

Etude de la solution interstitielle des pâtes de ciment : extraction par injection de gaz et calcul de la conductivité électrique

M. KHADRA^{a,b}, T. ROUGELOT^a, J-PH. CARLIER^a, N. BURLION^a

a. Univ. Lille, CNRS, Arts et Métiers Paris Tech, Centrale Lille, FRE 3723 - LML - Laboratoire de Mécanique de Lille, équipe LaMCube, F-59000 Lille, France.

b. Auteur correspondant : mahdi.khadra@polytech-lille.fr

Résumé :

Le but de cette étude est l'extraction de la solution interstitielle des pâtes de ciment avec un rapport E/C élevé par une méthode non destructive. L'échantillon est placé dans une cellule hydrostatique sous une pression de confinement et un gaz inerte sous haute pression est appliqué à une extrémité pour forcer un mouvement d'eau interstitielle. En raison du caractère non destructif de cette méthode, des extractions successives ont été effectuées sur des pâtes de ciment avec un rapport W/C égal à 0,7. Les résultats d'analyse chimique montrent que le volume d'eau extraite est représentatif des concentrations des différentes espèces ioniques présentes dans une solution poreuse de pâtes de ciment.

Abstract :

The aim of the present study is to extract the poral solution from cement pastes with high W/C ratio by a non-destructive method. The sample is placed in an hydrostatic cell under a confining pressure and an inert gas under high pressure is applied on the specimen to force a movement of interstitial water. As a result of the non-destructive nature of this method, successive extractions were carried out on cement pastes with W/C ratio equal to 0.7. The chemical analysis results show that the volume of extracted water is representative of concentrations of the various ionic species present in a pore solution of cement pastes.

Mots clefs : Pâtes de ciment, matériaux cimentaires, solutions interstitielles, durabilité

1 Introduction

Dès le gâchage du ciment, l'eau devient multiforme dans la matrice cimentaire durcie, selon [1] nous distinguons quatre types : l'eau adsorbée, l'eau capillaire, l'eau chimiquement liée et l'eau libre. Au cours de la prise et du durcissement, certains produits de l'hydratation (KOH, NaOH et Ca(OH)₂) restent dissous dans la solution aqueuse interstitielle. Les teneurs en alcalins Na⁺ et K⁺ sont supérieures à celles en Ca²⁺ à cause de l'insolubilité de Ca(OH)₂ en milieu très alcalin et c'est la présence d'ions OH⁻ qui

contrôle le pH basique compris entre 12 et 13 de la solution [2]. La composition de la solution interstitielle constituée par l'eau libre varie avec l'âge du matériau, au terme des réactions d'hydratation, elle contient quelques mmol/l de calcium, une dizaine de mmol/l de sulfate et plusieurs centaines de mmol/l d'alcalins [3]. La solution porale des pâtes de ciment portland est initialement riche en Na, K, Ca, sulfate et ions hydroxyde.

L'étude et la connaissance de l'évolution de ces ions au cours du temps jouent un rôle très important dans la durabilité des matériaux cimentaires. D'un point de vue structural, l'évaluation de la concentration des ions chlorure par exemple permet d'évaluer l'état des armatures dans le béton. La connaissance de la concentration des ions présents dans la solution porale permet également de calculer la conductivité électrique de celle-ci qui est un indicateur de durabilité des matériaux cimentaires, puisque selon Whittington et al. [4] la conduction électrique dans le béton est principalement due à la pâte de ciment. Par ailleurs la conductivité électrique de la solution porale elle-même joue un rôle important dans le calcul du coefficient de diffusion des espèces ioniques présentes dans celle-ci.

Cet article présente les résultats de l'analyse de la solution interstitielle des pâtes de ciment de deux rapport E/C différents extraites par une méthode de poussée par injection de gaz, et le calcul de la conductivité électrique de celles-ci par un modèle utilisant les concentrations ioniques des espèces chimiques présentes dans les solutions.

