
Nouvelle approche pour l'étude de la diffusion d'ions chlorures dans le béton : Prise en compte de l'effet de la double couche électrique

T. Hocine¹, O. Amiri^{1*}, A. Aït-Mokhtar¹, A. Pantet²

¹ LEPTIAB - Université de La Rochelle, Avenue Michel crépeau
17042 La Rochelle

² HYDRASA, ESIP - CNRS/Université de Poitiers, 40, avenue du Recteur Pineau 86022
Poitiers, France.

*oamiri@univ-lr.fr

RÉSUMÉ. Le phénomène de double couche électrique (DCE) est un processus physique qui se produit à l'interface parois des pores – solution interstitielle, il traduit l'adsorption ionique de type Van_der Walls qui peut affecter les ions présents dans la solution porale des bétons lors de la diffusion des chlorures, responsable de la corrosion des aciers. Le potentiel zêta est le paramètre clé traduisant l'intensité de l'effet de la DCE. L'objectif de ce papier est de quantifier expérimentalement ce potentiel dans plusieurs types de béton et de montrer ensuite son influence sur le coefficient de diffusion d'ions chlorure calculé selon une nouvelle approche. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que le potentiel zêta est globalement négatif sauf en présence de NaCl qui provoque une inversion de signe qui peut s'expliquer par une accumulation d'ions Ca^{++} dans la solution porale. Le coefficient de diffusion obtenu pour les 3 bétons testés montrent l'effet retardateur de la DCE sur le processus de diffusion d'ions chlorure.

ABSTRACT. The aim of this paper is to propose a new method for determination of chloride diffusion coefficient into concrete. This method takes into account the electrical double layer (DCE) occurring at the interface pore walls- pore solution. As the DCE phenomenon is characterized by zeta potential, thus first, we have determined experimentally this parameter for several concretes. The results show that the zeta potential is globally negative but when the NaCl is used as support solution, the zeta potential becomes positive. This sign inversion is due to accumulation of Ca^{++} in the pore solution. Finally, the values of the chloride diffusion coefficient obtained show a decelerating effect of DCE.

MOTS-CLÉS: Béton, ions chlorure, Double couche électrique, Potentiel zêta, Coefficient de diffusion.

KEYWORDS: Concrete, chloride ions, Electrical double layer, zeta potential, Diffusion coefficient.

1. Introduction

La corrosion des aciers est l'une des causes majeures de dégradation des structures en béton armé. Cette corrosion est due principalement à la diffusion des ions chlorure provenant du milieu extérieur à travers les embruns marins et les sels de déverglaçage.

La prédiction de la durée de vie des structures passe par la détermination d'un indicateur de durabilité qui est « le coefficient de diffusion d'ions chlorure ». Ce coefficient est souvent déterminé par des modèles types « Boîte noire » (Andrade, 1993), (Tang, 1992) ne prenant pas en compte les phénomènes physiques se produisant au sein des matériaux cimentaires. Parmi ces phénomènes, figure la double couche électrique (DCE) qui se déroule à l'interface entre la solution interstitielle et les parois des pores. Il traduit des interactions de type « absorption électrocapillaire » entre les ions présents dans la solution porale et la matrice cimentaire. Ce phénomène de double couche électrique est caractérisé par le potentiel zêta qui est une grandeur électrique traduisant l'intensité de l'effet de la double couche électrique.

La caractérisation de ce paramètre a fait l'objet de nombreux travaux notamment dans les milieux argileux (Dubois, 1992), (Duffrêche, 2001). Notons que dans le domaine des matériaux cimentaires les études sont rares (Nägele, 1987), (Nägele, 1989). Devant cette rareté, l'objectif de ce travail est de déterminer expérimentalement le potentiel zêta sur des bétons de compositions différentes pour ensuite étudier son influence sur le coefficient de diffusion d'ions chlorure dans ces matériaux. La méthode utilisée pour les mesures de potentiel zêta est la technique d'électrophorèse par effet Doppler.

