



HAL
open science

Influence de la présence des ions chlorures sur les propriétés à l'équilibre de différents mortiers

Stéphanie Bonnet, Bernard Perrin

► **To cite this version:**

Stéphanie Bonnet, Bernard Perrin. Influence de la présence des ions chlorures sur les propriétés à l'équilibre de différents mortiers. *Materials and structures*, 1999, 10.1007/BF02481633. hal-01404082

HAL Id: hal-01404082

<https://hal.science/hal-01404082>

Submitted on 1 Feb 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Influence de la présence des ions chlorures sur les propriétés à l'équilibre de différents mortiers

(Chloride influence on equilibrium properties of mortars)

S. Bonnet et B. Perrin

Laboratoire d'Études Thermiques et Mécaniques (LETHEM), INSA-UPSToulouse, France.

R É S U M É

La prédiction de la durée de vie des ouvrages en béton armé situés en zones portuaires dépend en particulier d'un paramètre : la pénétration des ions chlorures. Ces ions chlorures sont dissous dans la solution interstitielle du matériau, fixés à la matrice solide ou bien cristallisés, ils vont donc modifier certaines propriétés hydriques. Nous nous intéressons seulement à l'influence de la présence des ions chlorures sur les isothermes d'adsorption.

En théorie les isothermes d'adsorption sont décalées à partir de l'isotherme classique (matériau sans sel). Nous vérifions expérimentalement ce décalage du à la présence du NaCl. En effet plus la concentration en sel est importante plus les isothermes d'adsorption sont décalées par rapport à l'isotherme «classique», modélisée grâce à une relation de type GAB. Ce décalage a été paramétré en fonction de la concentration en NaCl.

A B S T R A C T

The prevision of construction in sea areas depends on the penetration of chloride in porous space. Chloride ions are free in the pore solution or bound at the solid matrix or cristallised, also the ions are modifying some moisture properties. We have studied only the influence of chloride ions on sorption isothermal curves.

Theoretically the isothermal sorption curve of mortars with salt are shifted in the relative humidity range comparatively to the classic isothermal curve (mortar without salt). This influence is shown by the experiments. The interval between the curves of mortars with salt and the classic curve which is described by a GAB model is function of chloride content. We propose a function of correlation.

1. INTRODUCTION

Ce travail s'inscrit dans un thème général qui concerne la prévision de la durabilité des constructions dans le cas où celles-ci sont soumises à l'agression du chlore présent dans l'eau (eau de mer, sels de déverglaçage).

Le problème est extrêmement complexe car son étude passe par la détermination du mouvement des ions lié au mouvement de la phase liquide à l'intérieur des matériaux. De plus les ions chlorures peuvent d'une part réagir physico-chimiquement avec la matrice cimentaire et d'autre part changent les propriétés physiques de l'eau, ce qui a une incidence sur l'équilibre liquide vapeur et finalement sur les termes de changement de phase que l'on prend en compte pour décrire les mouvements de la phase liquide. Beaucoup de points restent encore obscurs malgré le grand nombre de travaux réalisés sur ce thème [1-3], comme notamment les phénomènes d'interaction entre la solution ionique et la matrice cimentaire, mais aussi toutes les interactions entre les différents ions présents dans la solution interstitielle.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier l'influence de la concentration en chlorure de sodium dans la solution interstitielle sur les isothermes d'adsorption. Pour simplifier la question, nous avons négligé la présence des autres ions sur l'activité de l'eau en cherchant à voir dans quelle mesure on peut décrire les phénomènes d'équilibre, si on ne prend en compte que la concentration en chlorure de sodium. Nous allons faire dans un premier temps un bref retour sur l'équilibre liquide-vapeur hors milieu poreux.

2. INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DU CHLORURE DE SODIUM DANS UNE SOLUTION ACQUEUSE SUR L'ÉQUILIBRE LIQUIDE VAPEUR

Nous nous préoccupons tout d'abord de l'équilibre liquide vapeur au dessus d'une solution libre de chlorure de sodium.

On peut directement exprimer l'humidité relative φ au dessus de la solution par la relation (1) [4-6] :

$$\varphi = \gamma_e(T, x_e) \cdot x_e \quad (1)$$

avec x_e la fraction molaire de l'eau, γ_e le coefficient d'activité de l'eau dans cette solution.

