

MODELE DU LERM DE TRANSPORT DES IONS

Application de la pénétration des chlorures et des sulfates dans le béton

N. Rafaï, O. Houdusse

Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur les Matériaux, Arles

Résumé

La durabilité des bétons est un paramètre essentiel de la conception des ouvrages. En raison de l'exigence de 'durées de vie' de plus en plus longues, l'évolution au cours du temps de la composition chimique du béton doit être prise en considération. L'un des objectifs actuels des recherches sur la durabilité des bétons est donc de connaître, dans un béton en contact avec un milieu donné, l'évolution des profils de concentration des différents ions présents dans la solution interstitielle et dans la phase solide. Un modèle prédictif, élaboré au LERM et dédié au transport des ions dans les matériaux à base de liant hydraulique, permettant une meilleure appréciation de l'évolution du matériau en fonction du temps et du milieu environnant est proposé. Deux exemples sont traités, le premier évoque le transport des ions chlorures et le second les ions sulfates.

Mots-clés

Modèle - Transferts - Indicateurs de durabilité – chlorures - sulfates

1. INTRODUCTION

Le béton, matériau hétérogène et évolutif, mis en contact avec le milieu extérieur, peut présenter des gradients chimiques au cours du temps. La frange superficielle (carbonatée et/ou lixiviée) présenterait des caractéristiques chimiques très différentes de celles à cœur du matériau. Par conséquent, il est important de connaître l'évolution **dans le temps** et dans **l'espace** des profils de concentration des ions majoritaires dans la matrice afin d'évaluer la durabilité.

Le transport des ions dans le béton, notamment les agents agressifs, se traduit souvent par un changement des propriétés physico-chimiques de ce dernier. C'est dans cette optique qu'est présentée ici la modélisation de l'équation de transport à l'aide de la méthode des éléments finis. Le modèle proposé permet notamment de prendre en compte :

- l'influence des ions majoritaires présents dans le béton : Cl^- , OH^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} ... ,
- les différentes interactions : ion-ion et ion-matrice essentiellement,
- l'évolution dans le temps et dans l'espace des propriétés de transfert et des propriétés physico-chimiques,
- l'évolution des conditions aux limites (fissuration, milieu environnant ...).

Ces paramètres sont d'une grande importance dans la prédiction de la diffusion des ions. La fixation d'une partie de ces ions par la matrice se traduit en effet par un ralentissement notable de leur pénétration dans le béton.

Le présent article décrit sommairement le modèle utilisé ainsi que la démarche suivie pour obtenir une prédiction des profils de concentration des différents ions présents dans le matériau.

2. PRESENTATION DU MODELE

2.1 Modèle Mathématique

Le modèle mathématique doit décrire le plus précisément possible les phénomènes physico-chimiques qui gouvernent le transports des ions dans le matériau. Il est relativement difficile d'évaluer les interactions des différents ions dans une solution. Cependant, différentes équations théoriques et empiriques proposées en chimie et en électrochimie permettent un calcul relativement simple, et une bonne évaluation des propriétés des solutions ioniques. Ces équations peuvent par la suite être validées en laboratoire.

Le modèle décrit l'équation de transport d'une espèce donnée. Chaque fonction présentée dépend de plusieurs paramètres. Rappelons que le déplacement des ions peut être défini par l'équation aux dérivées partielles décrivant la conservation de la masse au cours du temps [1, 2, 3]. Les équations suivantes décrivent le transport des ions à travers un milieu isotrope suivant des mécanismes de diffusion ou de convection (thermique, adsorption, migration sous champ électrique, gradient de pression, etc.) :

$$J_i = D(C) \frac{\partial C_i}{\partial x} + V(C) C_i$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial J}{\partial x} + F$$

(1)

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial C_i}{\partial t}} - \boxed{\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)} - \boxed{\frac{\partial (V \cdot C_i)}{\partial x}} = \boxed{F(C)}$$

A B C D

où :

- C_i est la concentration de l'ion considéré,
- V , la vitesse résultante de l'ion considéré en m/s (vitesse d'absorption, vitesse sous l'action d'un champ électrique, gradient de pression). Cette fonction peut être composée de sous-fonctions,
- D , coefficient de diffusion apparent de l'ion considéré en m^2/s . Cette fonction peut elle aussi être composée de sous-fonctions,
- F , une fonction décrivant l'échange de matière avec le milieu. Elle peut varier dans le temps et l'espace,
- J_i , le flux de l'ion considéré.

