

Transferts combinés de l'eau et des ions chlorures

Analyse physique et expérimentation sur le béton jeune*



RÉSUMÉ

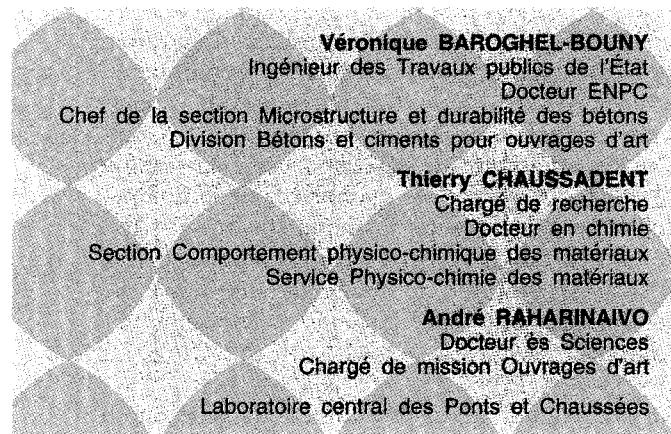
Cet article présente différents résultats expérimentaux illustrant le « piégeage » des chlorures et les interactions eau-chlorures dans une pâte de ciment et un béton jeunes.

Les profils de chlorures « libres » et totaux, ainsi que les coefficients effectifs de diffusion, sont déterminés à partir d'essais de pénétration de chlorures sur des éprouvettes étanches.

L'influence des sels sur les propriétés hydrauliques du matériau est étudiée, sur des éprouvettes contenant initialement 3 % de NaCl par unité de masse de ciment, en suivant l'évolution de leur humidité relative interne. Par ailleurs, les profils de teneur en eau d'éprouvettes soumises à des humidités relatives contrôlées montrent l'influence des chlorures sur le processus de séchage.

L'effet des chlorures sur la distribution des tailles de pores, mesurée par intrusion de mercure, est également mis en évidence. Un déplacement du mode poreux principal vers les petits rayons apparaît effectivement avec les échantillons contenant initialement des chlorures.

MOTS CLÉS : Pâte de ciment - Béton - Chlorures - Analyse chimique - Profil - Coefficient de diffusion - Humidité relative - Teneur en eau - Distribution poreuse - Séchage.



Introduction

De nos jours, la prévision du comportement à long terme des structures en béton doit pouvoir s'appuyer sur une approche quantitative de la durabilité. En l'absence de sollicitation mécanique à long terme (fatigue, fluage, abrasion, etc.) ou de réaction chimique pathologique de dégradation du béton (alcali-réaction, réaction sulfatique, etc.), c'est la corrosion des armatures qui est certainement le problème majeur (c'est en tout cas le plus fréquent) susceptible de réduire la durée de vie d'une structure en béton armé. La pénétration d'agents agressifs depuis l'extérieur en est la principale cause. Un processus aussi systématique que la carbonatation du béton peut conduire, dans certaines circonstances liées à l'épaisseur et à la qualité du béton d'enrobage, à la corrosion des armatures. En outre, sur les sites marins, exposés à l'eau de mer ou aux embruns, ainsi que dans les régions froides où des sels de dé verglaçage sont utilisés, la pénétration des ions chlorures peut également conduire à une corrosion préjudiciable des aciers et à la détérioration du béton d'enrobage.

* L'essentiel de cet article sera publié dans les *Proceedings of the International RILEM workshop « Chloride penetration into concrete »*, Oct. 15-18, 1995, Saint-Rémy-lès-Chevreuse, France.

Dans cet article, nous nous intéressons au cas particulier des chlorures. En première approximation, la pénétration des ions chlorures dans le béton peut être considérée comme un processus de diffusion. Les valeurs expérimentales des coefficients de diffusion, dans de nombreux matériaux à base de ciment, ainsi que la modélisation de la pénétration des chlorures [1] sont maintenant relativement bien connues dans des conditions de saturation hydrique, même si une meilleure connaissance des interactions entre les chlorures et la matrice ciment reste nécessaire. D'autre part, des progrès notables ont été réalisés sur la connaissance des propriétés d'équilibre hydrique, du comportement hygroscopique et des transferts d'humidité (liquide ou vapeur) dans les matériaux à base de ciment. Par exemple, les isothermes de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau ont été quantifiées expérimentalement et analysées sur différents bétons et pâtes de ciment durcis [2]. Il en est de même pour la diffusivité hydrique de ces matériaux, qui a été déterminée dans toute la gamme des humidités relatives.

Par conséquent, la modélisation de la pénétration des chlorures en conditions insaturées semble désormais envisageable, en prenant en compte le séchage du béton ou de façon plus pertinente les cycles de séchage-humidification qui interviennent *in situ* (cas des ouvrages non immergés). Dans une telle perspective, il est tout d'abord nécessaire de quantifier expérimentalement, d'une part, l'effet de la présence de NaCl sur les propriétés hydriques et sur les processus de séchage (ou plus généralement de transfert hydrique) et, d'autre part, les effets de la répartition de la teneur en eau sur la pénétration des sels.