Une autre alternative consiste à utiliser la relation approchée de Robinson et Stockes utilisée par beaucoup d'auteurs [6, 7] et qui conduit sensiblement aux mêmes résultats que la relation (1) :

$$\ln HR = - a_i \cdot m \cdot M_e \cdot k_s \quad (2)$$

avec a_i nombre d'ions par molécule de sel, m molalité de la solution, M_e masse molaire de l'eau (18 g/mole), k_s coefficient osmotique fonction de la molalité et de la température.

Nous avons dans notre travail choisi la relation (1). Son utilisation nécessite la connaissance de l'activité. Nous l'avons déterminée d'une part à l'aide du modèle de Pitzer et d'autre part à l'aide d'un modèle empirique basé sur les données de la littérature. Nous allons présenter brièvement les résultats de ces deux démarches.

2.1 Expression du coefficient d'activité de l'eau - Modèle de Pitzer

L'avantage de ce modèle basé sur la théorie de Debye et Hückel [8] est de pouvoir calculer l'activité de l'eau pour toute solution ionique. Elle présente donc un caractère général. Ce coefficient d'activité est donné par la relation suivante :

$$\ln(x_e \gamma_e) = - V_e \cdot \Omega \cdot \phi$$

avec ϕ coefficient osmotique de la solution, V_e volume molaire de l'eau ($V_e = 0,018$ l/mole), Ω l'osmolarité de la solution, $\Omega = \sum_{i=1}^n m_i = 2m$ pour les solutions de NaCl, avec m molalité.

Dans le cas de solution de chlorure de sodium ϕ est égal à :

$$\phi - 1 = \frac{1}{m} \left[\frac{-A^\phi m^{1,5}}{1 + 1,2m^{0,5}} + m^2 \left(\beta_{NaCl}^0 + \beta_{NaCl}^1 \exp(-2\sqrt{m}) \right) \right] \left[+ m C_{NaCl}^\phi \right]$$

avec A^ϕ coefficient prenant en compte l'influence de la température, β^0 , β^1 coefficients de Pitzer d'interactions à courte distance entre cations et anions, C^ϕ coefficient de Pitzer d'interactions à longue distance entre cations et anions.

$$\beta_{NaCl}^0 = 0,0765, \quad \beta_{NaCl}^1 = 0,2664, \quad C_{NaCl}^\phi = 0,00127 \quad [9]$$

À une température de 25°C, le coefficient A^ϕ étant égal à 0,391 nous pouvons alors calculer le coefficient osmotique et ainsi le coefficient d'activité de l'eau à 25°C :

$$\gamma_e = \frac{1}{x_e} \cdot \exp(-V_e \cdot 2m \cdot \phi)$$

2.2 Expression du coefficient d'activité de l'eau : modèle empirique [5]

Nous avons par ailleurs cherché à exploiter directement les données de la littérature afin de paramétrer le coefficient d'activité de l'eau [10, 11]. Ces données sont accessibles pour diverses températures et molalités de la solution en chlorure de sodium (de 0 à 6 mol/kg).

Nous avons retenu une relation de la forme suivante $\gamma_e(x_e, T) = \gamma_e(x_e, 25^\circ\text{C}) + F(x_e, T)$ avec :

$$\gamma_e(x_e, 25^\circ\text{C}) = [-10,1989(1 - x_e)^3 - 1,2252(1 - x_e)^2 + 0,1135(1 - x_e) + 0,9997]$$

$$F(x_e, T) = [(T - 298,15) \cdot (-3,1 \text{ E} - 4 + 1,11 \text{ E} - 6, T - 2,5 \text{ E} - 3(1 - x_e) + 1,5 \text{ E} - 2(1 - x_e)^2)]$$

L'erreur commise en utilisant cette relation que nous qualifierons de modèle empirique est très faible, elle ne dépasse pas en moyenne 0,1% pour des plages de température de 298,15 K à 360,65 K et des plages de molalités en chlorure de sodium de 1 à 6 (saturation). En fait nous avons constaté une très faible influence de la température sur le coefficient d'activité de l'eau si l'on se trouve dans la plage de température 25-50°C :

$$\gamma_e(x_e, T) = \gamma_e(x_e, 25^\circ\text{C})$$

Il reste cependant à explorer ces coefficients d'activité pour des températures inférieures à 25°C que nous pourrions rencontrer dans la réalité. On pourra utiliser le modèle de Pitzer qui reste plus complexe mais valable sur une plage de température plus importante (en particulier pour $\theta < 20^\circ\text{C}$). Nous devrions dans ce cas prendre en compte la variation de certains coefficients en fonction de la température.