Le flux d'ions au cours du temps est donc égal à la somme des flux de diffusion et de convection. Dans l'équation, le terme A correspond au terme temporel, le terme B (dérivée seconde) au terme de diffusion, le terme C (dérivée première) au terme de convection et le terme D au terme d'interaction avec la matrice.

2.2 Modèle éléments finis

Le modèle par éléments finis correspond à la discrétisation dans l'espace du modèle mathématique. Il peut être représenté par le système matriciel suivant :

$$[M]\{\dot{C}_n\} + [K]\{C_n\} = \{F\} \quad (2)$$

où :

- les matrices [M] et [K] résultent de l'assemblage des matrices élémentaires [m] et [k] relatives à chaque élément. Ce sont des matrices n x n, où n correspond au nombre d'éléments. Ces matrices permettent de tenir compte de la vitesse relative des différents ions,
- le terme $\{\dot{C}_n\}$ correspond à la dérivée par rapport au temps des concentrations de l'ion considéré en fonction du temps et de l'espace,
- le vecteur {F} résulte de l'assemblage des vecteurs élémentaires [f] de n composantes chacun. Ce terme permet de tenir compte des interactions avec la matrice cimentaire. Ces interactions correspondent aux phénomènes d'interaction physique, et aux phénomènes de dissolution et de précipitation.

3. EXEMPLE D'APPLICATION – CORROSION DES ARMATURES

L'exemple correspond à un diagnostic des appontements d'un Port construit début des années 1970. Le béton de ces appontements présente des fissures, des épaufrures et des signes de corrosion, principalement au droit des armatures. L'objet de l'expertise était d'évaluer la durabilité de l'ouvrage à long terme (20 ans) afin de valider une solution de réparation de l'ouvrage.

En plus, des auscultations par radar et des mesures de potentiel d'électrodes, plusieurs paramètres (tableau 1) ont été déterminés au laboratoire (actuellement, à l'âge de 30 ans environ) sur une zone altérée et une zone apparemment saine :

Tableau 1. Paramètres du béton déterminés au laboratoire

	Zone altérée			Zone saine		
	0 à 2	2 à 4	4 à 6	0 à 2	2 à 4	4 à 6
Profondeur de carbonatation	6 à 8 mm			3 mm		
Porosité	17 ± 1 %			15 ± 1 %		
Masse volumique	2200 ± 30 kg/m ³			2250 ± 30 kg/m ³		
Perméabilité à l'oxygène (m ²)	4,0.10 ⁻¹⁷			2,0.10 ⁻¹⁷		
Coefficient de diffusion des chlorures (m ² /s)	4,1 . 10 ⁻¹¹			3,2 . 10 ⁻¹¹		
Dosage en ciment (kg/m ³)	330 ± 30			320 ± 30		
Profondeur (en cm)	0 à 2	2 à 4	4 à 6	0 à 2	2 à 4	4 à 6
Profils en chlorures (% / masse du béton)	0,47	0,44	0,37	0,23	0,26	0,20
Profils en sulfates SO ₃ (% / masse du béton)	0,53	0,31	0,32	0,47	0,36	0,37

Les différentes simulations réalisées (figure 1) ont mis en évidence que les armatures situées dans les angles et en dalles présentent des concentrations en chlorures très élevées (zones rouges = 3,5 à 4% de Cl/ciment).