L'objectif principal de cet article est de mettre en évidence expérimentalement, sur une pâte de ciment et un béton, le « piégeage » des chlorures par la matrice cimentaire et les interactions entre l'humidité et les sels, à l'équilibre ou quand des processus de transport ont lieu dans le réseau poreux. Un essai de pénétration des chlorures, destiné à la détermination des profils et des coefficients de diffusion des chlorures dans ces matériaux, est également présenté.

Processus de pénétration des chlorures

Diffusion

Quand la concentration en ions chlorures est plus élevée à l'extérieur que dans le béton, le gradient de concentration induit une diffusion des ions

dans le matériau. Ce processus est décrit par le modèle phénoménologique de Fick qui néglige les éventuelles réactions chimiques. Si les ions chlorures se déplacent suivant une direction perpendiculaire à la surface d'entrée dans un milieu homogène, leur concentration à une profondeur x et à un temps t est $c(x, t)$. Le flux massique J , représentant la quantité d'ions qui traverse une unité de surface pendant une seconde, est alors donné par la première loi de Fick (régime stationnaire) :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \text{ où } D \text{ est le coefficient de diffusion. (1)}$$

En tenant compte de la loi de conservation de la masse, on obtient la seconde loi de Fick (régime non stationnaire) qui s'écrit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{dD(c)}{dx} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2)$$

Si D ne dépend pas de la concentration en chlorures, cette équation devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3)$$

C'est cette dernière équation qui est généralement utilisée pour décrire la pénétration des chlorures dans le béton.

Toutefois, le processus de diffusion a lieu en régime stationnaire quand la vitesse de déplacement des différentes espèces est constante. Or, *in situ*, l'intervention de cycles de séchage-humidification entraîne que la pénétration des chlorures dans le béton est le plus souvent très loin d'avoir lieu en régime stationnaire.

Il est également important de mentionner que le processus de diffusion s'applique à un milieu homogène, qu'il soit compact ou poreux. Cela signifie que les fissures ouvertes du béton doivent être considérées comme des surfaces libres par où les chlorures peuvent entrer. Toutefois, pour les fissures étroites, il est difficile de savoir s'il faut les considérer comme des surfaces libres ou des défauts locaux dans un matériau homogène.

De plus, la pénétration des chlorures dans le béton dans les conditions naturelles n'est pas une diffusion « pure », et le processus apparaît comme assez complexe. Il dépend de nombreux paramètres tels que la microstructure du béton d'enrobage, qui est influencée par le rapport eau sur ciment et les éventuelles additions minérales, mais aussi par les conditions environnantes. Les autres paramètres sont la concentration en chlorures de la solution de contact, le type de cations accompagnant les chlorures et les autres anions (sulfates par exemple) présents au sein du béton.

Enfin, la pénétration des chlorures dans le béton résulte de processus physico-chimiques com-

plexes, couplant dans certains cas la diffusion à l'absorption capillaire ou à la convection.

Chlorures liés dans le béton

Au cours de la diffusion, les chlorures peuvent éventuellement se combiner avec les composés hydratés du ciment. Ces réactions sont d'autant plus sensibles que le béton est jeune.

Les chlorures chimiquement liés résultent de ces réactions avec la pâte de ciment. C'est le cas de la formation des chloroaluminates à partir de l'aluminate tricalcique C_3A . C'est le principal composé qui se forme, même si d'autres réactions sont possibles. Par exemple, les chlorures sont susceptibles de « réagir » avec les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Cette « réaction » est pour l'instant mal connue, très peu de données étant disponibles sur cette question.

Les chlorures sont également susceptibles de s'adsorber physiquement ou chimiquement sur la paroi des pores du matériau. Sergi, Yu et Page en 1992 [1], prenant comme hypothèse que tous les chlorures liés dans le béton résultent de ce phénomène, ont modélisé la diffusion des chlorures en utilisant l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

L'objectif particulier des essais de laboratoire décrits dans cet article est d'évaluer, dans des conditions bien définies, l'influence de la présence de NaCl sur les échanges hydriques et les interactions entre les transports d'humidité et de chlorures dans des matériaux poreux à base de ciment.

Étude expérimentale et analyse

Matériaux

Toutes les expériences présentées sont réalisées sur les mêmes formulations de pâte de ciment et de béton. Les matériaux sont préparés à partir de ciment CPA-CEM I 52,5 HTS du Teil (PM ES CP2) et avec des granulats silico-calcaires. Le choix d'un ciment pauvre en C_3A (3,4 %) et en C_4AF (6,26 %) a ici pour objet de limiter l'association de ces deux composés anhydres avec les chlorures. Les formulations adoptées sont données dans le tableau I. Le rapport eau sur ciment (E/C) de la pâte est choisi de telle sorte que la maniabilité du matériau frais soit identique à celle du béton.

TABLEAU I
Formulations des matériaux (rapports massiques)

Matériaux	E/C	Granulats/C
Pâte de ciment	0,35	-
Béton	0,48	5,48

À ces compositions de base, une teneur de 0, 1, 2 ou 3 % de NaCl par unité de masse de ciment est ajoutée, suivant l'éprouvette et l'essai considérés.

