
Modélisation multi-espèces du transport des ions chlorures dans les matériaux cimentaires insaturés.

Hassan Sleiman — Ouali Amiri — Abdelkarim Aït-Mokhtar

LEPTAB - Université de La Rochelle
Pôle Sciences et Technologies
Avenue Michel crépeau
17042 La Rochelle
oamiri@univ-lr.fr

RÉSUMÉ. Pour prédire le profil de concentration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires insaturés soumis à un environnement salin, un modèle théorique est proposé. Ce modèle tient compte de la diffusion, de la convection, du couplage électrostatique entre les ions présents dans la solution interstitielle et des interactions chimiques à travers des isothermes linéaires et non linéaires. Les équations de transfert obtenues sont numériquement résolues par la méthode des différences finies. Les simulations réalisées, démontrent l'effet significatif de la convection de la solution porale, du couplage inter ionique, du temps d'exposition et du degré de saturation sur le profil de concentration des chlorures dans le matériau poreux.

ABSTRACT. To predict the profile of concentration of chlorides ions in unsaturated cementitious materials submitted to a saline environment, a theoretical model is proposed. This model takes into account of the diffusion, the convection, the electrostatic coupling between the ions present in the interstitial solution and of the chemical interactions through linear and nonlinear isotherms. This model is solved numerically by the finite difference method. The numerical simulations carried out, show the significant effect of the convection of the interstitial solution, the coupling inter ionic, the exposure time and the degree of saturation on the concentration of chlorides in the porous material.

MOTS-CLÉS: matériau poreux insaturé, ions chlorures, humidité, diffusion, convection.

KEYWORDS: unsaturated porous material, chlorides ions, humidity, diffusion, convection.

1. Introduction

La durabilité des ouvrages en béton armé dépend de la pénétration des agents agressifs provenant du milieu extérieur à travers la porosité ou les fissures. Parmi ces agents, figurent les ions chlorures présents dans les embruns marins ou dans les sels de déverglaçage. Lorsque la concentration des ions chlorures au voisinage des armatures atteint une valeur critique, leur corrosion se déclenche.

Le transport des ions chlorures dans la solution interstitielle des matériaux cimentaires dépend de l'état de saturation des ces matériaux. Dans le cas saturés, la diffusion est le phénomène principal de transport. La diffusion est due à la différence entre l'extérieur (eau du mer) et l'intérieur (solution interstitielle des matériaux poreux) (Tang, 1999). Dans le cas non saturé : deux mécanismes gouvernent le transport : la diffusion et l'absorption due aux phénomènes capillaires entre les deux phases liquide et gazeuse (Daian and Majdoudj, 2000).

Dans la littérature, Les plupart des études portent sur les matériaux saturés. Le cas des matériaux non saturés et en revanche très peu abordé. Le couplage entre humidité et diffusion du sel est le point commun des travaux qui abordent le cas non saturé. Dans les travaux de Francy et Perez (Francy, 1998; Perez, 1999) les deux phénomènes de diffusion et de convection sont prises en compte dans les modèles de transport. Dans d'autres travaux, l'influence des autres ions présents dans la solution interstitielle, sur le transport des chlorures est également étudié (Samson et al., 2005 ; Wang et al., 2005). Les coefficients de diffusion des ces différents ions sont considérés constants dans le travail de Wang.

La détermination du coefficient de diffusion est importante dans la modélisation. Des méthodes directes consistent à soumettre des éprouvettes de béton aux PVC brûlé, sous différents degrés de saturation. La décomposition du PVC dans une chambre chauffé par une plaque chauffante, libère du HCl (Climent et al., 2002). D'autres méthodes indirectes consistent à déterminer le coefficient dans le cas saturés par des essais de diffusion classique. Le coefficient est ensuite corrigé par des facteurs qui prennent en compte le degré de saturation du matériau (Francy, 1998). Ce coefficient est ainsi relié au degré de saturation. La détermination de la distribution de l'humidité dans le matériau est la deuxième étape importante. Le coefficient de diffusion de l'humidité est déterminé expérimentalement (Hall and William, 2002) ou par des formules empiriques dans lesquelles la température et l'humidité relative sont pris en compte (Perez, 1999).