2 Extraction de la solution interstitielle

La cellule utilisée est de type hydrostatique, elle est composée essentiellement de trois parties : l'embase, le fût, le couvercle en inox et 6 tirants en acier qui assurent la fermeture et l'étanchéité de la cellule. Une fois ces tirants mis en place, la cellule se présente comme un système fermé. Une pompe de capacité maximale de 600 bars, assure le confinement avec une alimentation en huile et une entrée de gaz d'injection.

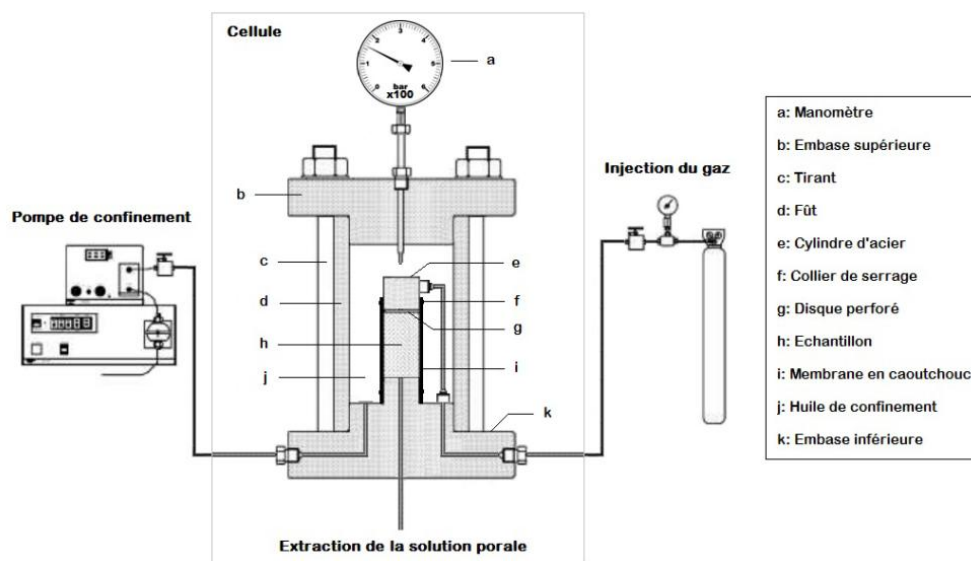


Figure 1. Schéma du principe du dispositif d'extraction de la solution porale.

Un échantillon cylindrique de diamètre 37,5 mm et de hauteur comprise entre 67 et 73 mm est positionné dans la cellule et isolé de l'huile de confinement par une membrane en Viton®. Un système permettant d'imposer une pression de gaz en amont de l'échantillon et de recueillir la solution drainée en aval est installé. Deux colliers de serrage sont appliqués sur les faces latérales entre la membrane et les couvercles qui empêchent l'intrusion d'huile dans l'échantillon. Une fois le fût installé, la cellule est remplie d'huile et fermée par le couvercle et les tirants, un manomètre est placé sur le couvercle indiquant la pression de confinement dans la cellule. Dès lors, la cellule est reliée d'un côté à la pompe de confinement, qui maintient l'étanchéité entre la membrane et l'éprouvette. De l'autre côté, elle est reliée à l'arrivée du gaz d'injection. Le gaz utilisé dans cet essai est l'azote à 20 MPa. Sous cette pression d'injection, une pression de confinement de 23 MPa est appliquée pendant 3 à 10 jours selon le type de matériau et on extrait une solution porale de l'ordre de 1 ml.

