n'aient pas été liés à la matrice par des processus différents de ceux rencontrés lors d'interactions associées à la diffusion de chlorures.

➤ La méthode utilisant des échantillons soumis à l'action de l'eau de mer par exemple, peut conduire à des résultats biaisés car le matériau peut être dégradé de manière notable (lixiviation). Ce point est d'autant plus vérifié que des échantillons de taille réduite sont utilisés pour réduire la durée d'essai.

➤ La solution interstitielle extraite n'est pas nécessairement représentative de la solution interstitielle réellement présente dans l'échantillon avant extraction.

➤ La méthode est limitée à des échantillons dont l'état de saturation est très important et dont le rapport E/C lors de la confection du matériau est élevé.

III.4.9.3 Les essais d'interactions sur poudre

Les méthodes d'extraction de solution interstitielle ne sont pas très aisées à appliquer. Aussi, Tang et Nilsson (1993) ont proposés une méthode basée sur l'adsorption des chlorures par un matériau réduit en poudre puis mis en contact avec une solution chlorée.

Les phases principales de cette méthode sont décrites ci-après. Les échantillons, réduits en grains, sont placés dans un dessiccateur en présence de gel de silice, sous vide, pendant 3 jours. Les échantillons sont ensuite placés pendant 7 jours dans un dessiccateur contenant une solution de LiCl (HR=11%). Une masse de 25g d'échantillon est ensuite placée dans une solution chlorée saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. L'ensemble est maintenu à température constante pendant 14 jours. La quantité de chlorures liés est calculée par :

$$C_b = \frac{35,453V(C_c - C_1)}{W} \quad (\text{III-84})$$

où C_b est la quantité de chlorures fixés, V le volume de solution, C_0 la concentration initiale en chlorure de la solution, C_1 la concentration d'équilibre de la solution et W la masse sèche d'échantillon.

Plusieurs commentaires peuvent être apportés à cette méthode :

➤ Du fait du broyage, le matériau est déstructuré et n'est, par conséquent, plus représentatif d'un matériau massif. L'accessibilité des chlorures aux divers sites d'interactions peut être modifiée.

➤ La solution employée peut être assez différente de la composition de la solution interstitielle initialement présente. Elle peut, de ce fait, perturber les équilibres chimiques qui assurent la stabilité des hydrates du ciment.

➤ C'est une méthode rapide qui ne nécessite pas de matériel très sophistiqué.

➤ Les particules étant de petite taille, les phénomènes diffusifs qui pourraient biaiser la quantification des interactions sont limités.

III.4.9.4 Les essais d'interaction sur matériau intact

III.4.9.4.1 Exploitation d'un essai de diffusion

Les essais d'interactions sur poudre, même s'ils ont l'avantage d'être rapides et simples, ne sont néanmoins que des essais sur des matériaux destructurés. Ils ne sont donc pas nécessairement représentatifs des interactions que l'on peut rencontrer lors d'un essai de diffusion. Bigas (1994) a proposé une méthode dite de l'isotherme linéaire équivalente qui permet, à partir d'un essai de diffusion classique en chlorures sur matériau intact, de déterminer l'isotherme d'interactions. La réalisation d'un bilan de matière sur un élément de volume poreux soumis à un essai de diffusion, permet de définir la deuxième loi de Fick (Ollivier, 1996) :

$$\frac{\partial C_{Cl^-}}{\partial t} = \frac{D_{Fick1,Cl^-}}{p + (1-p)\rho_s \cdot \frac{\partial C_{mCl^-,B}}{\partial C_{Cl^-}}} \frac{\partial^2 c_{Cl^-}}{\partial x^2} = D_{Fick2,Cl^-} \cdot \frac{\partial^2 C_{Cl^-}}{\partial x^2} \quad (III-85)$$

où D_{Fick2,Cl^-} est le coefficient de diffusion apparent ($D_{Fick2,Cl^-} = D_a$, équation (III-72) déterminé selon la deuxième loi de Fick. Il convient de rappeler que les coefficients D_{Fick1,Cl^-} et D_{Fick2,Cl^-} sont des coefficients de diffusion différents.

