



RESISTANCE AUX ACIDES ET A LA PENETRATION DES IONS CHLORURES DES MORTIERS AVEC POUZZOLANE ET FINE CALCAIRE

M. Mouli¹, Y. Senhadji¹, A. S. Benosman¹, H. Khelafi¹

¹Laboratoire Matériaux, ENSETORAN, BP 1523 El M'Naouer, ORAN (31000), ALGERIA

moulimohamed@yahoo.fr Tel. 0021341514347 Fax. 002134141980

Reçu le : 24/03/09

Reçu sous forme révisé le : 21/06/09

Accepté le : 17/11/09

RESUME:

Ce travail traite de deux mécanismes courants de détériorations du béton : la détérioration par les acides et la dégradation liée à l'exposition aux ions chlorures.

Pour le premier cas on utilise des mortiers cubiques de 5x5x5 cm. Après conservation des éprouvettes à 28 jours dans l'eau, elles sont mises en solutions acides de même concentration 5% (HCl, H₂SO₄, CH₃COOH). Des essais de mesure de poids sont effectués à différents âges.

Pour les essais de pénétration d'ions chlorures on a utilisé des éprouvettes cubiques (10x10x10) cm³. Après la cure, les échantillons sont introduits dans une solution de NaCl concentré à 5%. Pour évaluer la durabilité de mortiers vis-à-vis de la pénétration des ions chlorures et mettre en relief l'effet de la nature du ciment sur la résistance par rapport à cette pénétration, nous avons suivi l'évolution de la profondeur de pénétration des ions chlorures à 7; 28 et 90 jours.

Les résultats obtenus permettent de mettre en évidence l'effet bénéfique de l'ajout de la pouzzolane sur la durabilité.

SUMMARY:

This work is dealing with two common mechanisms of deterioration of concrete:

Deterioration by acids and degradation due to exposure to ions chlorides.

For the first case we have used mortars cubic 5x5x5 cm. After storage of samples at 28 days in water, they are placed in acid solutions of concentration 5% (HCl, H₂SO₄, CH₃COOH). Test weight measurements are performed at different ages.

For the test of ion chloride penetration cubic specimens (10x10x10) cm³ were used. After curing, the samples are introduced into a 5% NaCl solution. To evaluate the durability of mortars against the penetration of chloride ions and highlight the effect of type of cement on the resistance to this penetration, we monitored the depth of penetration chloride ions to 7, 28 and 90 days.

The results highlight the beneficial effect of the addition of pozzolan on sustainability.

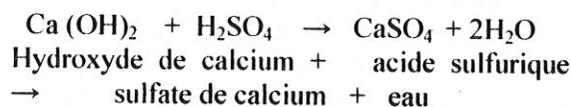
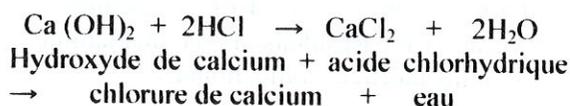
MOTS CLES:

Durabilité, acide, chlore, pouzzolane, fine calcaire, mortier.

1- INTRODUCTION:

L'acide sulfurique (H₂SO₄) et l'acide chlorhydrique (HCl) sont des acides inorganiques, et l'acide acétique (CH₃COOH) est un acide organique. Les acides inorganiques sont plus nuisibles pour les bétons et mortiers que les acides organiques.

Les acides inorganiques forment avec le Ca(OH)₂ contenu dans la pâte de ciment durcie des composés facilement solubles dans l'eau. Concernant les acides inorganiques utilisés dans notre étude, nous avons :



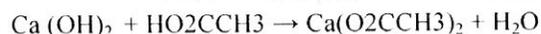
Donc on peut établir qu'un acide est autant plus nuisible que les sels de calcium formés sont plus facilement solubles. D'après Weil, qui donne la solubilité dans l'eau des sels calciques, l'acide sulfurique devrait être relativement inoffensif, (la solubilité: 0.0043g /100ml de H₂O), mais les ions de sulfates jouent en l'occurrence un rôle nuisible.

Les acides inorganiques forts ne réagissent pas uniquement avec l'hydroxyde de calcium, ils attaquent également les autres composants de la pâte de ciment durcie, en formant des sels



calciques, aluminiques ou ferriques, ainsi que des acides siliciques colloïdaux (gels de silice). Les acides organiques attaquent également le béton, en transformant le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en sels facilement à difficilement solubles.