Dans notre cas la température des expériences étant fixe et égale à 20°C, nous avons utilisé les valeurs du modèle précédent pour 25°C en négligeant donc l'influence de la température entre 20 et 25°C. Nous pourrions alors comparer les valeurs du modèle empirique à celles résultant de l'utilisation du modèle de Pitzer (Fig. 1). Nous obtenons des résultats quasiment identiques pour les deux modèles. Dans la suite de notre travail, nous utiliserons les résultats obtenus avec le modèle empirique.

3. PRÉVISION DE L'INFLUENCE DE LA PRÉSENCE DU CHLORURE DE SODIUM SUR LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

Dans la partie précédente nous nous sommes intéressés à l'équilibre liquide vapeur au-dessus d'une solution libre de chlorure de sodium.

Ce qui nous intéresse en réalité est l'équilibre liquide vapeur au-dessus des ménisques d'eau interstitielle présents dans les matériaux de construction. Dans ce cas le problème est plus complexe car plusieurs phénomènes se superposent.

Nous savons tout d'abord que d'autres ions sont présents dans cette eau interstitielle. Leur présence résulte des nombreux équilibres entre l'eau et les différents

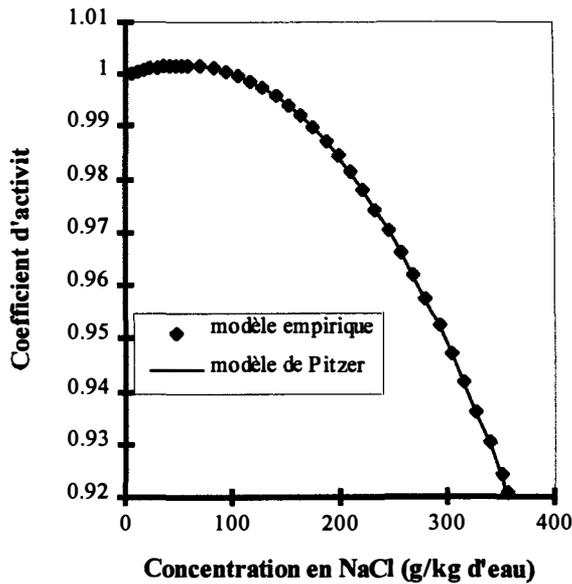


Fig. 1 – Comparaison du modèle de Pitzer et du modèle empirique pour le calcul du coefficient d'activité de l'eau.

constituants de la matrice solide du matériau. Cette présence d'autres sels engendre une modification du coefficient d'activité par rapport au cas de la solution libre de chlorure de sodium. Hedenblad a par exemple montré l'influence de la présence d'ions alcalins (Na^+ , K^+) sur les isothermes [7]. Nous savons de plus que ces phénomènes ne sont pas linéaires.

À ces éléments il faut rajouter les effets de courbures des interfaces liquide gaz.

Afin de simplifier la question, nous avons cherché à voir dans quelle mesure il était possible de découpler les effets de la présence des chlorures de tous les autres effets que nous réduisons simplement à des effets de courbure. Ainsi le rayon de courbure que nous ferons apparaître dans la relation de Kelvin est un rayon fictif (cette démarche revient à négliger la présence des autres sels dans l'eau).

Appelons ϕ l'humidité relative au-dessus d'un ménisque d'eau salée, ϕ_k l'humidité relative au-dessus du même ménisque sans chlorure. Si on ramène donc tous les effets à un seul effet de courbure, on peut écrire [12] :

$$RT \ln \phi_k = \frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{M}{\rho l}$$

Soit ϕ_c l'humidité relative au-dessus d'un plan d'eau contenant la même concentration en chlorure de sodium que l'eau du pore considéré. Nous pouvons écrire :

$$RT \ln \phi_c = RT \ln(\gamma_{\text{exe}})$$

$$\text{d'où } RT \ln(\gamma_{\text{exe}}) - \frac{2\sigma}{r} \frac{M}{\rho l} = RT \ln P_v - RT \ln P_{vs} = RT \ln \phi$$