Lorsque la capacité de fixation $\frac{\partial C_{mCl^-,B}}{\partial C_{Cl^-}}$, devient constante c'est à dire lorsque les

interactions sont nulles ou l'isotherme d'interactions est proportionnelle à la concentration C_{Cl^-} , l'intégration de la deuxième loi de Fick est possible et autorise la détermination du profil des chlorures à un instant t dans l'échantillon. Si l'isotherme est linéaire, un coefficient appelé coefficient de partage (constante d'interaction) est alors défini :

$$K_d = \frac{\partial C_{mCl^-,B}}{\partial C_{Cl^-}} \quad (III-86)$$

Le facteur retard α est défini par :

$$\alpha = p + (1-p)\rho_s K_d \quad (III-87)$$

L'intégration de la deuxième loi de Fick permet de calculer les quantités cumulées de chlorures ayant traversé l'éprouvette et pouvant être mesurées à l'aval (Cranck, 1975) :

$$\frac{Q_{Cl^-}}{Sc_{Cl^-,amont}} = \frac{D_{Fick1,Cl^-} t}{L} - \frac{\alpha L}{6} - \frac{2\alpha L}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-D_{Fick1,i} \frac{n^2 \pi^2 t}{\alpha L^2}\right) \quad (III-88)$$

où Q_{Cl^-} est la quantité ayant diffusé à l'aval, $C_{Cl^-,amont}$ est la concentration amont et L l'épaisseur de l'échantillon.

Pour effectuer l'intégration, les hypothèses suivantes sont émises :

- Le compartiment aval est toujours dépourvu de chlorures,
- L'échantillon est considéré initialement vierge de tout chlorure,
- Les concentrations dans les compartiments amont et aval sont maintenues constantes.

La quantité Q_{Cl^-} de l'espèce diffusante croit asymptotiquement vers la limite:

$$Q_{Cl^-}(t) = \frac{S D_{Fick1, Cl^-} C_{Cl^-, amont}}{L} t - \frac{S \alpha L C_{Cl^-, amont}}{6} \quad (III-89)$$

A noter que le calcul du flux à partir de l'équation (III-89) permet bien de retrouver l'équation (III-90) :

$$J_{e, Cl^-} = \frac{\partial Q_{Cl^-}}{S \partial t} = \frac{S_{Fick1, Cl^-} C_{Cl^-, amont}}{L} \quad (III-90)$$

Dans le système de coordonnées $\left\{ t, \frac{Q_{Cl^-} L}{C_{Cl^-, amont}} \right\}$. Le régime asymptotique a pour équation :

$$\frac{Q_{Cl^-} L}{S C_{Cl^-, amont}} = D_{Fick1, Cl^-} t - \frac{\alpha L^2}{6} \quad (III-91)$$

La pente de la droite représentative est alors égale à D_{Fick1, Cl^-} et l'intersection avec l'axe des abscisses est appelée "temps retard" t_i (Figure III-13) :

$$t_i = \frac{\alpha L^2}{6 D_{Fick1, Cl^-}} \quad (III-92)$$

Or, dans la pratique, les interactions ne sont pas linéaires pour les chlorures. Dans ce cadre là, l'intégration analytique de la deuxième loi de Fick (équation (III-85)) n'est plus possible car le dénominateur de l'expression de $D_{Fick2, i}$ n'est plus indépendant de la concentration. Bien sûr, l'essai de diffusion des chlorures en cellule présente toujours un régime asymptotique qui permet de déterminer D_{Fick1, Cl^-} . Il existe toujours un temps retard qui reste fonction des interactions : plus le béton fixe de chlorures, plus sont longs le temps de traversée et le temps retard (Figure III-23).