Le troisième acide utilisé dans notre étude est un acide organique qui forme avec l'hydroxyde de calcium de l'acétate de calcium très difficilement soluble dans l'eau.



Hydroxyde de calcium + acide acétique
→ acétate de calcium + eau

Dans le but de mettre en évidence le comportement des mortiers pouzzolaniques en milieu agressifs nous avons effectué une série d'essais, chimiques, physiques, minéralogiques et mécaniques.

Les essais ont été réalisés sur des mortiers contenant du ciment CPA de Zahana dont une partie a été substituée par un ajout (pouzzolane naturelle de Béni-Saf, ou fine calcaire), le pourcentage de substitution est de 15 et 30% en poids de ciment et ce pour chaque ajout. Pour l'étude de la résistivité de ces mortiers vis-à-vis de différents milieux agressifs, nous avons tenu à garder le même rapport eau/ciment pour toutes les compositions de mortier (Eau/Liant = 0.5).

Le but de cette substitution est de modifier la composition minéralogique du liant élaboré à base du ciment CPA de Zahana et la variété d'ajouts utilisés. Cette substitution nous donne des ciments avec des compositions minéralogiques qui diffèrent, ce qui nous permettra d'évaluer l'effet de la composition du ciment sur les caractéristiques de la durabilité et le comportement des mortiers dans de différents milieux agressifs.

Les ciments ont subi des essais de caractérisations physiques et chimiques indispensables avant toute étude expérimentale. La plupart des essais de caractérisation des matériaux ont été réalisés conformément aux normes AFNOR, au sein du laboratoire de matériaux du département de Génie Civil de L'E.N.S.E.T d'Oran.

2 FORMULATION DES MORTIERS:

Nous utiliserons des mortiers normaux, selon la norme (NFP 15-403), la composition est la suivante :

450g de liant, les ajouts étant toujours introduits en substitution du ciment;

1350g de sable de carrière de Kristel (Oran).

Ceci correspond donc à un rapport sable/ciment égal à 3.

Le taux de l'eau de gâchage a été maintenu constant pour l'ensemble des gâchées : $E/C=0.5$.

Pour la caractérisation de la résistance chimique, des éprouvettes de mortier $50 \times 50 \times 50 \text{mm}^3$ ont été confectionnées (NF EN 196.1). Démoulées à 24 heures, les éprouvettes ont été conservées dans l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à 28 jours.

Après 28 jours de cure sous l'eau, les éprouvettes sont pesées pour déterminer M_1 puis elles sont immergées dans les différentes solutions suivantes :

5% d'acide chlorhydrique (HCl) acide fort
5% d'acide sulfurique (H_2SO_4) acide fort
5% d'acide acétique (CH_3COOH) acide faible
10% hydroxyde de sodium (NaOH) solution basique

La résistance due aux agressions chimiques des échantillons immergés dans ces solutions est évaluée selon la norme ASTM C 267-96, les éprouvettes sont nettoyées 3 fois avec de l'eau douce pour éliminer le mortier altéré et puis on les laisse sécher pendant $\frac{1}{2}$ heure. Ensuite on procède à la pesée de ces dernières. Cette opération est effectuée après 1, 7, 14, 21, 28, et 56 jours après l'immersion et la solution d'attaque est renouvelée chaque 7 jours (selon la valeur du pH). Le degré de l'attaque est évalué par la perte de masse (PM) donnée par la formule (2.1) :

$$\text{PM} (\%) = \left[\frac{M_1 - M_2}{M_1} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

Avec M_1 , M_2 les masses des éprouvettes avant et après immersion, respectivement.

3 CARACTERISATION DES MORTIERS FRAIS:

Les caractéristiques des mortiers frais sont présentées dans le tableau 3.1:

Notation	(%)	Etalement (cm)	Type d'ajout
MZ0	0	15	Aucun
MZ15	15	14	Pouzzolane
MZ30	30	13 à 13.5	Pouzzolane
MF15	15	14 à 14.5	Calcaires
MF30	30	13.5 à 14	Calcaires

Tableau 3.1 : Résultats de la maniabilité des différents mortiers confectionnés.



4 RESULTATS ET COMMENTAIRES SUR LES ESSAIS DE LA DURABILITE:

4.1 Actions des acides

L'effet de HCl :

La figure 4.1 montre l'évolution de la perte de masse des trois mortiers MZ0, MZ15, MZ30, MF15 et MF30 en fonction de la période d'immersion dans une solution acide de 5 % HCl.