Détermination des profils de chlorures et du coefficient de diffusion

En appliquant la théorie de la diffusion de Fick, la méthode d'analyse des profils semble être une solution convenable pour décrire la pénétration des chlorures dans un béton exposé à un environnement marin, ou à tout autre environnement contaminé par les chlorures. Cette méthode doit alors permettre d'estimer la durée de vie d'un ouvrage, à partir de la diffusivité des chlorures, calculée pour le béton considéré, et si le degré d'exposition aux chlorures est connu.

Des expériences ont été réalisées pour déterminer les profils de chlorures « potentiels » de matériaux soumis à une solution standard, ainsi que la diffusivité « potentielle » (intrinsèque) de ces matériaux.

Description de la méthode d'essai de laboratoire

Les essais de pénétration sont réalisés sur des éprouvettes de pâte de ciment et de béton protégées des échanges d'humidité avec le milieu environnant. À partir de cylindres de matériaux ($\varnothing 11 \times 22$ cm) conservés pendant 21 jours en conditions humides, des éprouvettes de 10 cm de hauteur sont sciées à 1 cm des extrémités. Ces éprouvettes sont immédiatement enveloppées dans deux feuilles de papier aluminium adhésif, excepté la face destinée à être en contact avec la solution de NaCl. Les éprouvettes sont ensuite installées dans une enceinte à une température imposée constante (20 °C). Elles reposent sur trois supports étroits permettant un flux correct du liquide au niveau de la surface libre, les éprouvettes étant partiellement immergées dans une solution de NaCl à 30 g.l⁻¹. Cette teneur correspond à celle de l'eau de mer. Le dispositif expérimental est représenté en figure 1.

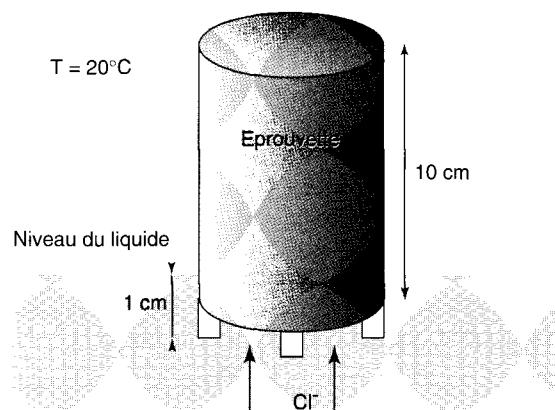


Fig. 1 - L'essai de pénétration des chlorures.

Détermination des profils de chlorures

Le profil des chlorures de la pâte de ciment durcie (pcd) ou du béton est déterminé à partir de la concentration en chlorures du matériau en fonction de la distance à la surface d'exposition. Cette concentration est exprimée en chlorures « libres » (sous forme ionique dans la solution interstitielle ou très facilement extractibles comme par exemple le chlorure de sodium) ou en chlorures totaux (qui incluent, outre les précédents, ceux adsorbés sur les parois des pores et ceux chimiquement liés par exemple dans les chloroaluminates). La concentration en chlorures est calculée par rapport à la masse de pâte de ciment durcie. En considérant que le liant est réparti de manière homogène dans toute l'éprouvette de béton, la comparaison est ainsi possible entre les deux formulations. Cette hypothèse est tout à fait raisonnable avec ce type d'éprouvette de laboratoire.

À l'issue d'un essai de pénétration de 17 jours, des tranches d'épaisseur 3-4 mm sont découpées dans la zone proche de la surface. Après séchage, les tranches sont broyées à une dimension inférieure à 0,315 mm. Les chlorures totaux sont extraits des échantillons à l'aide d'une solution bouillante d'acide nitrique 0,25 N pendant 30 min. La teneur en chlorures « libres » est déterminée après un temps de contact de 3 min. entre l'eau et le matériau [3]. Cette durée a été fixée à partir de l'étude de la décomposition en solution aqueuse du monochloroaluminate de calcium en fonction du temps [4].

La détermination de la teneur en chlorures totaux ne pose pas de problèmes. La technique pratiquée ici permet en effet la mise en solution de la totalité des chlorures : libres, adsorbés et chimiquement liés. Cette teneur correspond alors à la quantité maximum de chlorures susceptibles de passer en solution lors d'une éventuelle carbonatation ou en présence d'ions sulfates.

La détermination de la proportion de chlorures « libres » est importante vis-à-vis des risques de corrosion. Cependant, avec la technique utilisée, la teneur en chlorures « libres » peut inclure, au moins partiellement, des chlorures initialement physisorbés issus de la matrice solide et passés en solution lors de la procédure d'extraction. Par conséquent, la quantité de chlorures liés risque d'être sous-estimée. À l'heure actuelle, il est difficile de se prononcer sur cette solubilisation des chlorures adsorbés avec cette procédure. Une telle difficulté a été mise en évidence, de façon plus générale par Tang et Nilsson en 1995 [5], dans l'évaluation de nombreuses méthodes destinées à déterminer les différents profils de chlorures.

Après extraction, les concentrations en chlorures sont déterminées par potentiométrie en utilisant une solution titrée de nitrate d'argent.

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau II et les profils de chlorures sont présentés en figure 2.