Enfin un modèle prenant en compte l'effet de la double couche électrique (à travers le potentiel zêta) pour le calcul du coefficient de diffusion d'ions chlorure est proposé. Les résultats obtenus ont montré un effet retardateur de la DCE sur la vitesse de progression d'ions chlorures dans les bétons étudiés.

2. Etude expérimentale

2.1 Matériaux testés

3 types de bétons (en fonction du type de ciment) ont été fabriqués après être formulés par la méthode de Dreux-Gorisse. L'affaissement des bétons est fixé de 8 à 9 cm. Les bétons ont été confectionnés avec du sable de Cadeuil ainsi qu'un gravier de classe 6/10 (la composition complète est donné dans le tableau 1). Deux moules ont servi pour la fabrication des échantillons, le premier de forme prismatique (10 x 10 x 40 cm³), le deuxième de forme cylindrique (16 x 32 cm). Les éprouvettes sont destinées aux essais de flexion à 4 points et de compression, ainsi que pour l'extraction d'échantillons en vue des essais de migration et de potentiel zêta. Après 24 heures, ces échantillons ont été décoffrés

Nouvelle approche pour l'étude de la diffusion d'ions chlorures dans le béton

puis conservés pour une période de 28 jours dans une chambre humide (HR = 95%, T= 23°C). Ensuite, les essais mécaniques sur ces matériaux ont été réalisés.

Tableau 1. Composition et caractéristiques mécaniques des bétons testés.

Bétons	CEM I 52,5 N	CEM II/B-LL 32,5 R	CEM V/A (S-V) 42,5 N
Ciment (kg/m ³)	300	300	293
Gravier 6/10 (kg/m ³)	1174	1174	1146
Sable 0/8 (kg/m ³)	791	791	772
Eau (kg/m ³)	217	217	212
Résistance à la compression (MPa)	57	37	46
Résistance à la flexion (MPa)	6	4	4

2.2 Essais réalisés

2.2.1 Mesure de zétamétrie

Les mesures effectuées dans notre étude ont été accomplies par la technique micro-électrophorétique. Quand un champ électrique est appliqué au travers d'un électrolyte, les particules chargées suspendues dans l'électrolyte sont attirées vers l'électrode de charge opposée. Des forces de viscosité agissent sur les particules pour s'opposer ainsi au mouvement. Lorsque un équilibre est atteint entre ces forces opposées, les particules se déplacent à une vitesse constante, celle-ci est dépendante de :

- l'intensité du champ électrique (ou du gradient de tension) ;
- la constance diélectrique du milieu ;
- la viscosité du milieu ;
- le potentiel zêta.

La vitesse d'une particule sous un champ électrique unitaire est appelée mobilité électrophorétique. Le potentiel zêta est relié à la mobilité électrophorétique par l'équation de Henry (Henry, 1931) :

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(\kappa a) \quad [1]$$

avec :

U_E : mobilité électrophorétique (microns.cm/Volt.sec) ;

ζ : potentiel zêta (mV) ;

ε : constante diélectrique du milieu ;

η : viscosité dynamique de la solution (Pa.s) ;

κ : paramètre de Debye (m^{-1}) ;
 a : rayon de la particule (m) ;
 $f(\kappa a)$: fonction de Henry.

La détermination électrophorétique du potentiel zêta est en général réalisée dans un milieu aqueux à une concentration électrolytique modérée. Dans ce cas, $f(\kappa a)$ est égal à 1,5 cette valeur est utilisée dans l'approximation de Smoluchowski (Smoluchowski,1921) :

$$U_E = \frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \quad [2]$$

Le modèle de Smoluchowski n'est valide que dans le cas des systèmes qui correspondent à ce dernier, à savoir les particules doivent être de dimension supérieure à 0,2 microns dispersées dans des électrolytes contenant plus de 10^{-3} M de sel. Pour les petites particules dans un milieu à constante diélectrique faible, $f(\kappa a)$ sera égal à 1,0 et permet un calcul tout aussi simple. C'est l'approximation de Hückel.