Dans notre méthodologie de couplage des transferts d'humidité et des chlorures, on tiendra compte des phénomènes de diffusion et de convection, de la réactivité des matériaux cimentaires avec les chlorures, de la présence d'autres ions (Potassium, Calcium, Hydroxyde) dans la solution interstitielle, et la variabilité des coefficients

de diffusion. La prise en compte de l'ensemble de ces phénomènes constitue l'originalité de notre démarche.

2. Modèle théorique

Comme hypothèse de travail, nous supposons que le matériau poreux est constitué de trois phases : une phase solide composée d'une matrice cimentaire, d'une phase gazeuse constituée par l'air et de la vapeur d'eau, et d'une phase liquide chargée d'ions (Cl^- , Na^+ , K^+ , OH^-). Cette dernière phase doit être connectée (continue) pour que le transport à travers le matériau soit possible.

La première étape du travail consiste à écrire les équations de conservation de masse des différentes composantes des trois phases à l'échelle microscopique (échelle d'un pore). La méthode d'homogénéisation est la plus utilisée pour le passage de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique (Coussy, 1995). Cette technique est basée sur la considération d'un volume élémentaire représentative (V.E.R.).

Dans les conditions isothermes, l'équation globale macroscopique du transfert ionique dans les matériaux non saturés est la suivante (Samson, 2005) :

$$\frac{\partial(\theta_l C_{if})}{\partial t} + \frac{\partial(\theta_s C_{ib})}{\partial t} = \nabla(D_{ei} \cdot \nabla C_{if}) + \nabla(D_{ei} \cdot \frac{z_i F}{RT} C_{if} \cdot \nabla \Psi) - \nabla(C_{if} \cdot \mathbf{U}_l) \quad [1]$$

C_{if} = la concentration ionique libre de l'espèce i.

C_{ib} = la concentration ionique liée de l'espèce i.

Ψ = potentiel électrique local.

$\mathbf{U}_l$ = vitesse de convection de la solution.

θ_l, θ_s = respectivement, la teneur volumique de la phase liquide et solide.

D_{ei} = coefficient de diffusion de l'ion i.

F, R et T sont respectivement la constante de Faraday, constante des gaz parfaits, et la température absolue.

Pour compléter le modèle, il est nécessaire de déterminer les isothermes d'interaction, le champ électrique locale, la vitesse de convection.

Les réactions chimiques sont supposées instantanées, alors il est possible, à l'équilibre, d'exprimer la concentration des ions liés en fonction de la concentration

des ions libres, indépendamment de temps, par des isothermes linéaires ou non linéaires. L'isotherme que nous utiliserons pour les ions chlorures, est du type Langmuir (Perez, 1999).

Partant de l'hypothèse de l'électroneutralité, le champ électrique local peut être déterminé à partir de l'équation liant le courant électrique aux flux ioniques. Pour un courant électrique nul (diffusion naturelle), l'équation du champ électrique est :

$$\frac{F}{RT} \nabla \Psi = - \frac{\sum_i z_i \cdot D_{ei} \cdot \nabla C_{if}}{\sum_i z_i^2 \cdot D_{ei} \cdot C_{if}} + \frac{\sum_i z_i \cdot C_{if} \cdot \mathbf{U}_i}{\sum_i z_i^2 \cdot D_{ei} \cdot C_{if}} \quad [2]$$

Le mouvement d'eau, dans les matériaux poreux non saturés, est dû principalement aux phénomènes capillaires. Dans l'hypothèse d'une solution idéale, Le mouvement d'eau peut être exprimé par l'équation suivante (Hall and William, 2002):

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} + \nabla (D_\theta \nabla \theta_1) = 0 \quad [3]$$

3. Modèle numérique

En résumé, le transfert des espèces ioniques dans les matériaux poreux est traduit par les équations [1], [2] et [3]. Ce système d'équations est résolu numériquement par la méthode de différence finie suivant un schéma semi-implicite.

Pour simuler le profil de concentration dans le cas d'un transfert monodimensionnel, nous considérons un échantillon du matériau cimentaire de d'épaisseur $L = 5$ cm et d'une porosité de 11% et de rapport $E/C = 0.3$. Le degré de saturation initial du matériau est de 80 %. L'échantillon est exposé par une de ses deux faces à une solution d'eau saline. L'autre face est imperméable aux chlorures.