TABLEAU II
Teneur en chlorures dans les échantillons
à l'issue d'un essai de pénétration de 17 jours

Matériau	Profondeur (mm)	Teneur en chlorures (en %, par unité de masse de pâte de ciment durcie)	
		Totaux	« Libres » (%)
Pcd	1	1,204	1,161 (96,4)
	5	0,469	0,373 (79,5)
	10	0,041	0,020 (48,8)
	15	0,028	0,006 (21,4)
Béton	1,5	1,172	1,097 (93,6)
	6	0,605	0,475 (78,5)
	11	0,222	0,167 (75,2)
	16,5	0,135	0,086 (63,7)

Teneur en chlorures
(%, par unité de masse de pâte de ciment durcie)

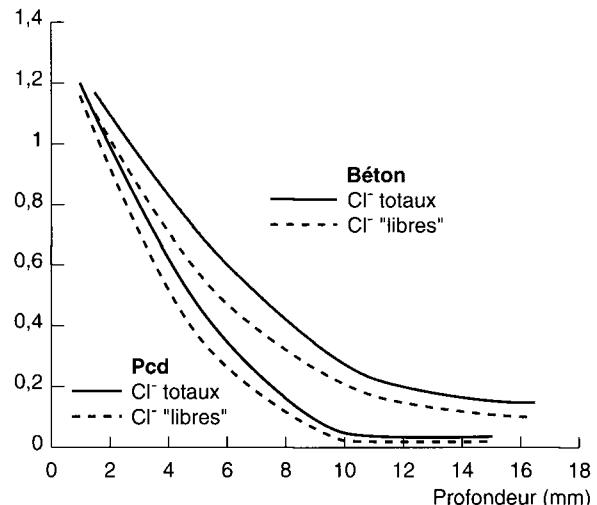


Fig. 2 - Profil des chlorures de la pâte de ciment durcie et du béton durci.

Les résultats montrent une différence entre les teneurs en chlorures totaux et « libres », illustrant le piégeage qui a lieu même si les teneurs en C₃A et C₄AF du ciment sont faibles.

Des études plus poussées, en particulier les déterminations de la capacité d'adsorption des chlorures par les C-S-H, ainsi que de l'énergie des liaisons, apparaissent indispensables.

Détermination du coefficient de diffusion

Avec l'hypothèse de diffusion « pure », dans le cas semi-infini, et pour une composition constante de la phase liquide en contact avec le matériau, une solution analytique de la seconde loi de Fick (équation 3) s'exprime [6] :

$$\frac{c - c_o}{c_s - c_o} = 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \quad (4)$$

où C_s est la concentration en chlorures au niveau de la surface (considérée comme plane) du matériau, C_0 la concentration initiale au sein du matériau et erf la fonction erreur.

Pour cette étude $C_0 = 0$. L'équation 4 devient alors :

$$\frac{C_s - C}{C_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_t}}\right) \quad (5)$$

avec $C = C_s = 3\% \text{ NaCl}$ (en masse par rapport à l'eau) à $x = 0$

et permet le calcul du coefficient de diffusion à partir des concentrations en chlorures « libres ». Ce coefficient n'est toutefois ici qu'un coefficient apparent, noté D_{eff} , dans la mesure où le calcul est effectué avec un modèle de diffusion sur des valeurs intégrant une certaine part des processus de réactions chimiques. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.

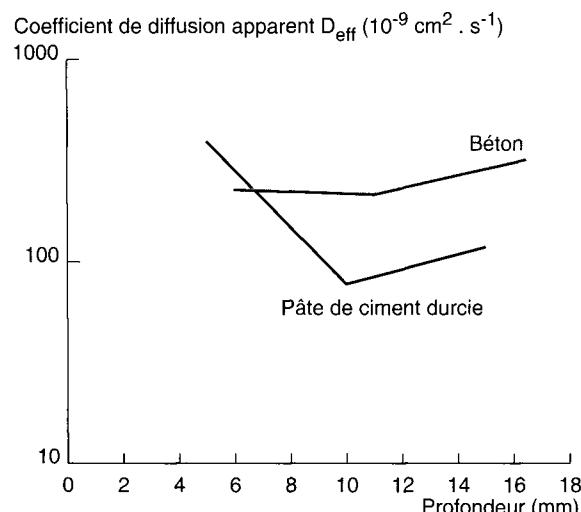


Fig. 3 - Coefficient de diffusion apparent en fonction de la profondeur de pénétration.

Les coefficients de diffusion calculés sont compris entre 10^{-7} et $3.10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs également réalisés avec la méthode des profils de chlorures [7], [8], mais aussi avec la méthode des cellules de diffusion [9].

Les valeurs des coefficients de diffusion obtenus pour le béton sont environ deux fois plus grandes que celles pour les pâtes de ciment durcies. Ceci est certainement dû aux interfaces pâte-granulat qui peuvent générer des chemins de diffusion préférentiels. Les différences observées dans les premiers millimètres pour la pâte de ciment sont attribuables à une possible fissuration de surface. Toutefois, pour les deux matériaux, l'augmentation notable des coefficients de diffusion avec la profondeur peut être reliée avec la quantité de chlorures liés qui, comme il est

observé par la suite, prend une part importante dans la modification texturale du matériau. Toutes ces considérations doivent être confirmées par d'autres investigations avec des essais de pénétration sur des échéances plus importantes.