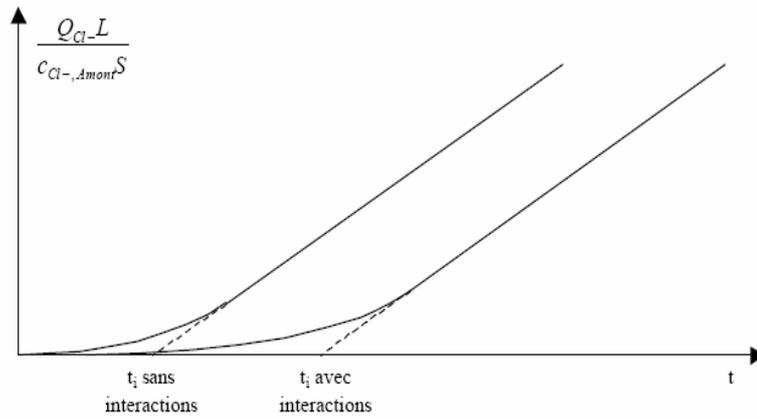


Figure III-23 : influence des interactions sur le temps de retard (cranck, 1975).

L'approche de l'isotherme linéaire équivalent (Bigas, 1994) permet de déterminer les paramètres de l'isotherme d'interactions de type Freundlich par des essais de diffusion ceci en l'absence de solution analytique connue. Lorsque le régime permanent est atteint, et ce quel que soit le type d'isotherme considérée, l'évolution de la quantité d'ions chlorures cumulée ayant diffusé à l'aval est asymptotiquement linéaire par rapport au temps (Figure III-23). Le profil de concentration des ions chlorures dans la phase liquide interstitielle est alors linéaire et indépendant de la nature de l'isotherme d'interactions (Figure III-24). Il est alors possible de définir une isotherme d'interactions linéaire équivalente conduisant à la même limite asymptotique que la diffusion avec interactions non linéaires ceci, même si les régimes transitoires associés ne sont pas superposés.

L'isotherme linéaire équivalente est ainsi définie comme étant celle qui donne, à l'équilibre, la même quantité de chlorures fixés par la matrice cimentaire que dans le cas d'une isotherme de type Freundlich (sur la figure III-24, la surface sous la courbe 1 est égale à la surface sous la courbe 2).

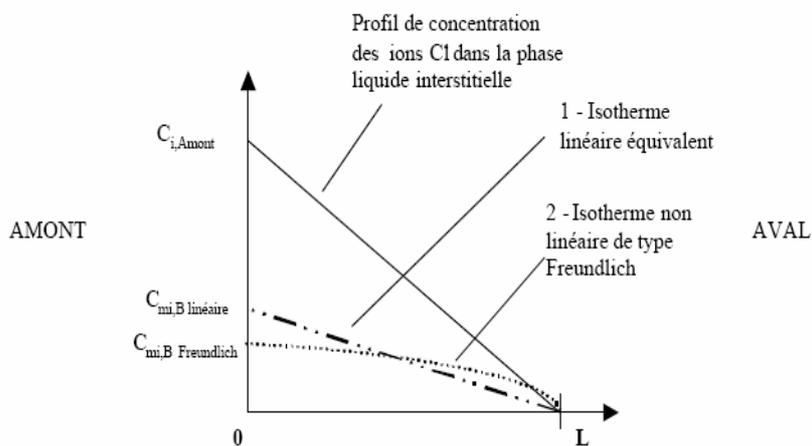


Figure III-24 : Profil de concentrations dans un échantillon soumis à un essai de diffusion en régime permanent établi (Bigas, 1994).

Dans le système de coordonnées $\left\{ t, \frac{Q_{Cl^-} L}{C_{Cl^-, amont}} \right\}$, le régime asymptotique aura donc pour équation dans le cadre de l'isotherme linéaire équivalent :

$$\frac{Q_{Cl^-} L}{S C_{Cl^-, amont}} = D_{Fick1, Cl^-} t - \frac{\alpha_{eq} L^2}{6} \quad (III-93)$$

Où α_{eq} est le facteur retard équivalent.