Dans les conditions isothermes, le coefficient de diffusion d'humidité est (Perez, 1999) :

$$D_h = D_{h,ref} * \left(0.05 + \frac{0.95}{1 + \left(\frac{1-h}{1-h_c} \right)^n} \right) \quad [4]$$

$D_{h,ref}$ = le coefficient de diffusion dans les conditions de référence de température et de cure. $n = 6$, $h_c = 0.75$, sont des constantes qui dépendent des caractéristiques du béton.

Pour les coefficients de diffusion des ions présents dans la solution interstitielle:

$$D_{ei} = D_{i,ref} * \left(1 + \left(\frac{1-h}{1-h_c} \right)^4 \right)^{-1} \quad [5]$$

Pour les coefficients de référence, nous avons utilisé les coefficients définis par Wang (Wang et al, 2004) pour les matériaux cimentaires.

4. Résultats et analyses

En se basant sur les données présentées dans le paragraphe précédent, plusieurs simulations du profil de concentration des ions chlorures ont été effectuées.

Le coefficient de diffusion d'humidité a une influence importante sur le profil de concentration des chlorures. La variation du coefficient de diffusion de référence de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ à $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, induit un doublement de la concentration des chlorures les dans les cinq premiers millimètres de l'échantillon (Figure 1). En se basant sur la figure 2, La variation du coefficient de diffusion des chlorures a une influence encore plus importante sur le profil des chlorures.

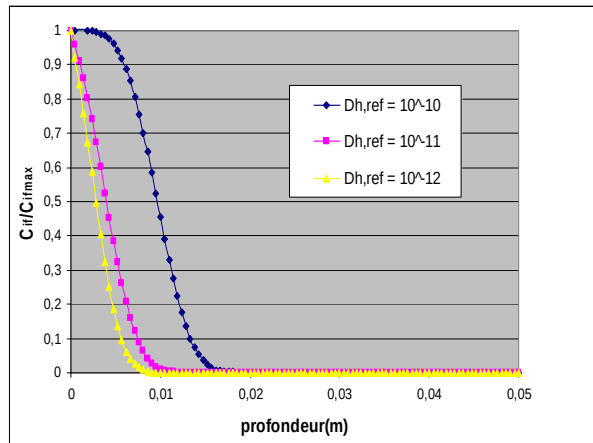


Figure 1. Influence du coefficient de diffusion de l'humidité sur le profil de concentration en chlorures (3 mois d'exposition).

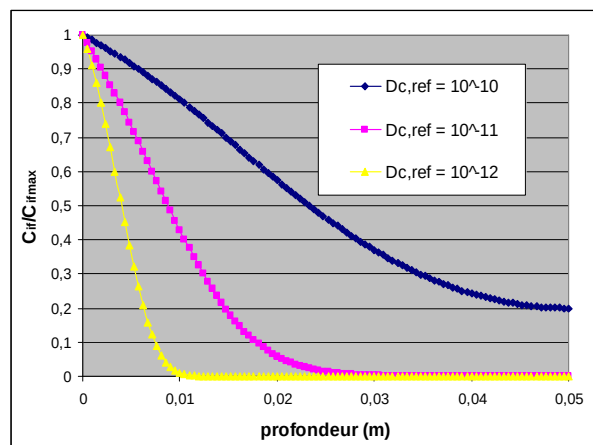


Figure 2. Influence du coefficient de diffusion des chlorures (3mois d'exposition).

L'état de saturation initiale du matériau a également une influence sur le profil de chlorure. D'après la figure 3, on peut remarquer la différence entre les deux cas d'un matériau non saturé ($S_0=66\%$ et $S_0=80\%$) où les deux phénomènes de diffusion et de convection coexistent, et le cas du matériau saturé ($S_0=100\%$) où la solution interstitielle est immobile. Ceci traduit l'effet accélérateur de la convection qui doit

être pris en compte dans les modèles de transfert d'ions chlorures dans les matériaux cimentaires.