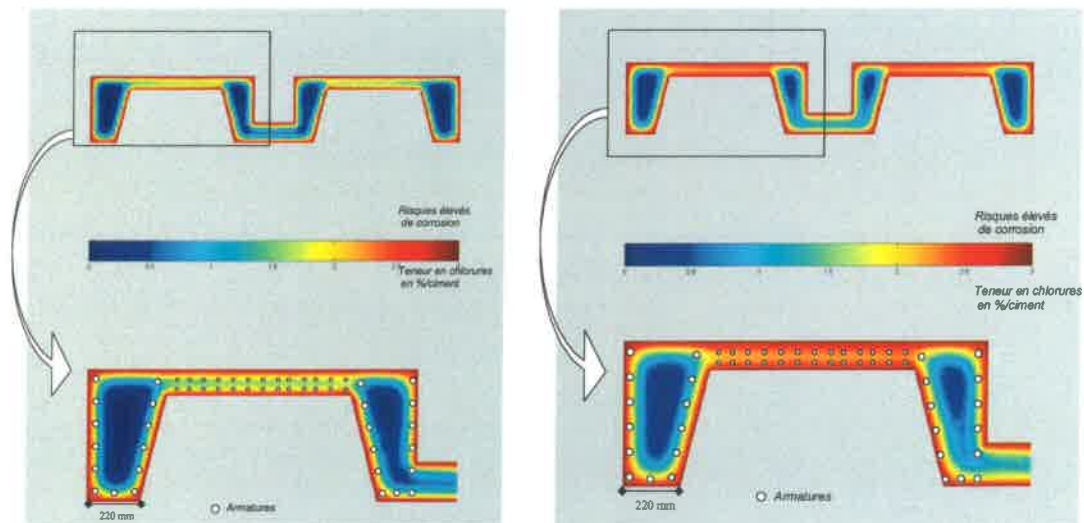


Figure 1 : Simulations de la diffusion des chlorures : actuellement (à gauche) et à long terme (à droite)

4. EXEMPLE D'APPLICATION – DIFFUSION DES SULFATES

L'exemple suivant correspond à une étude réalisée sur des prismes de mortier 2 x 2 x 16 cm, confectionnés au laboratoire, avec un rapport ciment/sable = 1/4 et $e/c = 0,6$. Ces prismes ont été immergés pendant un an dans une solution à 16 g/l de Na_2SO_4 .

L'objet de l'étude est d'établir une modélisation numérique de la diffusion des ions sulfates dans deux mortiers confectionnés à partir de ciments différents.

- ciment 1 de type CEM I 52,5 à 8,5 % de C3A ;
- ciment 2 de type CEM I 52,5 PM ES, à 2 % de C3A.

Les essais suivants ont été effectués :

- analyse élémentaire (par fluorescence X) de tranches successives depuis la surface jusqu'à cœur,
- observations microscopiques,
- mesure de l'allongement des prismes sur un an.

Les premiers résultats ont montré, comme prévisible, que l'attaque sulfatique croît avec la teneur en C3A du ciment. L'attaque se réalise selon deux mécanismes liés à la formation de deux minéraux distincts, **l'ettringite et le gypse**. En début d'altération, développement d'ettringite essentiellement dans l'auréole de transition de certains sable, accompagné de microfissuration et fragilisation de la matrice cimentaire. En surface du front ettringitique, apparition rapide d'un second front riche

en gypse, accentuant la microfissuration. Cette structure en double front ettringite-gypse progresse vers le cœur du prisme avec le temps, déstructurant le mortier de plus en plus profondément pour aboutir à la destruction complète des prismes

A partir de différentes équations données dans la littérature [4-14], les quantités maximales de **sulfates** pouvant être *liées sous forme de gypse* (gypse max) et *sous forme d'ettringite* (ettringite max) ont été estimées. Le calcul prend en compte la quantité de C3A, de C4AF, le dosage en ciment et le rapport e/c (tableau 2).

Tableau 2 : Estimation des proportions des phases hydratées des deux mortiers (% massique)

	ciment 1	ciment 2
Gypse max	6	8
Ettringite max	2	2
Portlandite max	6	6
C-S-H	10	11
Granulats	71	71

4.1 Démarche

La démarche adoptée pour les simulations est illustrée par la figure 2. Deux simulations sont proposées :

- simulations sans prise en compte des interactions avec la matrice. Elle est réalisée en considérant un coefficient de diffusion 5 fois plus faible dans les deux premiers millimètres à partir de la surface (couche de calcite faiblement perméable) que dans le reste du matériau,
- simulations avec prise en compte des interactions avec la matrice.