On constate une perte permanente concernant les mortiers immergés dans la solution de l'acide chlorhydrique. Après 24 heures et jusqu'au l'âge de 28 jours, il est clair que les mortiers MZ15 et MZ30 contenant de la pouzzolane naturelle augmentent leurs aptitude à résister à l'attaque de l'acide chlorhydrique.

De la figure 4.1 on constate que dès le premier jour le mortier sans ajout MZ0 et les mortiers avec les fines calcaires subissent une attaque par l'acide, on enregistre une perte de l'ordre 8%, de l'autre coté les mortiers avec pouzzolane développent une certaine résistance car on enregistre une perte de l'ordre 2.8%.

A 14 jours, les pertes augmentent pour toutes les éprouvettes, mais le même constat que précédemment est à noter. Au moment où le mortier MZ0 et les mortiers avec fillers enregistrent la même perte (ordre de 16.5%), les mortiers pouzzolaniques ne perdent que 9% d'où les mortiers pouzzolaniques développent une aptitude plus grande de résistance aux attaques acide (HCl).

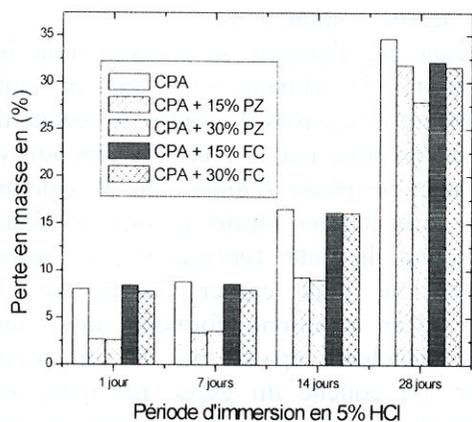


Figure 4.1 : Variation de la perte en poids en fonction de la période d'immersion en 5% HCl.

L'effet du H₂SO₄ :

Le suivi du changement de la masse des mortiers MZ0, MZ15, MZ30, MF15 et MF30 immergés dans la solution acide de 5 % de H₂SO₄ est montré par la figure 4.2.

Il est utile de noter qu'après 24 heures de conservation dans la solution de l'acide sulfurique, nous avons enregistré un gain en poids de l'ordre de 1 % pour tous les mortiers.

Ce gain est dû au dépôt du gypse, qui se forme suite à la réaction entre la portlandite et l'acide sulfurique selon la réaction chimique :



Le gypse déposé est ensuite lessivé, ce qui nous donne une solution blanchâtre.

A 7 jours, les pertes sont moins sensibles que dans le cas de l'attaque par l'acide HCl, on a une perte de 7% pour le mortier témoin, 5% pour MF15, 3.5% pour MF30, 2.8% pour MZ15 et enfin 1.5% pour MZ30. Dans ces cas les mortiers pouzzolaniques sont les plus résistants.

A l'âge de 14 jours, la perte de masse augmente pour tous les types de mortiers mais avec des vitesses différentes, on note 17% pour le mortier témoin, 14% pour MF15, 10% pour MF30, 8% pour MZ15 et enfin 5% pour MZ30. Dans ces cas les mortiers pouzzolaniques sont les plus résistants, cependant, il faut noter que les mortiers fines calcaires développent une certaine résistance par rapport au mortier témoin ce qui n'était pas le cas des acides HCl.

Après 28 jours d'immersion dans la solution de 5 % de H₂SO₄ nous constatons une perte de 36.54% pour le mortier MZ0, 31.2% pour MF15, 26.4% pour MF30, et 23% et 15% pour les mortiers MZ15 et MZ30.

La résistance des mortiers avec pouzzolane est plus grande que celles qui sont développées dans le cas des acides HCL. Cette résistance augmente avec l'ajout de pouzzolane.

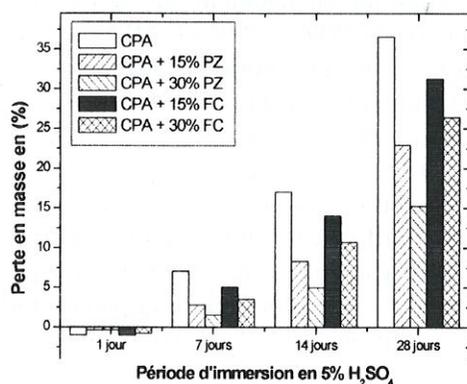


Figure 4.2 : Variation de la perte en poids en fonction de la période d'immersion en 5% H₂SO₄.