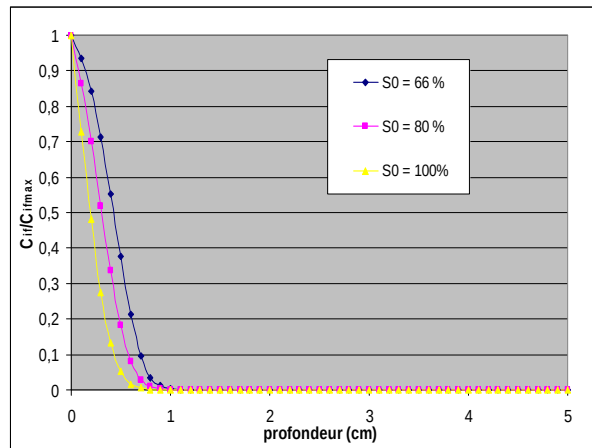


Figure 3. Influence du degré de saturation initiale (3 mois d'exposition).

La figure 4 montre l'influence des interactions électrostatiques qui existent entre les différents ions de la solution interstitielle. Dans une démarche multi-espèces les ions dont le coefficient de diffusion est le plus grand (les chlorures dans notre cas) sont freinés par les autres ions qui ont des coefficients de diffusion plus faibles.

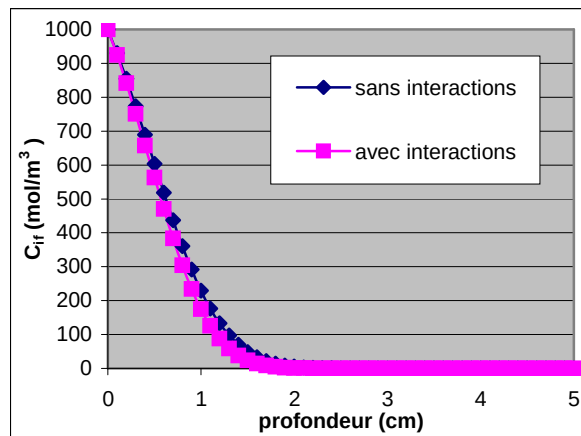


Figure 4. Influence des interactions électrostatiques (6 mois d'exposition).

5. Conclusions

Dans ce travail, un modèle de transfert de chlorures dans les matériaux poreux insaturé est proposé. Des simulations de profils de concentration des chlorures ont été réalisées. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- La concentration en ions chlorures est inversement proportionnelle au degré de saturation du matériau. D'où l'importance de considérer le transfert convectif.
- La forte influence du coefficient de diffusion des chlorures, en effet une moindre variation de ce coefficient engendre des changements importants de la concentration des chlorures.
- La prise en compte de la présence des autres ions dans la solution interstitielle, induit une diminution de la concentration des ions chlorures.

6. Bibliographie

- Climent M., de Vra G., Lopez J., Visqueira E., Andrade C. (2002) A test method for measuring chloride diffusion coefficients through nonsaturated concrete: Part I. The instantaneous plane source diffusion case, *Cement and Concrete Research*, 32 (7), 1113-1123.
- Coussy O., *Mécanique des milieux poreux*, Editions Technip, 1991.
- Daian J.F., Majdoudj N. (2000) Transferts couplés des chlorures et de l'humidité - bases théoriques et constatations expérimentales, *Seminar transferts 2000*, Paris,
- Francy O. (1998) Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans les mortiers partiellement saturés en eau, PhD Thesis, INSA-UPS Toulouse.
- Friedmann H., Amiri O., Aït-Mokhtar A., Dumargue P., (2004) A direct method for determining chloride diffusion coefficient by using migration test, *Cement and Concrete Research*, 34 (11): 1967-1973.
- Hall C., William D.H. (2002) *Water transport in brick, stone and concrete*, Spon Press New York.
- Perez B. (1999) Service life modeling of R.C. Highway structures exposed to chlorides, PhD Thesis, University of Toronto.
- Samson E., Marchand J., Synder K.A., Beaudoin J.J. (2005) Modelling ion and fluid transport in unsaturated cement systems in isothermal conditions, *Cement and Concrete Research*, 35 (1), 141-153.
- Tang L. (1999) Concentration dependence of diffusion and migration of chloride ions: Part 1. Theoretical considerations, *Cement and Concrete Research*, 29 (9), 1463-1468.
- Wang Yu, Li Long-yuan, Page C.L. (2005) Modelling of chloride ingress into concrete from a saline environment, *Building and Environment*, 40 (12), 1573-1582.