Finalement on obtient :

$$\phi = \phi_c \cdot \phi_k$$

Dans le cadre de la validité de notre démarche la Fig. 2 montre qualitativement comment l'isotherme d'adsorption d'un matériau peu hygroscopique pourrait être modi-

fiée par la présence de NaCl en solution dans le cas où l'eau interstitielle serait toujours entièrement saturée. Ce cas implique que $\phi = K \cdot \phi_k$ sur tout le domaine des humidités relatives. Nous rappelons préalablement que l'humidité relative au-dessus d'une solution saturée de chlorure de sodium est égale à 0,76 donc $K = 0,76$. Ainsi à partir d'une isotherme expérimentale obtenue à partir de matériaux non salés, on pourrait prévoir leur comportement en présence de sel. Le matériau initialement salé contiendra donc plus d'eau que le matériau sans sel pour une humidité relative donnée. D'après la Fig. 2, le matériau salé atteindra sa teneur en eau critique pour une humidité relative de 76% alors que le matériau sans sel l'atteindra pour une humidité relative voisine de 100%. Pour des teneurs en sel au sein du matériau comprises entre 0 et la saturation, l'isotherme doit évoluer entre la courbe en traits pointillés et la courbe en trait plein.

Le but de nos expériences est d'une part de vérifier la validité de cette démarche et de chercher à quantifier le décalage des courbes en fonction de la concentration en chlorure de la solution interstitielle.

4. LA PRÉPARATION DES EXPÉRIENCES [5]

4.1 les mortiers utilisés

Nous avons confectionné quatre mortiers :

- deux mortiers normaux avec les deux ciments différents ($E/C = 0,5$; $S/C = 3$) ;
- deux autres mortiers avec les deux ciments précédents.

Les mortiers M1 seront les mortiers préparés avec le ciment CEM I 52.5 HTS (M1N pour le mortier normal) et les mortiers M2 seront ceux préparés avec le ciment CEM I 52.5 (M2N pour le mortier normal). La répartition porométrique des mortiers a été étudiée par

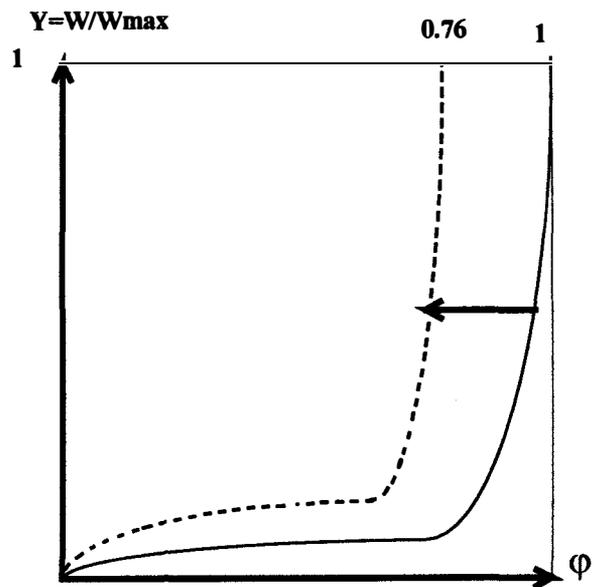


Fig. 2 – Allure des isothermes d'adsorption d'un matériau lorsque l'eau interstitielle est pure et lorsqu'elle est saturée en NaCl.

Mortier	Porosité (%)	Sv (m ² /kg)	r _{moy} (nm)	ρ _s (kg/m ³)	ρ ₀ (kg/m ³)
M1N	12	7450	14,1	2519	2085
M2N	13	9130	13,1	2543	1988
M1	13	11800	10,2	2587	2098
M2	12	15410	6,9	2597	2096

avec Sv, surface spécifique ; r_{moy}, rayon moyen des pores ; ρ_s, masse volumique de la phase solide ; ρ₀, masse volumique apparente du matériau.

Francy [13]. Celles des mortiers normaux sont semblables (0,1μm < r < 0,01μm). Par contre celles des mortiers M1 et M2 sont décalées vers les petits pores (0,1μm < r < 0,001μm). Les principales caractéristiques des matériaux sont données dans le Tableau 1.

4.2 La préparation des échantillons

Nous devons tenir compte tout au long de ces expériences du caractère vieillissant et instable de nos matériaux. Aussi afin de limiter les effets de réactions d'hydratation en leur sein, nous travaillons sur des mortiers suffisamment matures pour que l'hydratation soit terminée.