Dans notre cas, les trois bétons dont les compositions sont mentionnées dans le tableau 1, sont réduits sous forme de particules de dimensions ne dépassant pas 50 microns. Les solutions supports utilisées sont : l'eau pure, NaOH+KOH (pour simuler un milieu basique) et NaOH+KOH+NaCl (pour étudier l'influence du sel). Les résultats obtenus sont présentés et analysés dans la section 4.

2.2.2 Essai de migration d'ions chlorures

Les trois bétons ont été soumis à un test de diffusion accélérée (voir figure 1) aux ions chlorure selon le principe suivant : un échantillon saturé est placé entre deux compartiments amont et aval. D'abord, les compartiments amont et aval sont remplis d'une solution simulant la solution porale d'un matériau cimentaire. Cette solution est composée de 0,025 M de NaOH et 0,08 M de KOH, l'objectif étant d'établir un courant électrique stationnaire. Ensuite, une solution composée de 0,025 M de NaOH, 0,08 M de KOH et 0,5 M de NaCl est introduite dans le compartiment amont. Le champ électrique appliqué est de 3 V/cm. Les solutions anodique et cathodique doivent être renouvelées régulièrement afin d'assurer une concentration constante dans le compartiment amont au cours de l'essai. En effet, l'hypothèse prise dans le calcul du coefficient de diffusion effectif est que les conditions aux limites doivent demeurer constantes, ce qui se traduit par une concentration en ions chlorure supposée constante dans le compartiment amont et nulle en compartiment aval.

L'essai de migration est exploité en régime stationnaire qui se traduit par un flux constant d'ions chlorure mesuré dans le compartiment aval de la cellule. Le régime stationnaire peut aussi être traduit par une mesure de courant électrique au cours de l'essai de migration. A cet effet, dans cette étude, deux courants électriques stationnaires sont mesurés i_i et i_f :

- i_i obtenu lors de l'essai de migration en présence uniquement de NaOH+KOH,
- i_f mesuré en présence de NaOH+KOH +NaCl

Dans la prochaine section, nous reviendrons sur l'intérêt d'exploiter l'essai de migration en terme de courant électrique.

Nouvelle approche pour l'étude de la diffusion d'ions chlorures dans le béton

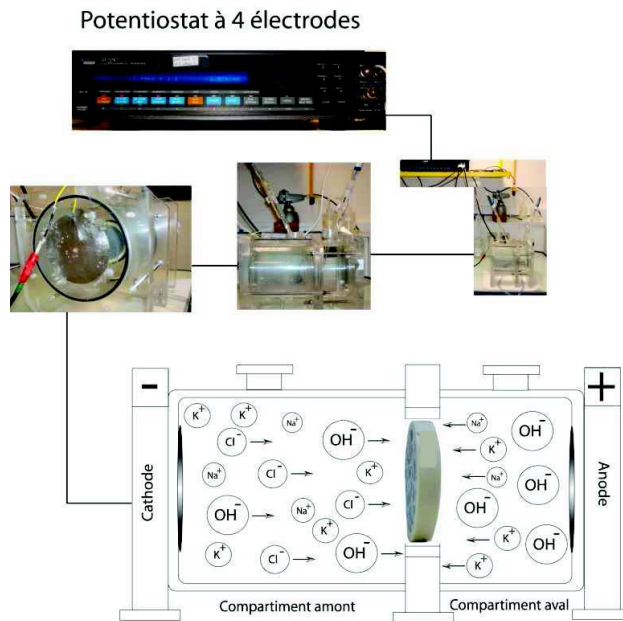


Figure 1. Principe de l'essai de migration

3. Méthode de calcul de diffusion

Pour le calcul du coefficient de diffusion, nous avons choisi d'exploiter le régime stationnaire plutôt que le transitoire. Les avantages et les inconvénients de chaque méthode sont longuement analysés dans un travail antérieur (Amiri, 20007).