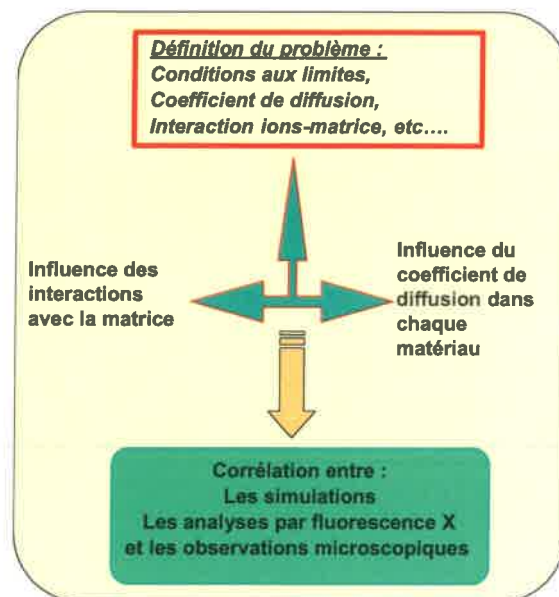


Figure 2 : Schéma de la démarche adoptée pour les simulations

Dans cet article, seule la simulation qui prend en compte les interactions chimiques est présentée.

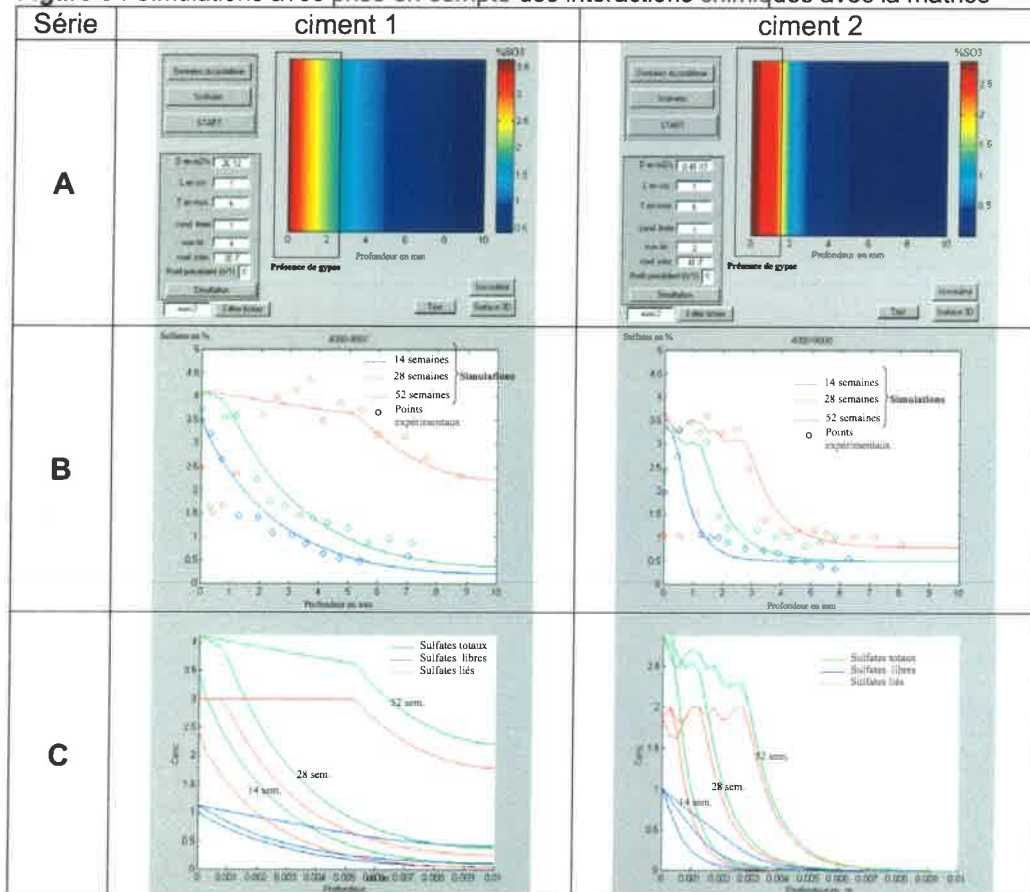
4.2 Simulations avec prise en compte des interactions chimiques

Les simulations ont été réalisées à partir des hypothèses suivantes :