L'effet du CH₃COOH :

La figure 4.3 expose la variation de la perte en masse des mortiers MZ0, MZ15, MZ30, MF15 et MF30 en fonction de la période d'immersion dans la solution de l'acide acétique de 5 % de concentration. L'attaque de tous les échantillons est très faible comparé à l'attaque des solutions inorganiques fortes, des acides chlorhydrique et sulfurique. A 28 jours, on note une perte de masse l'ordre de 9% pour le mortier témoin qui est le mortier le plus attaqué, pour les mortiers avec pouzzolane on note une perte de l'ordre de 6%, soit un taux de réduction de la perte en masse de 30 % pour le mortier MZ15 et 32 % pour le mortier MZ30, par rapport au mortier de référence MZ0 au 28ème jour de l'immersion en 5 % de CH₃COOH.

Pour les mortiers avec fine calcaire la perte est la même que celle du témoin à tous les ages ce qui montre bien le caractère d'ajout inerte.

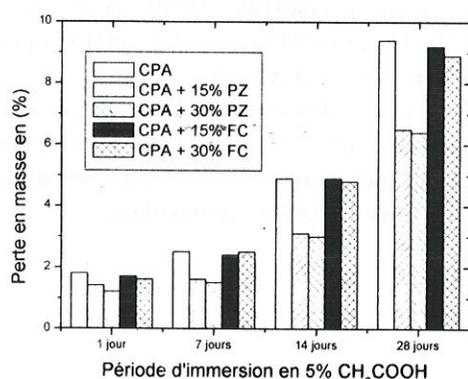


Figure 4.3 : Variation de la perte en poids en fonction de la période d'immersion en 5% CH₃COOH.

Nos résultats montrent que nos mortiers sont affectés par la nature des acides avec dans l'ordre le plus agressif HCl puis H₂SO₄ et enfin CH₃COOH, ces résultats ont été confirmés par BENOSMAN². Cependant ces résultats ne sont pas conformes avec ceux trouvés par Achoura³, qui a trouvé que le classement est tel que H₂SO₄ puis HCl et enfin CH₃COOH.

L'examen visuel :

La figure 4.4 montre le changement du volume des échantillons du CPA soumis aux différents types d'attaques : 1ère rangée solution témoin, 2ème rangée solution HCl, 3ème rangée solution H₂SO₄ et 4ème rangée solution CH₃COOH. Les figures 4.5 et 4.6 montrent l'effet de l'attaque acide des échantillons immergés respectivement dans les solutions 5 % de HCl et 5 % H₂SO₄ pendant 28 jours.

En conclusion, l'incorporation des additions minérales augmente la résistance des mortiers aux acides, comme il a été mis en évidence dans plusieurs recherches Refs (4, 5). La perte de masse est due au fait que le ciment Portland, après hydratation, libère une partie considérable d'hydroxyde de calcium libre (CH) qui peut être lessivée à l'extérieur quand elle est soumise à l'acide. Pour le mortier en contact avec l'acide sulfurique (H₂SO₄), l'hydroxyde de calcium réagit avec l'acide sulfurique pour former le sulfate de calcium, qui est déposé comme gypse.

Pendant que l'attaque se poursuit, tous les composants du ciment sont par la suite décomposés et lessivés. En outre, le sulfate de calcium constitué par la première réaction va réagir avec la phase d'aluminat de calcium dans le ciment pour former le sulfoaluminat de calcium hydraté (ettringite) qui, après cristallisation, peut causer l'expansion du mortier. Ces réactions forment aussi une couche blanchâtre épaisse sur la surface du mortier. La couche de gypse précipitée est facilement lessivée dont le résultat est une perte de masse considérable.

Dans les ciments avec ajouts, la quantité de CH libérée est de manière significative, moindre par rapport au ciment sans ajout, ceci est dû à la réaction pouzzolanique qui fixe la chaux. Par conséquent, les pores capillaires

sont réduits par formation des gels CSH, bloquant ainsi l'absorption de la solution acide, d'où une réduction de la perte de masse. On note que le mortier contenant 30% de pouzzolane naturelle immergé dans la solution développe les meilleures résistances.