En régime stationnaire le coefficient de diffusion utilisé dans la littérature, s'exprime par :

$$D_{eff/Cl^-} = \frac{j_{Cl^-} RT}{c_{Cl^-, amont} FE} \quad [3]$$

D_{eff/Cl^-} est le coefficient de diffusion effectif d'ions chlorures (m^2/s), j_{Cl^-} le flux stationnaire d'ions chlorures ($mol/m^2/s$), T ($^{\circ}K$) la température, R la constante des gaz parfaits ($J/mol/K$), F la constante de Faraday (C/mol), E (V/m) le champ électrique appliqué lors de l'essai de migration et $C_{Cl^-, amont}$, la concentration (mol/l) en ions chlorure dans le compartiment amont de la cellule de migration.

La relation (3) est proposée par Andrade (Andrade, 1993). Cette relation suppose que la concentration d'ions chlorure dans le compartiment amont est identique à celle dans l'échantillon. Cette hypothèse peut s'avérer réaliste si le béton se comporte comme un

matériau inerte, or des interactions physico-chimiques se produisent entre les ions chlorure et la matrice cimentaire (Friedmann, 2008). Parmi ces interactions figure le phénomène de double couche électrique (DCE) à travers le potentiel zêta qui traduit l'intensité de l'adsorption physique des chlorures par les parois des pores.

Pour tenir compte du phénomène de la DCE dans le calcul du coefficient de diffusion, une autre relation est proposée (Hocine, 2009) :

$$D_{eff/Cl^-} = \frac{j_{Cl} RT}{K_A c_{Cl,éch} FE} \quad [4]$$

où :

$$c_{Cl,éch} = \frac{c_{Cl,amont} \cdot c_{OH,aval}}{c_{Cl,amont} + c_{OH,aval}} \quad [5]$$

$$K_A = \exp(z_C \phi) - \frac{2\sigma}{FLc_{AR}} \quad [6]$$

Dans la relation (4) le coefficient K_A traduit l'effet de la DCE. Ce coefficient est supérieur à 1 pour le cas des chlorures (Friedmann *et al*, 2008)

Nous remarquons que dans l'équation (4) c'est la concentration réelle en ions chlorures dans l'échantillon ($c_{Cl,éch}$) qui intervient, contrairement à la relation d'Andrade qui ne prends pas en compte de la condition d'électroneutralité. Cette condition est traduite par l'équation (5).

Le calcul du coefficient K_A dépend de la densité surfacique de charge σ , la longueur de Debye Lc_{AR} (qui peut être assimilée au diamètre des pores) et le potentiel zêta ϕ (voir partie expérimentale).

Dans les équations (3) et (4), le flux j_{Cl} est déterminé expérimentalement par dosage des chlorures dans le compartiment aval d'une cellule de diffusion (voir partie expérimentale). Notons que la procédure de dosage est lourde et peut être entachée d'erreurs, d'où l'alternative d'exprimer le coefficient de diffusion en fonction des mesures de courants électriques enregistrés lors de l'essai de diffusion accélérée qui sont simples et rapides à obtenir. Le coefficient de diffusion peut être ainsi calculé en fonction des courants électrique i_i et i_f , par l'équation (7) (Hocine, 2009) qui sera utilisée dans le cadre de cette étude :

$$D_{eff,Cl} = \frac{(i_i - i_f) RT}{K_A c_{Cl,éch} EF^2 \left(\frac{D_{OH}}{D_{Cl}} - 1 \right)} \quad [7]$$

D_{Cl} et D_{OH} étant les coefficients de diffusion moléculaires considérés pour une température de 25°C.

4. Résultats et analyse

Tout d'abord, comme le montrent les figures (2, 3 et 4), le potentiel zêta des bétons (quelque soit le type de ciment) est négatif lorsque la solution support utilisée est l'eau pure ou une solution à base de NaOH+ KOH. Les valeurs s'établissent autour de -25 à -32 mV. Lorsque du NaCl est ajouté à la solution support, un changement de signe du potentiel zêta s'établit avec un caractère transitoire s'estompant autour de +5 à +10 mV.