On définit alors par analogie au cas où les interactions sont non linéaires un temps retard :

$$t_i = \frac{\alpha_{eq} L^2}{6 D_{Fick1, i}} \quad (III-94)$$

Sachant que le facteur retard α est par définition donné par l'équation (III-87), il est obtenu de manière similaire :

$$\alpha = p + (1-p) \rho_s K_{deq} \quad (III-95)$$

où K_{deq} est le coefficient de partage linéaire équivalent.

En écrivant que la quantité de chlorures fixés est la même, que l'isotherme soit linéaire ou non, il vient :

$$\int_0^L \alpha c_{Cl^-}^\beta dx = \int_0^L K_{deq} c_{Cl^-} dx \quad (III-96)$$

où $\alpha c_{Cl^-}^\beta$ est l'isotherme de Freundlich considéré et $C_{mCl^-} = K_{deq} C_{Cl^-}$, est l'équation de l'isotherme linéaire équivalent.

Puisque le profil de concentration en chlorures dans la phase liquide interstitielle est linéaire entre l'abscisse $x = 0$ et $x = L$ (Figure III-24), la concentration en chlorures libres peut être définie par l'équation suivante :

$$c_{Cl^-} = c_{Cl^-, amont} \left(1 - \frac{x}{L} \right) \quad (III-97)$$

Finalement, la résolution de l'équation (III-95) conduit à l'expression suivante pour le coefficient de partage linéaire équivalent :

$$K_{deq} = \frac{2\alpha}{\beta+1} c_{Cl^-, amont}^{\beta-1} \quad (III-98)$$

Des essais de diffusion sont réalisés avec différentes concentrations C_{amont} . L'utilisation du

système de coordonnées $\left\{ t, \frac{Q_{Cl^-} L}{C_{Cl^-, amont}} \right\}$ permet alors de retrouver D_{Fick1, Cl^-} , t_i et par

conséquent α_{eq} pour chacune des concentrations $C_{Cl^-, amont}$ testées. Le facteur retard α_{eq} obtenu par combinaison des équations (III-95) et (III-97) peut être exprimé sous la forme d'une équation linéaire permettant de déterminer ainsi les paramètres α et β .

Il vient alors :

$$\alpha_{eq} = p + (1-p)\rho_s \frac{2\alpha}{\beta+1} C_{Cl^-, amont}^{\beta-1} \quad (III-99)$$

Soit encore :

$$\alpha_{eq} = p + AX \quad (III-100)$$

Avec
$$X = \frac{1}{\beta+1} C_{Cl^-, amont}^{\beta-1} \quad (III-101)$$

Et
$$A = (1-p)\rho_s 2\alpha \quad (III-102)$$

Connaissant un ensemble de couples de données $\{\alpha_{eq}(C_{Cl^-, amont}), C_{Cl^-, amont}\}$ obtenus à partir des essais réalisés à différentes concentrations, il suffit, pour déterminer β , d'utiliser ce dernier comme un simple paramètre compris entre 0 et 1. La valeur de β est ajustée afin d'obtenir la meilleure régression linéaire possible sur les couples de données $\{\alpha_{eq}(C_{Cl^-, amont}), X(C_{Cl^-, amont})\}$.

L'ordonnée à l'origine permet d'obtenir p bien qu'il soit préférable d'utiliser une valeur obtenue de manière expérimentale (Bigas, 1994) pour aboutir à de meilleurs résultats. La pente de la droite obtenue par régression linéaire, A , permet quant à elle, connaissant par ailleurs p et ρ_s , de retrouver le deuxième paramètre de l'isotherme d'interactions de type Freundlich à savoir α .

Bigas (1994) ayant appliqué cette méthode à des essais de diffusion en cellule réalisés sur des mortiers de rapport E/C = 0,5 à base de ciment CEM, a pu obtenir une isotherme dont l'équation est la suivante :

$$C_{mCl^-, B} = 7,4 \cdot 10^{-3} C_{Cl^-}^{0,44} \quad (III-103)$$

L'isotherme d'interactions de ce même mortier a également été déterminée par des essais sur poudres :

$$C_{mCl^-, B} = 6,61 \cdot 10^{-3} C_{Cl^-}^{0,36} \quad (III-104)$$

La comparaison de cette isotherme d'interactions obtenue sur matériau massif avec celle obtenue sur le même matériau réduit en poudre a conduit à l'observation suivante : les interactions obtenues à partir d'un essai d'interaction sur matériau massif sont apparemment plus importantes que celles déduites des essais sur poudre (Figure III-25).