3 Analyses chimiques et calcul de la conductivité électrique

Les extractions de solution interstitielle ont été effectuées sur deux éprouvettes de pâte de ciment fabriquées avec un ciment Portland de type CEM I 52,5 N, de rapport E/C = 0,7 âgées de 18 mois obtenues par carottage, et sur des éprouvettes de pâte de ciment de rapport E/C = 0,6 âgés de 6 mois fabriqués dans des moules en acier inoxydable. Toutes les éprouvettes sont conservées sous eau saturée en chaux à température ambiante. Après extraction, un dosage chimique des différents éléments présents dans la solution porale, essentiellement: K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ et Sr^{2+} , est réalisé par ICP – AES (Inductive Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy). On a ensuite procédé à une deuxième extraction et aux mêmes analyses pour les mêmes pâtes de ciment PC 0,7 après un séchage complet à 90°C et une resaturation soit dans de l'eau osmosée (PC1), soit dans de l'eau saturée en chaux (PC2). Les eaux de resaturation ont également été analysées avant et après saturation.

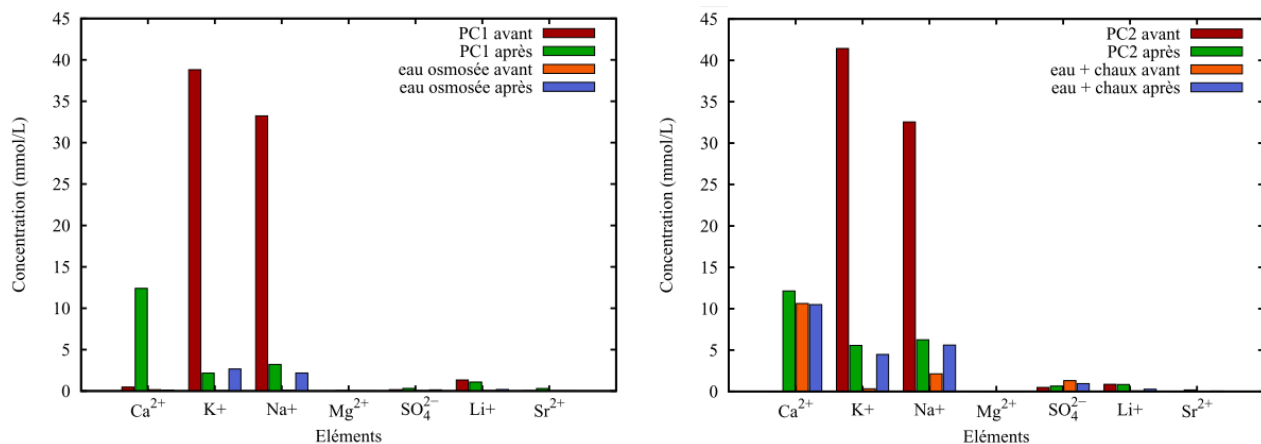


Figure 1. Concentrations des espèces chimiques des solutions interstitielles et saturantes des 2 extractions des pâtes de ciment PC 0,7.

Les résultats de la première extraction (PC 1 et 2 avant séchage et resaturation) montrent la présence des alcalins K^+ et Na^+ en concentrations élevées dans les solutions extraites, d'environ 40 mmol/l pour K^+ et 32 mmol/l pour Na^+ , ce résultat est cohérent avec ceux d'autres auteurs [5], dont les analyses montrent une concentration en K^+ (environ 100 mmol/l) légèrement plus élevée et une concentration en Na^+ (environ 30 mmol/l) similaire. De nombreux autres facteurs peuvent en effet modifier les concentrations des ions dans la solution poreuse, telles que la nature de la conservation des échantillons, la technique d'analyse chimique et la composition du ciment.