Figure 4.4 : Etat des éprouvettes après immersion de 28 jours dans Solutions : témoin, 5 %HCl, 5% H₂SO₄ et 5% de CH₃COOH (de gauche à droite).

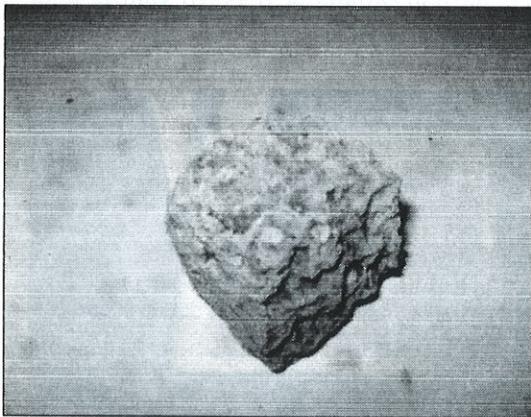


Figure 4.5 : Etats d'échantillons immergés pendant 28 jours dans 5% HCl

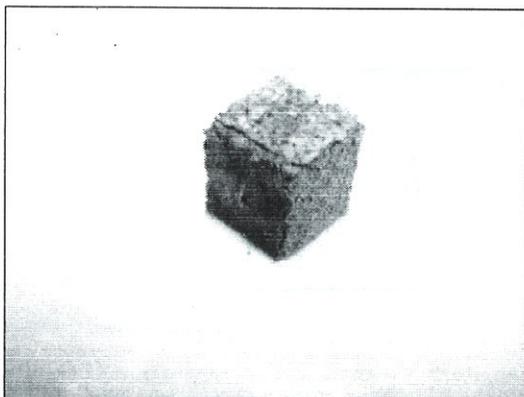


Figure 4.6 : Etats d'échantillons immergés pendant 28 jours dans 5% H₂SO₄.

4.2. Résistance à la pénétration d'ions chlorures :

L'attaque par les chlorures se distingue par le fait qu'elle entraîne la corrosion des armatures

et que seulement ensuite, comme conséquence de ce phénomène, le béton environnant est dégradé. La corrosion des armatures est l'une des causes principales de la détérioration des structures en béton armé partout à travers le monde. Le sujet de la corrosion de l'acier noyé dans le béton dépasse toutefois le cadre du présent mémoire et on limitera à l'étude à l'examen des propriétés du béton influençant la corrosion, en mettant l'accent sur le transfert des chlorures.

A cet effet, cette partie traite la résistance à la pénétration d'ions chlorures des mortiers pouzzolaniques.

Pour les d'essais on a utilisé des éprouvettes cubiques (10x10x10) cm³ préparées au laboratoire du département de génie civil de l'E.N.S.E.T d'Oran. Les mortiers ont été confectionnés conformément aux prescriptions de la norme EN 196-1 :

A la fin du malaxage, le mortier préparé est versé dans le moule. Le serrage du mortier dans ce moule est obtenu en introduisant le mortier en deux fois et en appliquant au moule 60 chocs à chaque fois ; après quoi le moule est arasé. Le démoulage a lieu 24h après le coulage; par la suite les éprouvettes sont mis directement dans l'eau saturée en chaux jusqu'au jour de l'âge de 28jours.

Après la cure les faces latérales des échantillons sont recouvertes par de la résine epoxy pour rendre les facettes imperméable ainsi la pénétration des ions chlorure ne se fait que dans un seul sens selon les deux faces (de dessus et de dessous) figure 4.6, ensuite les échantillons sont introduit dans une solution de NaCl concentré à 5%.

Pour évaluer la durabilité de mortiers vis-à-vis de la pénétration des ions chlorures et mettre en relief l'effet de la nature du ciment sur la résistance par rapport à cette pénétration, nous avons suivi l'évolution de la profondeur de pénétration des ions chlorures à 7; 28 et 90 jours. Les solutions ont été changées tous les 7jours et ce jusqu'à l'âge de 28 jours, puis tous les 28 jours jusqu'à l'âge de 90 jours.

A chaque essai l'éprouvette sera coupée en deux le long des deux faces perméables c'est-à-dire suivant le flux de la diffusion des chlorures figure 10.32, puis on verse sur chaque section coupée une solution de nitrate d'argent AgNO₃ selon la norme UNI 79287⁶. Le bord de chaque section change de couleur, on obtient une couleur blanche qui représente la profondeur de pénétration des ions chlorures. Cette

profondeur est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse sur plusieurs positions figure 4.7. La profondeur de pénétration (X) est la moyenne de toutes les lectures.