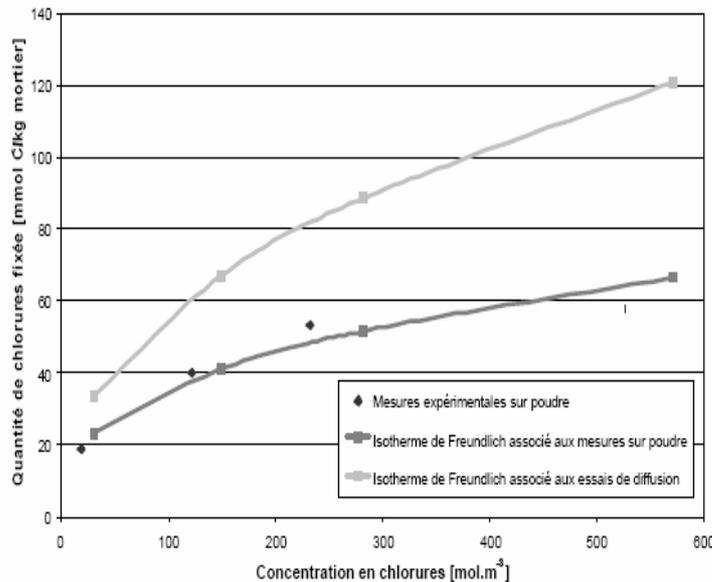


Figure III- 25 : Isothermes de Freundlich associées aux essais sur poudre et aux essais de diffusion (Bigas, 1994).

Un certain nombre d'explications ont été avancées pour expliquer ce décalage qui peut paraître surprenant du fait que le matériau broyé offre, a priori, une surface de contact plus importante pour les chlorures. Ainsi, une de ces explications est à relier à l'accessibilité des chlorures aux hydrates avec lesquelles ils peuvent réagir. Il est en effet supposé que, dans le cas de l'essai sur matériau massif, la présence du gradient de concentration pourrait conduire à faire diffuser les chlorures dans des zones d'hydrates où, lors d'un essai sur poudre, il ne serait pas possible d'aller.

De cette approche, les points suivants peuvent être retenus :

- C'est une approche très intéressante parce qu'elle permet d'accéder à la détermination d'isothermes sur des matériaux massifs.
- L'essai peut être mené lors d'essais de diffusion sur cellule en parallèle de la mesure des coefficients de diffusion effectifs.
- Cet essai est beaucoup plus long que les essais réalisés sur poudre puisqu'il faut attendre que le régime permanent de la diffusion à travers l'échantillon soit atteint.
- Les décalages observés avec notamment la méthode de détermination des interactions sur poudre ne sont pas clairement identifiés.
- L'évolution du matériau dans le temps et en fonction des conditions expérimentales n'est pas pris en compte.
- La présence des autres espèces ioniques n'est pas prise en compte. Or, la détermination de certains paramètres, tel le temps retard, dépend des interactions mais aussi du coefficient de diffusion effectif des chlorures lui-même influencé par la présence des autres espèces.

III.4.9.4.2 Exploitation d'un essai de migration

La méthode décrite précédemment, basée sur l'exploitation du régime permanent d'un essai de diffusion, présente l'inconvénient majeur de nécessiter un délai d'expérimentation important. Pour tenter de conserver les avantages d'un essai sur matériau massif tout en conciliant la rapidité, des auteurs (Arsenault, 1999) (Castellote et col., 1999) ont proposés d'exploiter le principe des essais de migration.