Effet de la présence de chlorure de sodium sur les propriétés hydriques

La valeur de l'humidité relative interne (*i.e.* dans la phase gazeuse du réseau poreux) d'une éprouvette de matériau à base de ciment dépend en particulier de la composition de la phase liquide interstitielle. Par exemple, tous les autres paramètres restant constants, une augmentation de la teneur en NaCl dans la formulation engendre une diminution de l'humidité relative interne, étant donné que l'humidité relative d'équilibre au-dessus d'une solution saturée en NaCl est égale à 76 % à la température $T = 20^\circ\text{C}$. En outre, l'humidité relative interne d'une éprouvette, protégée de tout échange d'eau avec le milieu environnant, diminue en fonction du temps du fait de l'autodessiccation due aux processus d'hydratation. Ce phénomène dépend notamment de la formulation (composition chimique du ciment, rapport eau sur ciment, granulats, ...). Dans le cas des formulations testées avec 3 % de NaCl par unité de masse de ciment, à l'âge de 7 jours et à la température $T = 21^\circ\text{C}$, la valeur de l'humidité relative interne est de 87 % pour la pâte de ciment et 92 % pour le béton (fig. 4). Les formulations sans NaCl sont

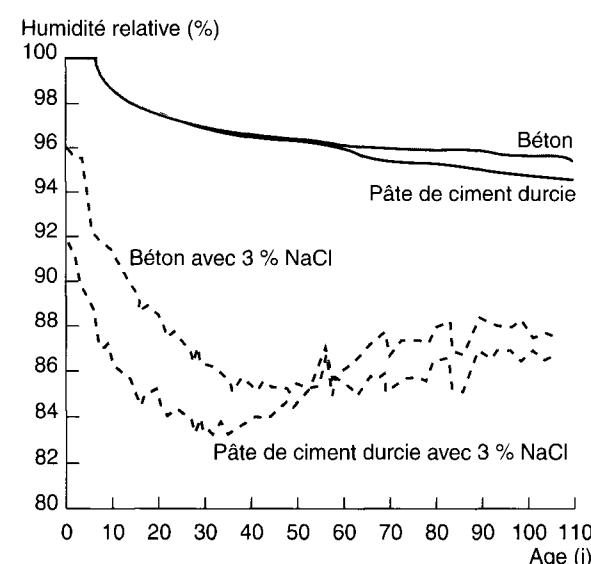


Fig. 4 - Évolution de l'humidité relative interne en fonction de l'âge des matériaux contenant initialement 0 ou 3 % de NaCl.

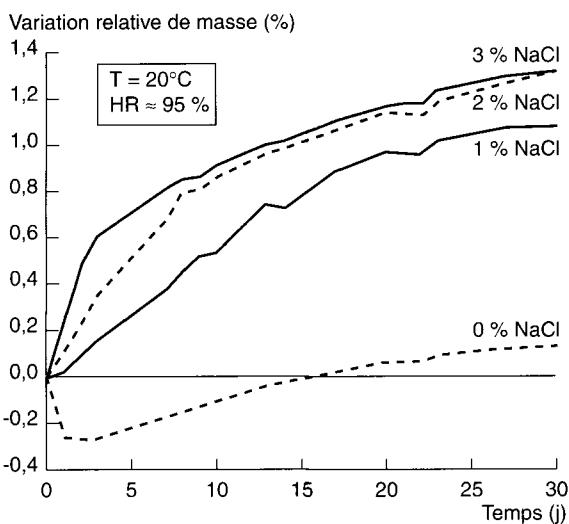


Fig. 5 - Évolution de la masse des éprouvettes de pâte de ciment, à différentes teneurs initiales en chlorure.

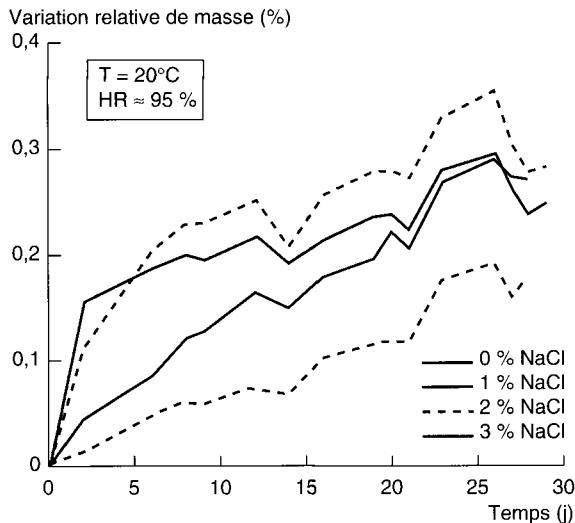


Fig. 6 - Évolution de la masse des éprouvettes de béton, à différentes teneurs initiales en chlorure.