- coefficient de diffusion constant dans tout l'échantillon. Il est de l'ordre de $2 \cdot 10^{-12}$ m²/s pour les mortiers confectionnés avec le ciment 1 et de $0.4 \cdot 10^{-12}$ m²/s pour les mortiers confectionnés avec le ciment 2,
- conditions aux limites : 4 % de sulfates pour les mortiers confectionnés avec le ciment 1 (1% sous forme libres + 3% sous forme liées) et 3% pour les mortiers confectionnés avec le ciment 2 (1% sous forme libres + 2% sous forme liées),
- présence de 0,5% de sulfates dans le matériau au temps $t = 0$ (t_0),
- prise en compte des interactions avec le liant (elles seraient légèrement plus fortes avec le ciment 2 qu'avec le ciment 1).

Les graphiques de la **série A** (figure 3) présentent les données du problème ainsi qu'une simulation après 6 mois d'immersion dans la solution de Na₂SO₄. Ceux de la **série B** présentent une comparaison entre les profils simulés et les profils réels, établis à partir des analyses par fluorescences X effectuées aux différentes échéances. Les graphiques de la **série C** correspondent aux différents profils obtenus par simulations numériques : profils en sulfates totaux, en sulfates libres (présents dans la solution interstitielle) et en sulfates liés à la matrice cimentaire sous forme d'ettringite, de mono-sulfoaluminate et de gypse.

Figure 3 : Simulations avec prise en compte des interactions chimiques avec la matrice



Ainsi, les résultats permettent de dégager les points suivants :

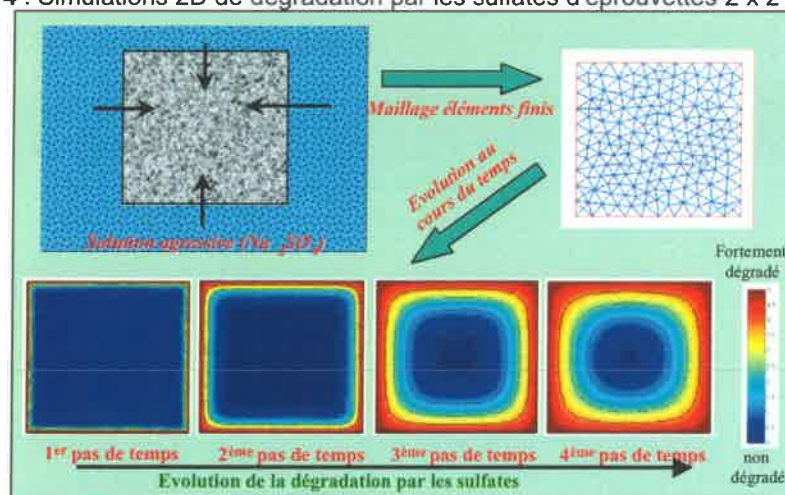
- les hypothèses choisies conduisent à des profils simulés relativement proches de ceux obtenus par analyse. Hormis le premier millimètre (vraisemblablement en relation avec une lixiviation superficielle),
- les simulations indiquent une meilleure résistance aux sulfates des mortiers confectionnés avec le ciment 2 que ceux confectionnés avec le ciment 1. Ce dernier était probablement moins compact. Les simulations tendent à traduire des interactions légèrement plus élevées avec le ciment 2 qu'avec le ciment 1.
- enfin, à partir des limites en sulfates sous forme d'ettringite et de gypse et des différents graphiques de la figure 3, il est possible de définir une concentration seuil à partir de laquelle la présence de gypse devient très probable.

Par ailleurs, les graphiques de la figure 3 permettent de corrélérer les profils en sulfates aux observations microscopiques : au delà de 2% de sulfates, il n'y a plus assez d'aluminate pour former l'ettringite et c'est le gypse qui se forme, ainsi :

- **dans les mortiers confectionnés avec le ciment 1** la présence de gypse est observée sur 1,5 mm à 14 semaines, sur 2 mm à 28 semaines et sur 10 mm à 56 semaines,
- **dans les mortiers confectionnés avec le ciment 2** la présence de gypse est observée sur 1 mm à 14 semaines, sur 1.5 mm à 28 semaines et 2 mm à 56 semaines. La profondeur de dégradation est 5 fois plus faible.