III.4.9.4.2.1 L'exploitation du régime permanent

Arsenault (1999) propose de déterminer l'isotherme d'interactions par l'analyse de la concentration en chlorures libres et totaux d'échantillons soumis à des essais de migration à différentes concentrations en chlorures. Le principe de la méthode est basé sur la considération du régime permanent décrit par l'équation de Nernst-Planck appliquée seulement aux chlorures :

$$J_{e,Cl^-} = D_{NP,Cl^-} \left(\frac{\partial C_{Cl^-}}{\partial x} + \frac{zF}{RT} C_{Cl^-} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (III-105)$$

L'intégration du flux de chlorures en régime permanent entre les bornes de l'éprouvette, en considérant un champ électrique $\Delta U/L$ constant à travers l'éprouvette et en posant, $\alpha = \frac{zF\Delta U}{RTL}$ permet d'obtenir :

$$C_{Cl^-}(x) = \frac{C_{Cl^-, (x=0)} e^{\alpha L} - C_{Cl^-, (x=L)} - e^{\alpha x} (C_{Cl^-, (x=0)} - C_{Cl^-, (x=L)})}{e^{\alpha L} - 1} \quad (III-106)$$

soit en posant $C_{Cl^-, (x=L)} = 0$

$$C_{Cl^-}(x) = C_{Cl^-, (x=0)} \frac{e^{\alpha L} - e^{\alpha x}}{e^{\alpha L} - 1} \quad (III-107)$$

Pour des tensions d'essai suffisamment importantes, les chlorures sont alors distribués uniformément à travers l'éprouvette. La concentration en chlorures libres y est alors égale à la concentration du compartiment amont ($C_{Cl^-}(x) = C_{Cl^-, (x=0)}$). La détermination de la concentration en chlorures libres et totaux dans l'échantillon par les techniques d'attaque à l'acide et de dissolution à l'eau permet alors d'obtenir autant de points $\{C_{Cl^-}, C_{mCl^-}, B\}$ de l'isotherme d'interactions que de concentrations d'essais en chlorures.

Une première phase de l'étude de Arsenault (Arsenault, 1999) a permis de montrer d'une part, que l'équation (III-107) permettait relativement de bien transcrire le profil de concentration au sein de l'éprouvette et, d'autre part, que les interactions ne semblaient pas être influencées de manière notable par la valeur du champ électrique. Une deuxième phase a consisté à comparer les résultats obtenus à partir d'essais de migration et de diffusion pour un même mortier. A noter que la détermination des interactions pour les essais de diffusion ont été effectuées lors du régime stationnaire à partir de la mesure des teneurs en chlorures

libres et totaux par les techniques d'attaque à l'acide et de dissolution à l'eau. La figure III-26 présente la comparaison des interactions issues des essais de migration et de diffusion pour un même mortier.

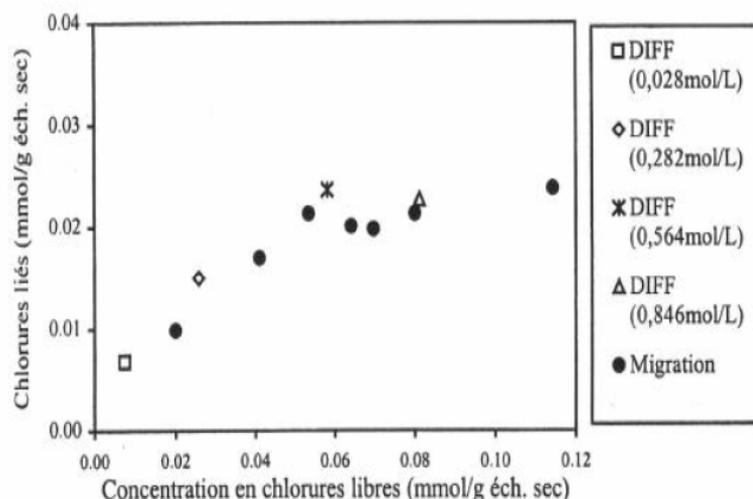


Figure III-26 : comparaison des interactions issues des essais de migration et de diffusion (Arsenault, 1999).