L'obtention de l'équilibre lors des expériences d'adsorption est très longue [14]. Aussi pour gagner du temps nous avons travaillé sur des broyats de grosseur suffisante pour avoir des échantillons représentatifs de nos mortiers. Après concassage ces échantillons sont séchés dans une étuve à 35°C jusqu'à stabilisation de la masse. Nous avons alors considéré que la masse sèche absolue était atteinte.

Pour étudier l'influence de la présence des ions chlorures au sein du matériau sur les isothermes, nous devons obtenir une répartition en ions uniforme dans les mortiers. Pour cela le mortier est immergé dans une solution saline à une certaine concentration, et lorsque l'équilibre est atteint (environ 6 semaines), on considère que la répartition en ions chlorures est uniforme [15]. Six solutions de concentrations Ci différentes ont été choisies (Tableau 2). La concentration 314 g/l correspond à la saturation du chlorure de sodium dans l'eau. Nous ajoutons aux solutions du KOH (4,65 g/l) et du NaOH (1g/l) pour obtenir un liquide de conservation adéquat. Nous obtenons ainsi un pH basique proche de 13 ce qui permet d'éviter les risques de lixiviation du cal-

C1	C2	C3	C4	C5
0 g/l	20 g/l	80 g/l	160 g/l	314 g/l
KOH+NaOH	KOH+NaOH	KOH+NaOH	KOH+NaOH	KOH+NaOH

cium et à terme la décomposition de nos échantillons.

Le volume de solution a été pris égal à un litre pour 60 g de mortier afin que la variation de concentration de la solution soit négligeable.

4.3 Échantillons placés dans des ambiances à humidité relative contrôlée

Après cette période les échantillons ont été séchés à 35°C jusqu'à stabilisation de la masse, puis subdivisé en dix lots qui sont placés à 10 ambiances différentes à humidité relative contrôlée. Ces ambiances sont obtenues grâce à des solutions salines saturées (Tableau 3). Les valeurs des humidités relatives ont été vérifiées grâce à une sonde d'humidité préalablement étalonnée. Nous constatons quelques écarts (pour les fortes humidités) entre la valeur théorique donnée par la solution saline et celle mesurée au-dessus des éprouvettes. Ces écarts sont dus à la non uniformité (malgré les brassages) de la concentration de vapeur dans l'air. Pour nos expériences nous avons retenu la valeur mesurée au-dessus des éprouvettes.

Solution saline	KCH ₃ CO ₂	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	Mg(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃
HR théorique	22	33	44	55	65
HR expérimentale	22	31	42	52	62
Solution saline	NaCl	(NH ₄) ₂ SO ₄	KCl	KNO ₃	K ₂ SO ₄
HR théorique	76	81	86	93	97
HR expérimentale	73	77	81	87	91

4.4 Contrôle de la température

Nous avons choisi de travailler en condition isotherme à 20°C pour limiter les paramètres. Un générateur d'air alimente une armoire de conservation où sont stockées toutes nos enceintes.

4.5 Problème de la carbonatation

Ce problème touche tous les ouvrages du génie civil à base de ciment car il est dû à la simple présence du CO₂ dans l'air ambiant. La molécule de gaz carbonique de part sa taille peut diffuser dans la presque totalité des pores d'un béton. Ce CO₂ provoque des réactions chimiques de carbonatation qui modifient la structure du matériau et ainsi peuvent fausser les isothermes d'adsorption et de désorption [16, 17].

Ce processus qui est lent et superficiel peut poser un problème car nous travaillons sur des broyats. Nos résultats obtenus grâce à la même méthodologie expérimentale mais pour d'autres matériaux ont été comparés avec

ceux obtenus par Baroghel-Bouny [18] qui avait stocké ses échantillons dans des dessiccateurs étanches pour limiter au maximum les risques de carbonatation. Les cycles principaux obtenus ayant une allure tout à fait similaire, nous en avons conclu que lors de nos expériences les phénomènes de carbonatation étaient suffisamment faibles pour que l'on puisse les considérer comme négligeables.

5. LES ISOTHERMES D'ADSORPTION

5.1 Les cinétiques brutes

Dans ce paragraphe nous allons seulement présenter les cinétiques brutes de l'adsorption obtenues sur le mortier M1N.

Les échantillons ont été pesés d'abord fréquemment puis tous les mois et ceci pendant environ un an. Ces pesées nous ont permis de suivre la cinétique d'évolution des masses des éprouvettes (Figs. 3-7) et ainsi de mieux apprécier l'état d'équilibre.