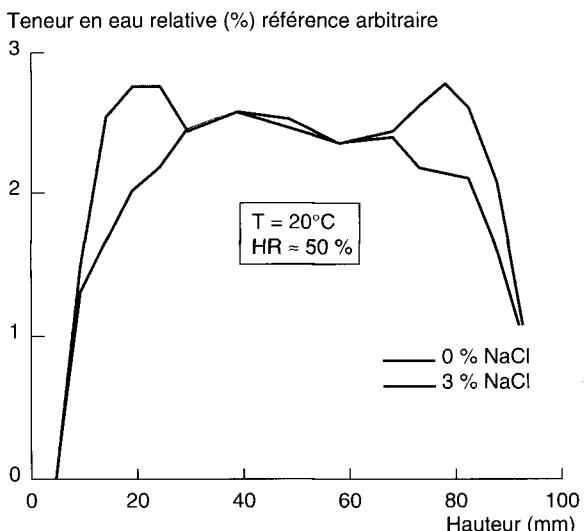


Fig. 7 - Répartition de la teneur en eau dans les éprouvettes de pâte de ciment durcie contenant initialement 0 ou 3 % de NaCl (par unité de masse de ciment) après un séchage de 15 jours à $T = 20^\circ\text{C}$ et à $\text{HR} \approx 50\%$.

encore à une humidité relative de 100 % à cette échéance et n'atteindront par autodessiccation qu'au bout de deux ans les valeurs précédemment citées [2]. Cette mesure est réalisée en enfermant les éprouvettes immédiatement après le gâchage dans une cellule équipée d'un capteur d'humidité préalablement étalonné, dans tout le domaine d'humidité relative avec des solutions salines saturées.

La présence de chlorure de sodium affecte non seulement l'humidité relative interne d'équilibre à un âge donné, mais aussi le transport d'humidité dans le matériau. Cet effet peut être mis en évidence en soumettant le matériau à une humidité relative ambiante donnée. Des éprouvettes ($\varnothing 11 \times 22 \text{ cm}$) de pâte de ciment et de béton sont soumises à une humidité relative proche de 95 % et à $T = 20^\circ\text{C}$ immédiatement après le démolage. L'évolution de la masse des éprouvettes contenant différentes teneurs en NaCl est illustrée en fonction du temps, sur la figure 5 pour la pâte de ciment, et sur la figure 6 pour le béton.

Ces figures montrent que, pour cette valeur élevée de l'humidité relative et comme conséquence de l'état initial des éprouvettes, ces dernières absorbent globalement de l'eau, l'augmentation de masse étant fonction de la teneur en NaCl. Plus la teneur initiale en NaCl est élevée, plus le matériau est hygroscopique.

Il est également intéressant d'étudier le cas où les éprouvettes sont soumises à une humidité relative ambiante inférieure à leur humidité relative interne. L'effet de la présence de sels sur les processus de séchage peut ainsi être montré. Des éprouvettes ($\varnothing 11 \times 10 \text{ cm}$) de pâte de ciment contenant 0 ou 3 % de NaCl par unité de masse de ciment, sont sciées à partir de cylindres conservés 21 jours en conditions humides. Les éprouvettes sont enveloppées dans deux feuilles d'aluminium adhésif, à l'exception des deux faces planes, afin de réaliser des expériences de séchage monodimensionnel. Les éprouvettes sont alors soumises à $T = 20^\circ\text{C}$ et à une humidité relative voisine de 50 %. Des mesures par gammadensimétrie sont réalisées sur les éprouvettes au temps initial et après un séchage de 15 jours. La distribution de la teneur en eau obtenue dans les éprouvettes après cette période de séchage est présentée dans la figure 7 en fonction de la hauteur de l'éprouvette. L'origine des ordonnées étant choisie arbitrairement sur cette figure, seule est valable la comparaison entre éprouvettes, avec ou sans NaCl, testées dans des conditions rigoureusement identiques.

Malgré le manque de données quantitatives, les résultats semblent montrer que le processus de séchage est influencé par la présence de NaCl.

Dans la zone située entre 1 et 3 cm des faces séchantes, la teneur en eau de la formulation contenant 3 % de NaCl est plus élevée que celle sans NaCl. Cette zone, ayant probablement une haute concentration en chlorures à cette échéance, est plus hygroscopique. Étant donné que, dans les autres zones, la distribution de la teneur en eau est très semblable dans les deux cas (avec ou sans NaCl), cette zone apparaît être, à cette échéance, la zone d'interaction entre transport d'humidité et de chlorures. Dans cette zone, deux processus de diffusion, en sens opposés, entrent en compétition. La diffusion de vapeur d'eau implique un flux d'humidité depuis le cœur humide vers les surfaces exposées à une humidité relative de 50 % et induit par conséquent une diminution de la teneur en eau. L'augmentation de la concentration en chlorures, fonction de la diminution de la teneur en eau, induit quant à elle un flux d'ions chlorures des surfaces vers le cœur.

Étude de la distribution des tailles de pores

La pâte de ciment durcie et le béton ont également fait l'objet d'investigations par porosimétrie au mercure (MIP). Les formulations contenait initialement 0 ou 3 % de NaCl par unité de masse de ciment. Les échantillons testés sont prélevés sur des cylindres ($\varnothing 11 \times 22$ cm) de matériaux conservés 3 mois en conditions humides. Ceux-ci sont préalablement séchés sous vide à $T = 45^\circ\text{C}$ (au-dessus de gel de silice) pendant dix jours.

Les calculs sont faits en prenant un angle de contact de $141,3^\circ$ entre le matériau et le mercure. Les volumes poreux totaux (en %) obtenus sur chaque formulation sont reportés dans le tableau III.