Ces résultats montrent une très bonne corrélation entre ces deux méthodes. Cependant, des résultats obtenus par des essais sur poudre ont montré une sous estimation des interactions mesurées par ces méthodes. Le décalage a cependant pu être en partie expliqué par la méthode de mesure des chlorures libres (dissolution à l'eau) qui tend à sur estimer leur concentration.

III.4.9.4.2 L'exploitation du régime transitoire

Castellote et col. (1999) proposent, pour réduire au maximum la durée expérimentale, d'utiliser le régime transitoire d'un essai de migration. L'essai est ici réalisé à partir d'échantillons placés entre deux électrodes et soumis à une différence de potentiel de 12 V (Figure III-27). A la fin de la durée d'essai, qui a pu varier de 7 à 28 jours, l'échantillon est découpé en tranches de 5 à 10 mm d'épaisseur, tranches analysées par fluorescence de rayons X afin de mesurer la quantité totale de chlorures. Les chlorures libres sont eux mesurés par une méthode de lixiviation des chlorures dans une solution alcaline.

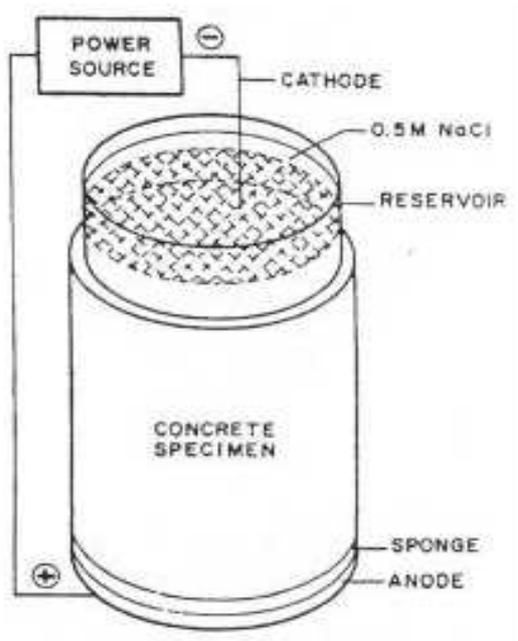


Figure III-27 : Dispositif expérimental de migration utilisé (Castellotte et col., 1999).

Un exemple de l'allure de deux isothermes obtenues par diffusion et par migration en régime transitoire est présenté sur la figure III-28.

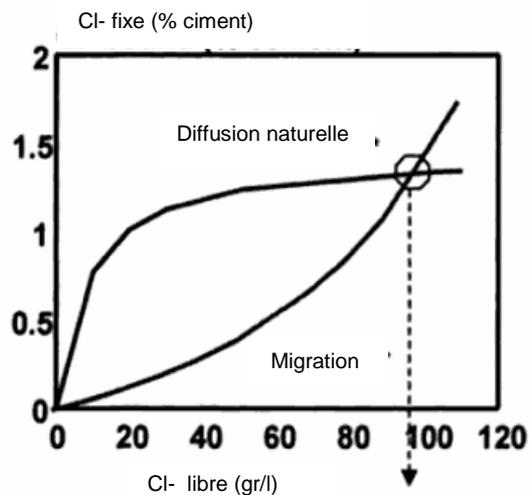


Figure III-28 : Isothermes d'interactions des chlorures issues d'essais de diffusion et de migration (Quantité de chlorures liés en pourcentage par masse de ciment en fonction de la concentration en chlorures libres) (Castellotte et col., 1999).

L'isotherme obtenue par l'essai de migration en régime transitoire ne possède pas la même allure que l'isotherme obtenue traditionnellement par des essais de diffusion. Pour Castellotte et col. (1999), cette différence d'allure peut être attribuée à deux causes principales. La première serait relative à la durée d'essai. Ainsi, en régime transitoire, cette

dernière n'est pas assez longue pour s'assurer de l'obtention d'un équilibre contrairement à ce qui a pu être obtenu en régime permanent lors des essais de migration d'Arsenault (1999) ou même lors d'essais de diffusion. La deuxième serait à attribuer à des effets non contrôlés du champ électrique et donc sur les processus d'interactions. Reste que ce mécanisme n'est pour le moment pas encore expliqué.