Les analyses de la solution porale de la deuxième extraction de la pâte de ciment PC 0,7 après séchage et resaturation par de l'eau osmosée, montrent une concentration élevée des ions Ca^{2+} dans la solution interstitielle contrairement à ce qui a été observé dans la première extraction. La concentration de ces ions a évolué de l'ordre de 0,49 mmol/l pour la première extraction à 12,4 mmol/l pour seconde. D'autres ions ont aussi été détectés mais avec des concentrations plus faibles que celle des ions Ca^{2+} , essentiellement les alcalins K^+ et Na^+ avec des concentrations respectives de 2,16 mmol/L et 3,21 mmol/l. Les variations de concentration entre les deux extractions sont dues à l'eau pure qui se remet en équilibre avec les hydrates, essentiellement les CH (portlandite) et les CSH (silicates de calcium hydratés), le faible taux d'alcalins dans un volume conséquent d'eau de resaturation, ce qui libère de la place pour dissoudre les hydrates. On retrouve donc les ions Ca^{2+} en quantité supérieure à la première extraction où la présence des alcalins permettait de limiter le potentiel de dissolution de ces ions. Il s'ajoute à cela le fait que le séchage pourrait aussi avoir créé de la fissuration en plus de l'hydratation complémentaire des hydrates.

Les analyses des eaux osmosées avant et après la resaturation montrent qu'une quantité des alcalins du même ordre que celle présente dans la solution porale est présente dans l'eau après la resaturation ce qui indique qu'une partie de ces ions a migré vers l'eau de la solution de resaturation, contrairement aux ions Ca^{2+} . Ces résultats sont similaires à ceux de [6], qui observe également qu'au cours du séchage du béton, une portion des alcalins dissoute dans la solution porale, et de [7-8] qui montrent aussi qu'un séchage partiel du béton diminue la concentration des alcalins dans la solution porale après extraction.

Les résultats d'analyses de la deuxième extraction pour la pâte de ciment PC 0,7 resaturée avec de l'eau de chaux, montrent la présence des ions Ca^{2+} dans la solution porale du même ordre que celle trouvée dans la pâte de ciment resaturée avec de l'eau osmosée. Des alcalins ont été aussi trouvés avec des concentrations légèrement plus élevées à celles de la pâte de ciment de l'eau osmosée. Cela est dû à la présence de ces alcalins initialement dans de l'eau de chaux. Les analyses de l'eau avant et après la resaturation montrent que les concentrations des ions Ca^{2+} n'a pas changé : il est probable que ces ions trouvés dans la solution porale n'ont pas migré vers l'extérieur, ce qui confirme les résultats trouvés pour la pâte de ciment resaturée avec de l'eau osmosée. Les ions Na^+ et K^+ sont aussi présents dans les deux analyses, et ils tendent à s'équilibrer avec les alcalins de la solution interstitielle. Ces résultats montrent aussi, que la présence de la chaux dans de l'eau peut limiter, mais pas totalement empêcher la migration des ions Na^+ et K^+ vers la solution du milieu extérieur. Ces résultats confirment ceux de la littérature [7-8].

La conductivité électrique d'une solution aqueuse est donnée par l'éq. 1 [9] :

$$\sigma_0 = \sum_i z_i c_i \lambda_i \quad (\text{éq. 1})$$

où σ_0 est la conductivité électrique de l'électrolyte ($S.m^{-1}$) et, pour chaque espèce ionique présente z est la valence (ou charge), c la concentration (mmol/l) et λ correspond à la conductivité équivalente ($S.m^2.mol^{-1}$). L'expression de λ_i et les valeurs de z_i sont issues de [9].

Tenant compte des faibles concentrations des ions Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Li^+ et Sr^{2+} qui traduisent une très faible contribution de ces ions à la conductivité électrique totale des solutions porales, leur présence a été négligée dans l'analyse qui suit, seuls les ions Na^+ , K^+ et OH^- ont été retenus pour le calcul de la conductivité électrique totale. Les concentrations des ions OH^- ont été déduites de l'électro-neutralité de la solution. Le tableau 1 regroupe les valeurs des conductivités électriques calculées pour les deux solutions des pâtes de ciment extraites.

Tableau 1. Conductivité électrique calculée des différentes solutions extraites.