La figure 4 suivante illustre des simulations de la diffusion des sulfates en deux dimensions. Le coefficient de diffusion est considéré constant sur toute l'épaisseur ($2.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). La concentration en sulfates est présentée sous forme d'isocouleur (bleu = 0,4 % et rouge = 5 %).

Figure 4 : Simulations 2D de dégradation par les sulfates d'éprouvettes 2 x 2 x 16 cm



La forme du front est proche de celle observée expérimentalement. Les simulations mettent en évidence des dégradations par les sulfates basées sur des mécanismes de diffusion.

Par ailleurs, ces dégradations sont fonction de la nature du ciment et des teneurs en sulfates dans le milieu environnant.

5. CONCLUSIONS

La présente communication montre l'intérêt de la méthode des éléments finis pour l'évaluation des critères de durabilité dans des cas relativement complexes. Ce modèle présente l'avantage d'être assez facilement adaptable à différents cas et à différents ions. Il tient compte de l'évolution microstructurale du matériau et par conséquent de la variabilité des paramètres, en particulier les interactions ions-matrice. Par ailleurs, ce modèle a été validé au travers de différentes applications à des ouvrages d'art suivis depuis leur construction jusqu'à un âge suffisant (plus de 10 ans) pour avoir un retour d'expérience correcte.

Dans le cadre de la durabilité des bétons, le modèle offre un outil très utile dont l'utilisation est souvent associée à la prise en compte d'autres indicateurs tel que la porosité, la perméabilité, la microstructure.... Ces derniers seront intégrés dans la démarche en fonction du type d'ouvrage, de son environnement, et du cahier des charges.

10. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Dhatt G. et. Tanguy J.M, Hydraulique numérique, notes de cours de l'UV d'éléments finis en mécanique des fluides, Université de technologie de Compiègne, 101 p.
- [2] Khelifa A., Nouvelle approche en éléments finis pour la modélisation du phénomène de transport permanent et non-permanent, Mémoire de maîtrise, Département de Génie Civil, Université Laval, 127 p.
- [3] Marchand J., Gérard B. et Delagrave A., Ion transport mechanisms in cement-based materials, Materials Science of concrete, American Ceramic Society, 1995, 90 p.
- [4] Ans J., Eick H., Das system CaO - Al₂O₃ - CaSO₄ - H₂O bei 20°C, Zement - Kalk - Gips, 1953, 6, p 302.
- [5] Eitel W., Recent investigations of the system lime - alumina - calcium sulfate- water and its importance in building research problems, ACI, 1967, vol 29, p 679.
- [6] Dosch W., Zur Strassen H., Ein alkalihatiges calciumaluminatsulfathydrat, Zement-kalk-gips, 1967, n° 9, pp 392-401.
- [7] Seligmann P., Greeting N. R., Phase equilibria of cement-water, 5th ISCC, Tokyo, 1968, Vol 2, pp 179-200.
- [8] Li G., Etude du phénomène d'expansion sulfatique dans les bétons : comportement des enrobés de déchets radioactifs sulfatés, thèse de doctorat de l'ENPC, 1994, 242 pages.
- [9] Li G., Le Bescop P. et Bournazel J.P., Caractéristiques de l'ettringite dans l'expansion sulfatique : effets stérique et morphologique, Proc. of Int. RILEM Conf., eds J.P. Bournazel et Y. Malier, 1998, pp 77-97.
- [10] Mehta P.K., Morphology of calcium sulfoaluminate hydrates, Journal of American Ceramic Society, 1969, Vol 52, n°9, pp 521-522.
- [11] Mehta P.K., Wang S., 1982, *Expansion of ettringite by water adsorption*, Cement and Concrete Research, Vol 12, pp 121-122
- [12] Taylor H.F.W., 1998, *Ettringite in cement paste and concrete*, Proc. of Int. RILEM Conf., eds J.P. Bournazel et Y. Malier, pp 55-76
- [13] Kalousek G.L., Benton E.J., 1970, *Mechanism of sea water attack on cement pastes*, ACI, Vol 67, n°2, pp 187-192
- [14] Dron R., Brivot F., 1989, *Le gonflement ettringitique*, Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées, n°161, pp 25-32