Cette inversion de signe du potentiel zêta est provoquée, d'une part par l'augmentation de la force ionique et donc de la compression de la couche diffuse, d'autre part par la dissociation de la portlandite ainsi que des C-S-H induisant une libération des ions Ca^{2+} dans la solution. Ces ions se placent au sein de la couche compacte et sont spécifiquement adsorbés à la surface des particules compensant progressivement leur charge. L'accroissement de la concentration en Ca^{2+} , issu de la dissociation des hydrates, entraîne l'adsorption prépondérante de ces ions, surcompensant les charges de surface et conduisant à des valeurs positives du potentiel zêta. Notons que l'hypothèse de la dissolution de la portlandite (ou des C-S-H) mériterait des mesures supplémentaires car les résultats de potentiel zêta obtenus avec les trois ciments sont similaires alors qu'elles contiennent des quantités différentes de Portlandite.

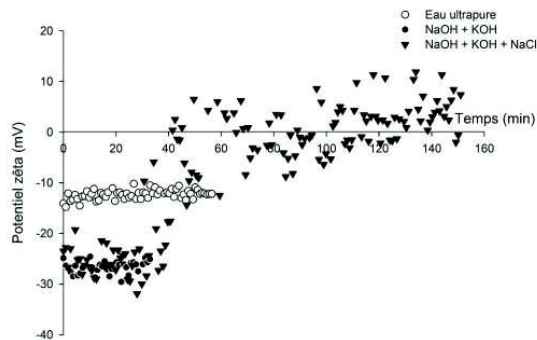


Figure 2. Evolution du potentiel zêta du béton à base de CEM I en fonction du temps

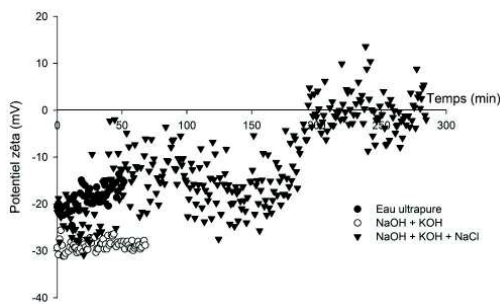


Figure 3. Evolution du potentiel zêta du béton à base de CEM II en fonction du temps

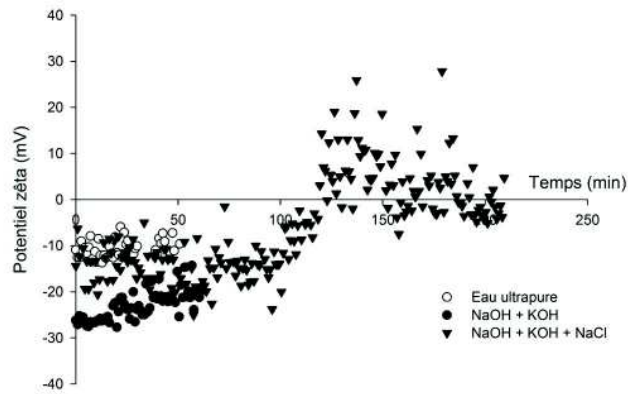


Figure 4. Evolution du potentiel zêta du béton à base de CEM V en fonction du temps

Pour montrer l'influence de la DCE (à travers le potentiel zêta), sur le coefficient de diffusion d'ions chlorures, ce dernier est calculé pour chaque type de béton moyennant la relation (7). Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 2.

Tableau 2. Valeurs de coefficients de diffusion d'ions chlorures obtenus pour les trois bétons.