Solutions	Na ⁺	K ⁺	OH ⁻	Age	$\sigma_{0,calculé}$	$\rho_{0,calculé}$
	mmol/l			mois	$S.m^{-1}$	$\Omega.m$
PC1 0,7 avant	33,24	38,81	72,05	18	1,69	0,59
PC2 0,7 avant	32,56	41,43	73,99	18	1,73	0,57
PC 0,6	58	67	125	6	2,84	0,35
PC1 0,7 après eau osmosée	3,21	2,16	5,37	18	0,13	7,45
PC2 0,7 après eau chaud	6,24	5,56	11,8	18	0,30	3,42

On remarque que la conductivité électrique des solutions interstitielles de la deuxième extraction (après resaturation) sont différentes et leurs valeurs diminuent considérablement par rapport à la première extraction, cela met en évidence l'importance du mode de conditionnement. Malgré la différence d'âge des deux matériaux de différents rapports E/C qui rend la comparaison plus difficile, on constate que la conductivité électrique du PC 0,6 est plus élevée que celle de PC 0,7. Cela est observé par Tumidajski et al. [10] et Thiery [11], plus le rapport E/C augmente, plus la conductivité électrique de la solution interstitielle diminue, à cause d'une faible teneur en ciment, et donc une faible teneur en oxydes alcalins K_2O et Na_2O .

4 Conclusions

Nous présentons ici une méthode d'extraction des solutions interstitielles des pâtes de ciment par injection de gaz. L'avantage principal de cette méthode est qu'elle est non destructive, l'échantillon testé peut être de nouveau réutilisé pour une deuxième extraction ou bien pour d'autres essais. L'analyse chimique de la seconde extraction, après séchage et resaturation avec deux solutions différentes, a montré une dissolution partielle des hydrates dans la nouvelle solution porale. On constate également que le séchage et la resaturation réduisent l'alcalinité de cette solution.

Références

[1] V. Baroghel-Bouny, Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : méthode, analyse, interprétations. Edition du Laboratoire des Ponts et Chaussées, (1994).

- [2] A. Atkinson, The time dependence of pH within a repository for radioactive waste disposal, AERE – R 11777, (1985).
- [3] P. Longuet, Essais électrochimiques de la protection des armatures par des ciments CLK, Bulletin de l'Association pour le Développement de l'Emploi des Ciments au Laitier et Métallurgiques, vol. 11, (1973).
- [4] H. Whittington, J. McCarter, M. Forde, The conduction of electricity through concrete, Magazine of Concrete Research. 33 (114) (March 1981) 48-60.
- [5] A. Vollpracht, B. Lothenbach, R. Snelling, J. Haufe, The pore solution of blended cements: a review, Materials and Structures. 49 (2016) 3341-3367.
- [6] D.C. Stark, B. Morgan, P. Okamoto, S. Diamond. Eliminating or minimizing alkali–silica reactivity, Strategic Highway Research Program, Washington, DC, SHRP-C-343 published by the National Academy of Science, 266 pp. (1993).
- [7] D. Lenzler, U. Ludwig. Alkali–aggregate reaction with opaline sandstone from Schleswig–Holstein. Proc. 4th Int. Conf. AAR, West Lafayette, Indiana, pp. 11–34, (1978).
- [8] C. Larive, Thèse de doctorat, Apports combinés de l'expérimentation et de la modélisation à la compréhension de l'alcalis-réaction et de ses effets mécaniques, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France, 327 pp. (1997).
- [9] K.A. Snyder, X. Feng, B.D. Keen & T.O. Mason. Estimating the electrical conductivity of cement paste pore solutions from OH⁻, K⁺ and Na⁺ concentrations. Cement and Concrete Research. Vol. 33, pp. 793-798. (2003).
- [10] P. Tumidajski, A. Schumacher, S. Perron, P. Gu and J. Beaudoin. On the relationship between porosity and electrical resistivity in cementitious systems. Cement and Concrete Research, 26(4) :539-544. (1996).
- [11] M. Thiery, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées. Thèse de doctorat, (2005).