TABLEAU III
Porosité totale des matériaux durcis,
mesurée par intrusion de mercure

Matériau	Porosité totale (%)
Pâte de ciment durcie	16,6
Pâte de ciment durcie avec 3 % NaCl	14,9
Béton	9,8
Béton avec 3 % NaCl	8,4

Pour les pâtes de ciment durcies et les bétons, les formulations avec NaCl présentent une porosité légèrement plus faible. Les volumes de pores cumulés (en $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), mesurés par MIP, sont donnés en fonction du rayon de pore en figure 8, et les distributions des tailles de pores des matériaux en figure 9.

Fig. 8 - Volume poreux d'une pâte de ciment durcie et d'un béton durci, avec et sans chlorure de sodium, mesuré par intrusion de mercure

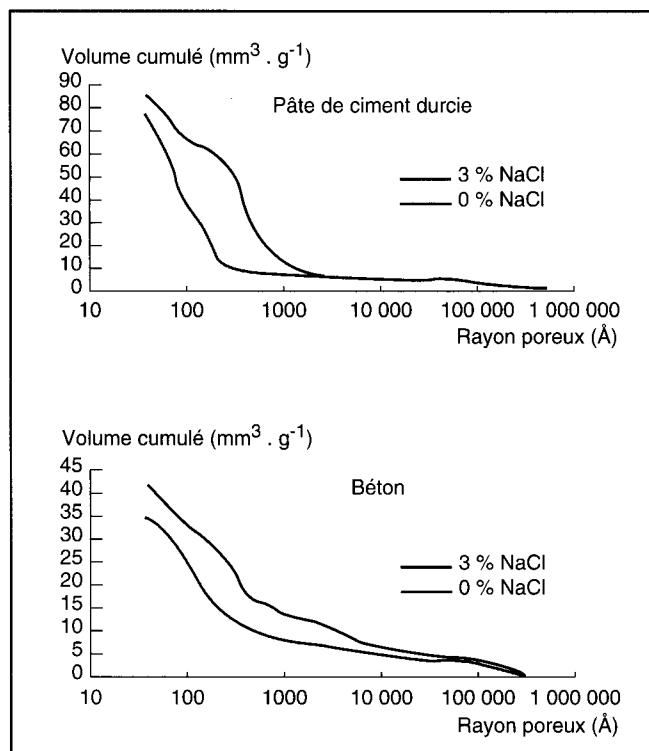
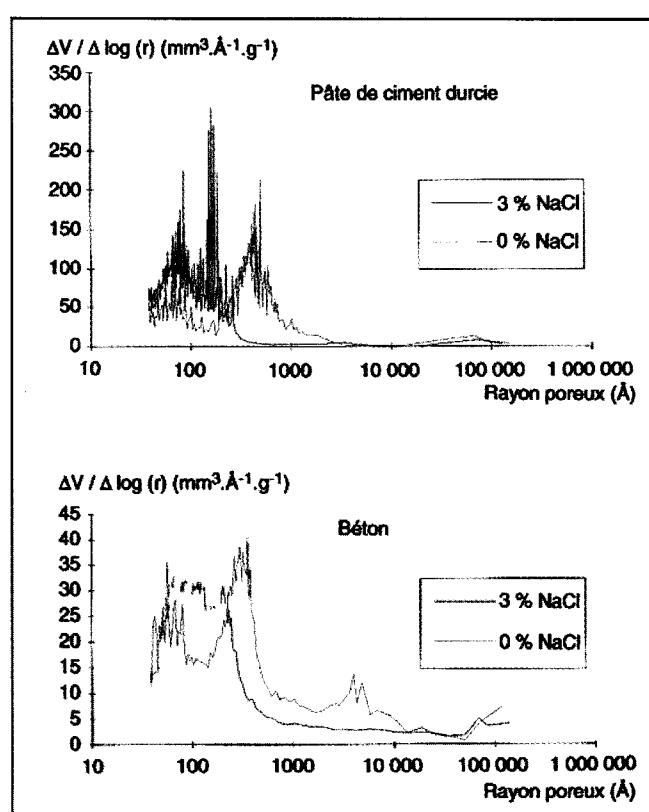


Fig. 9 - Distribution de la taille des pores des mêmes matériaux, avec et sans chlorure de sodium, mesurée par intrusion de mercure



La présence de NaCl semble avoir modifié la structure poreuse des matériaux. La figure 8 montre, pour la distribution poreuse, un décalage des rayons de pores principaux vers des rayons plus petits. Cet effet a déjà été relevé dans la littérature. Il peut être attribué à une modification de la microstructure, due à la présence de chlorures « liés » dans des composés tels le monochloroaluminate [10] ou les C-S-H. Les C-S-H auraient dans ce cas une morphologie dense plutôt qu'une morphologie fibreuse [10], [11]. Cela peut également être lié au séchage préalable des échantillons. En effet, lorsqu'un matériau humide, contenant des chlorures « libres » ou d'autres ions dans sa solution interstitielle, est séché, seule l'eau pure s'évapore, les chlorures restant dans le matériau. Ce processus peut entraîner une adsorption des chlorures ou une cristallisation de composés chlorurés (microcristaux de chlorure de sodium ou de calcium) sur les parois des pores. Pour autant que ces mécanismes soient valables, seules des données qualitatives sont disponibles à ce jour.