Nous utilisons les notations suivantes pour les différents mortiers étudiés :

- C1 : Mortier de ciment CPA de Zahana ;
- C2 : Mortier de ciment CPA + 15 % de pouzzolane;
- C3 : Mortier de ciment CPA + 30 % de pouzzolane ;

La profondeur de pénétration d'ion chlorure suit la seconde loi de Fick, la solution selon cette loi est donnée par l'équation suivante :

$$C/C_0 = 1 - \operatorname{erf}(x / 2\sqrt{Dt}) \quad (4.2)$$

Ou :

- C : concentration des ions chlorures
- X : Profondeur de pénétration des ions chlorures.
- C0 : Concentration des ions chlorures à la surface exposée des mortiers.
- t : Temps d'immersion dans la solution
- D : Coefficient de diffusion d'ions chlorures.
- erf : La fonction d'erreur.

Une approximation de la formule (10.2) par l'expression suivante :

$$X = 4\sqrt{Dt} \quad (4.3)$$

La relation entre le temps d'immersion et la profondeur de pénétration d'ion chlorure (X) est illustrée dans les figures 4.8 et 4.9.

Du graphe on constate que la profondeur de pénétration d'ions chlorures augmente avec le temps d'immersion et ceci pour tous les types de mortiers. cependant, on constate que cette profondeur diminue avec l'ajout de la pouzzolane.

Le graphe ($X = f(t)$) est linéaire avec une ordonnée négative à $X = 0$, cela veut dire que le graphe ne suit pas la loi de Fick et ce à cause de la réaction des ions chlorures avec certains hydrates du ciment. Une estimation du coefficient apparent de diffusion des ions chlorures par la formule suivante peut être recommandée :

$$X = 4\sqrt{D_a t} + k \quad (4.4)$$

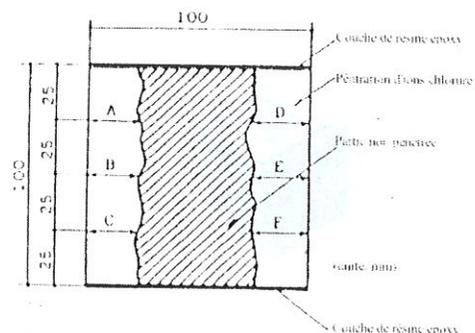
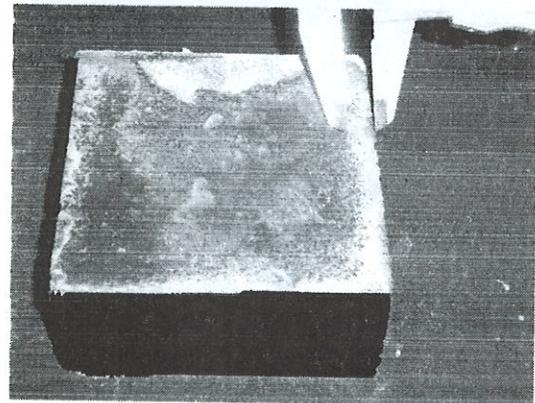
Ou

Da : le coefficient apparent de diffusion des ions chlorures, c'est la pente de la droite.

k : Constante empirique.

La figure 4.10 représente le coefficient apparent des ions chlorure en fonction des différents mortiers.

De cette étude on retient que les mortiers pouzzolaniques développent une meilleure résistance au pénétration aux ions chlorures. Par conséquent ces mortiers peuvent être recommandés comme matériaux effectives pour la prévention de la corrosion des armatures dans les différentes structures. Le coefficient apparent de diffusion d'ion chlorure décroît avec le pourcentage de la pouzzolane, dans notre étude on note les valeurs respectives suivantes : $1.5 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ pour le mortier témoin, $1.1 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ pour le mortier avec 15% de pouzzolane et $0.75 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ pour le mortier avec 30%.