Type de béton		CEM I	CEM II	CEM V
Sans DCE	D_{eff / Cl^-} ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	38,06	52,83	7,90
Avec DCE	D_{eff / Cl^-} ($10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$)	12,46	14,82	3,05

Pour les trois bétons, nous montrons que la prise en compte de la DCE se traduit par des valeurs faibles des coefficients de diffusion. Par conséquent, la non prise en compte de la double couche électrique induit un flux d'ions chlorure plus important, autrement dit, lorsque les parois des pores sont neutralisées électriquement (potentiel zêta nul, c'est-à-dire $K_A = 1$), la cinétique d'avancement du front de pénétration des ions chlorure n'est pas ralentie. Ce ralentissement est conditionné par le potentiel de surface ainsi que le diamètre caractéristique des pores pris en compte dans le modèle. En effet, les valeurs des coefficients de diffusion présentées dans le tableau (4.2) sont obtenues pour des pores de diamètre 1nm correspondant aux pores de gel (C-S-H). Pour un diamètre $L_{CAR} = 1\text{nm}$, l'effet de la double couche se traduit au travers de l'effet de recouvrement, c'est-à-dire du

Nouvelle approche pour l'étude de la diffusion d'ions chlorures dans le béton

chevauchement des couches diffuses au coeur des pores, ralentissant la progression des ions chlorure.

5. Conclusions

Dans ce travail, une étude expérimentale pour quantifier le potentiel zêta des bétons est réalisée. Ensuite, un modèle de calcul du coefficient de diffusion d'ions chlorures prenant en compte l'effet de la double couche électrique DCE (à travers le potentiel zêta) est utilisé. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Le potentiel zêta dépend fortement de la solution support utilisée. Ce potentiel est globalement négatif sauf en présence de NaCl où une inversion du signe est enregistrée.
- L'inversion du potentiel zêta pourrait être due à une forte présence des ions Ca^{++} issus du lessivage de la Portlandite et des C-S-H.
- les valeurs des coefficients de diffusion d'ions chlorures obtenus montrent un effet retardateur de la DCE sur la progression d'ions chlorures dans les bétons testés.

6. Bibliographie

- Amiri O., Aït-mokhtar A., (2007) GrandDubé «Rapport synthétique sur les méthodes de détermination des coefficients de diffusion apparent et effectif» Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et chaussées.
- Dubois M., Zemb T., Belloni L., Delville A., Levitz P., Setton R., (1992), "Osmotic pressure and salt exclusion in electrostatically swollen lamellar phases", *The Journal of Chemical Physics*, 96, 2278-2286.
- Dufrêche J.F., Marry V., Bernard O., Turq P.,(2001), "Models for electrokinetic phenomena in montmorillonite", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 195, 171-180.
- Friedmann H., Amiri O., Aït-mokhtar A, (2008) "Physical modeling of the electrical double layer effects on multispecies ions transport in cement-based materials", *Cement and Concrete Research*, 38, 1394-1400.
- Henry D.C., (1931), "The cataphoresis of suspended particles. Part I. The equation of cataphoresis", *Proceedings of the Royal Society of London - Series A*, 133, 106-129.

XXIXe Rencontres Universitaires de Génie Civil. Tlemcen, 29 au 31 Mai 2011

Hocine T., (2009) « Détermination expérimentale de la double couche électrique et étude de son influence sur le transfert des chlorures dans les matériaux cimentaires», Thèse l'Université de La Rochelle.

Nägele E., (1987), "The zeta Potential of cement, part III: The non-equilibrium double layer on cement", *Cement and Concrete Research*, Volume 17, 573-580, 1987.

Nägele E., Schneider U., (1987), "The zeta Potential of cement, part IV: Effects of simple salts", *Cement and Concrete Research*, 17, 977- 982.

Nägele E., Schneider U., (1989), "From cement to hardened paste – an elektrokinetic study", *Cement and Concrete Research*, 19, 978-986.

Tang L., Nilsson L.O., (1992) "Rapid determination of chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field", *ACI Materials Journals*, 89, 49-53.

Von Smoluchowski M., (1921), In: L. Greatz, Editor, "Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus", Volume 2, Barth, Leipzig, Germany.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les fonds FEDER, à travers le projet Européen DURATINET pour le soutien financier.