Conclusions et perspectives

L'étude expérimentale présentée dans cet article illustre l'influence de la présence de chlorure de sodium sur l'humidité relative interne, sur la structure poreuse et sur le processus de séchage du béton jeune. À partir d'un essai de pénétration des chlorures, une procédure d'analyse est présentée pour la détermination des profils de chlorures totaux et « libres », et pour le calcul des coefficients de diffusion. Il est néanmoins

difficile, avec cette méthode, de séparer les différents types de chlorures « liés ».

Aujourd'hui, les recherches sur la durabilité du béton doivent avoir pour objectifs la compréhension, la description et la modélisation, à des fins prédictives, des effets combinés des processus de transport liés à l'humidité, à la carbonatation, et aux chlorures. Chacune de ces étapes est nécessaire non seulement pour estimer de façon plus rigoureuse la durée de vie d'un ouvrage donné, mais aussi pour améliorer les méthodes de formulation des bétons. Un tout premier pas dans cette direction consiste à mettre en œuvre une large panoplie d'essais pour déterminer qualitativement et quantitativement l'influence de chaque paramètre considéré séparément. Après l'interprétation de ces premiers essais, la seconde étape consiste à développer de nouvelles expérimentations mettant en jeu des phénomènes plus complexes sur des matériaux d'âges variés. Ainsi, la détermination des isothermes de sorption de vapeur d'eau sur des formulations contenant des chlorures, et éventuellement sur des matériaux carbonatés, apparaît comme un point de départ pour l'étude à l'équilibre des effets combinés entre l'humidité, la carbonatation et les chlorures. Les interactions entre la pénétration des chlorures et le processus de séchage pourront alors être quantifiées, par exemple à partir d'un essai de pénétration des chlorures similaire à celui décrit dans cet article, mais où les éprouvettes seront soumises à une humidité relative ambiante contrôlée, et où les profils de teneur en chlorures et de teneur en eau seront déterminés et les coefficients de diffusion, calculés.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] SERGI G., YU S.W., PAGE C.L. (1992), Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment, *Magazine of Concrete Research*, **44**(158), pp. 63-69.
- [2] BAROGHEL-BOUNY V. (1994), *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons - Méthodes, analyse, interprétations*, Édité par le Laboratoire central des Ponts et Chaussées, Paris, 468 pages.
- [3] ARLIGUIE G., CHAUSSADENT T. (1995), *Mode opératoire pour l'extraction et le dosage des chlorures libres et totaux dans le béton*, Communication interne au groupe de travail AFREM.
- [4] ARLIGUIE G. (1994), Communication privée.
- [5] TANG L., NILSSON L.O. (1995), *Evaluation and interpretation of chloride distributions in concrete*, Proceedings of the Nordic Seminar in Lund 'Corrosion of reinforcement, field and laboratory studies for modelling and service life', Report TVBM-3064, Kyösti Tuutti Editor, pp. 31-41.
- [6] CRANK J. (1975), *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Clarendon, Oxford.
- [7] ROY S.K., CHYE L.K., NORTHWOOD O. (1993), Chloride ingress in concrete as measured by field exposure tests in the atmospheric, tidal and submerged zones of a tropical marine environment, *Cement and Concrete Research*, **23**(6), pp. 1289-1306.

- [8] HALAMICKOVA P., DETWILER R.J., BENTZ D.P., GARBOCZI J. (1995), Water permeability and chloride ion diffusion in portland cement mortars : relationship to sand content and critical pore diameter, *Cement and Concrete Research*, **25**(4), pp. 790-802.
- [9] PAGE C.L., SHORT N.R., EL TARRAS A. (1981), Diffusion of chloride ions in hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, **11**(3), pp. 395-406.
- [10] MIDGLEY H.G., ILLSTON J.M. (1984), The penetration of chlorides into hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research*, **14**(4), pp. 546-558.
- [11] SURYAVANSHI A.K., SCANTLEBURY J.D., LYON S.B. (1995), Pore size distribution of OPC and SRPC mortars in presence of chlorides, *Cement and Concrete Research*, **25**(5), pp. 980-988.

ABSTRACT

Combined transfers of water and chloride ions: physical analyses and experiments on fresh concrete

V. BAROGHEL-BOUNY - T. CHAUSSADENT - A. RAHARINAIVO

The authors present various experimental results illustrating the "trapping" of chlorides and water-chloride interactions in a cement paste and a fresh concrete.

The profiles of free and total chlorides, together with the effective coefficients of diffusion, are determined from tests of chloride penetration in impervious samples.

The influence of the salts on the hydrous properties of the material is studied in samples initially containing 3% of NaCl per unit mass of cement, monitoring the change in their internal relative humidity. Furthermore, the profiles of the water content of samples subjected to controlled relative humidities reveal the influence of the chlorides on the drying process.

The effect of the chlorides on the distribution of pore sizes, measured by the intrusion of mercury, is also revealed. With samples initially containing chlorides, there is a shift of the principal porous mode towards small radii.