Un certain nombre de commentaires relatifs à la quantification des interactions par des essais de migration peuvent être faits :

- Ce sont des essais rapides, et effectués sur des matériaux massifs donc plus représentatifs de ce qui existe en conditions réelles.
- Les résultats obtenus en régime permanent semblent être en accord avec ceux obtenus par des essais de diffusion et peu dépendant de la tension usuellement employée.
- Les résultats en régime transitoire diffèrent de ceux obtenus classiquement.
- La connaissance des effets du champ électrique sur la cinétique et l'intensité des interactions est extrêmement limitée.
- Les effets liés aux mouvements des autres espèces ioniques ne sont pas pris en compte (influence de la constitution de la solution interstitielle sur les quantités de chlorures liés).

III.4.9.5 Conclusion

Il existe différentes méthodes d'essai pour déterminer la fixation des chlorures dans un matériau cimentaire. La méthode d'extraction de la solution des pores est souvent utilisée. Elle consiste à doser les chlorures contenus dans les poudres par une attaque chimique permettant de quantifier les chlorures totaux et les chlorures libres.

La méthode proposée par L. Tang et L.O Nilsson (1996) semble une méthode alternative pour déterminer les chlorures fixés. C'est cette méthode que nous avons choisie pour son procédé simple. Elle consiste à immerger des échantillons en poudres de dimension inférieure à 2 mm dans une solution de chlorures jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint dans la solution externe. La quantité de chlorures fixés est donc déduite de la diminution de concentration en chlorures de la solution externe.

Nous mesurons la quantité totale de chlorures fixés. Il est à noter que la méthode expérimentale choisie ne permettra pas de distinguer les chlorures chimiquement fixés de ceux physiquement fixés.

III – 5 CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, ont été étudiées différentes méthodes de détermination, novatrices ou traditionnelles, des paramètres de transport par des essais classiques.

Vu que la perméabilité est d'une grande importance pouvant influencer indirectement la durabilité des structures en béton en gouvernant la vitesse de pénétration d'agents agressifs, l'essai de perméamètre à charge constante est utilisé pour pouvoir accroître la compréhension des phénomènes de transfert.

Les essais de diffusion, ayant valeur de référence, peuvent donc être optimisés dans leur exploitation à condition d'en effectuer un suivi plus complet à l'amont et à l'aval. Des expérimentations supplémentaires, utilisant un dispositif expérimental plus adapté restent encore à faire pour valider ces avancées. L'une des avancées dans ce contexte sont les bancs d'essais sous champ électrique.

Les gains de temps pouvant être réalisés lors des essais de diffusion sont intéressants, néanmoins, ces essais restent longs. Pour tenter de minimiser la durée d'obtention des coefficients de diffusion effectifs, l'essai désigné sous le terme : la migration est préconisée dans ce mémoire.

Ce chapitre, traitant des essais de diffusion, a été l'occasion de ré-affirmer l'inconvénient majeur de ces essais qui correspond à leur durée. Des considérations telles que le suivi de l'appauvrissement du compartiment amont ont permis de montrer qu'il était possible d'obtenir des résultats pour des durées d'essais moindres. Cependant, ces progrès peuvent rester insuffisants et les essais de migration constituent alors une alternative intéressante de par leur rapidité. En revanche, du fait des processus physico-chimiques complexes mis en jeu, leur interprétation est plus compliquée.

Rappelons que le but ultime de cette approche expérimentale est d'obtenir, à partir d'un montage de banc d'essai des résultats expérimentaux valides, plus particulièrement pour le coefficient de diffusion intrinsèque des chlorures.

La prochaine partie présente le programme expérimental qui a été mis en place dans le cadre de ce travail de recherche.