Coupe schématique de l'échantillon (unité en mm)

Fig 4.7: Mesure de la profondeur de pénétration d'ion chlore

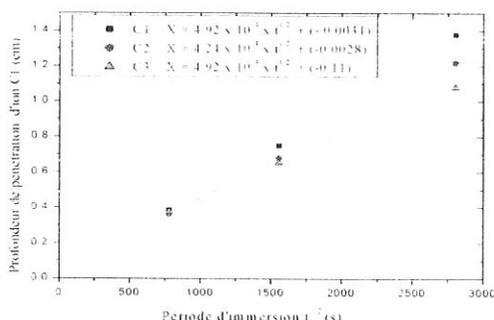


Fig. 4.8 : relation entre la profondeur de pénétration et le temps d'immersion

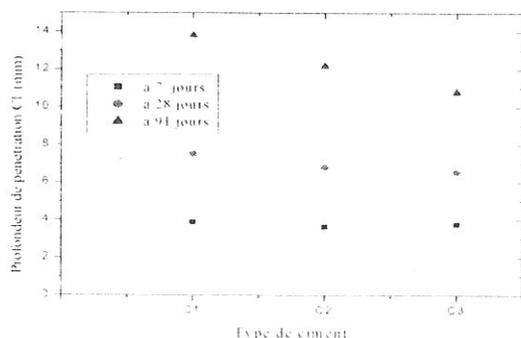


Figure 4.9 : Relation entre la profondeur de pénétration des ions Cl⁻ et le type de mortier

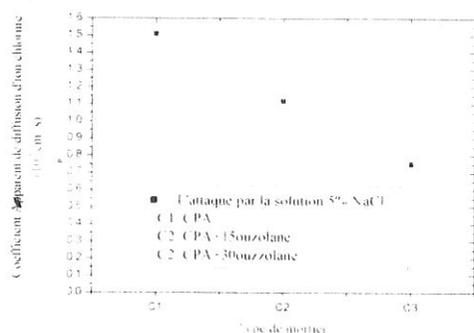


Fig. 4.10 : Relation entre le coefficient apparent de diffusion des ions Cl⁻ et le type de mortier.

5. CONCLUSION:

A la faveur de ce qui précède les conclusions suivantes :

La contribution de l'ajout de la pouzzolane naturelle de Béni-Saf se manifeste par la formation d'une pâte de ciment durcie plus compacte, à cause des gels appelés gel de deuxième génération, issu de la réaction entre la silice et l'alumine de l'ajout pouzzolanique et les produits d'hydratation du ciment.

L'ajout pouzzolanique permet de lutter contre la détérioration par les attaques chimiques en apportant les modifications suivantes :

- Réduction de la perméabilité du matériau ;
- Réduction de la taille des pores ;
- Réduction de Ca(OH)₂.

Les solutions basiques n'ont aucun effet néfaste sur les matériaux à matrice cimentaire, quelque soit la concentration du milieu basique.

La pouzzolane améliore la pénétrabilité du béton et augmente sa résistivité, contribuant ainsi à réduire la vitesse de corrosion.

L'effet bénéfique des matériaux pouzzolaniques est surtout significatif dans les pays chauds, leurs utilisation dans un béton armé sujet à la corrosion est pratiquement nécessaire : dans ces conditions, le ciment Portland ne devrait pas être utilisé seul.

6 REFERENCES:

- 1- H. WEIGLER, et S. Karl, « Béton: Arten-Herstellung-Eigenschaften » Verlag Ernest and Sohn, Berlin, pp 383-404 (1989).
- 2- A. S. BENOSMAN, 'Comportement mécanique et durabilité des matériaux composite Mortier-Polymer (PET)', Mémoire de magister, Université d'Oran, 2006.
- 3- D. Achoura, Ch. Lanos, R. Jaubertie et B. Redjel « Influence d'une substitution partielle du ciment par du laitier de hauts fourneaux sur la résistance des mortiers en milieu acide », Journal de Physiques IV France, EDP Sciences, (2002).
- 4- I. JANOTKA., "The influence of zeolitic cement and sand on resistance of mortar subjected to hydrochloric acid solution attack", Ceramics-Silikaty, Vol. 43, N° 2 pp 61-66, (1999).
- 5- Joao. A. Rossignolo, Marcos V. C. Agnesini., "Durability of polymer-modified lightweight aggregate concrete.", Cement and Concrete Composites 26 pp 375-380 (2004).
- 6- Y. OHAMA, K. NOTOYA et M. Miyake, 'Chloride permeability of polymer modified concretes', Transaction of the Japan Institute, Vol. 7, 1985, pp165-172.