Obtention de l'état d'équilibre

L'équilibre serait atteint théoriquement si la pente des courbes telles que celles montrées aux Figs. 3 à 7 devenait nulle. Cela n'a rigoureusement jamais été le cas sauf pour les échantillons placés aux ambiances à humidité relative faible. La cinétique est plus lente pour les humidités relatives importantes. Dans tous nos cas nous avons considéré que l'équilibre était atteint à 350 jours.

Études des cinétiques d'adsorption brutes

Nous avons présenté six cinétiques d'adsorption du mortier M1N, une pour chaque concentration C_i . Pour la cinétique d'adsorption « classique » ($C_i = C_1$) (Fig. 3) nous ne constatons aucun problème expérimental: l'équilibre est atteint pour chaque ambiance.

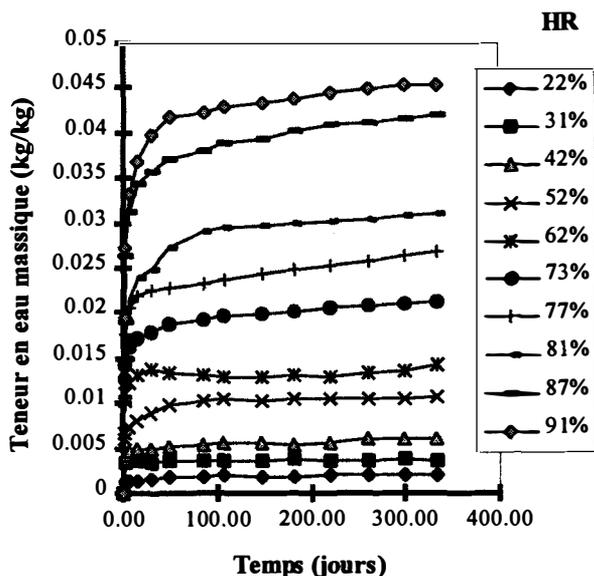


Fig. 3 – Cinétiques de sorption du mortier M1N ($C_i=C_1$).

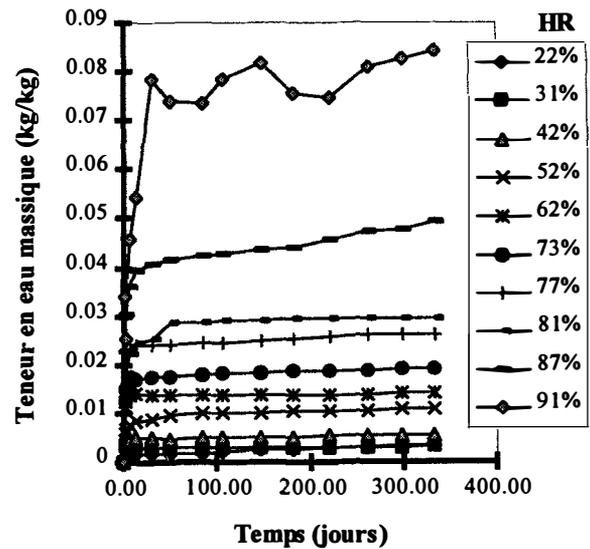


Fig. 4 – Cinétiques de sorption du mortier M1N ($C_i=C_2$).

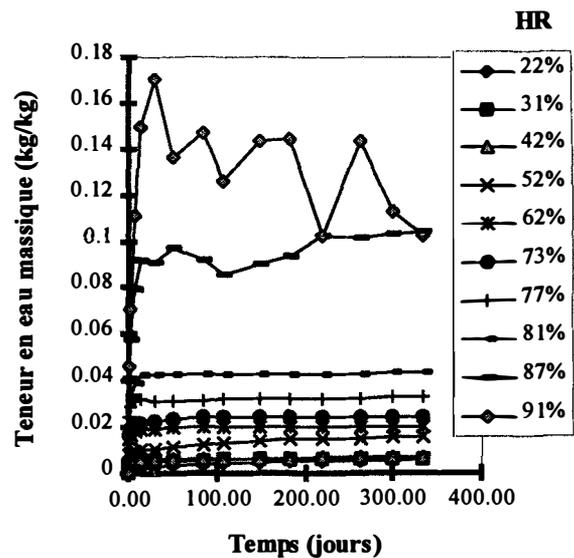


Fig. 5 – Cinétiques de sorption du mortier M1N ($C_i=C_3$).

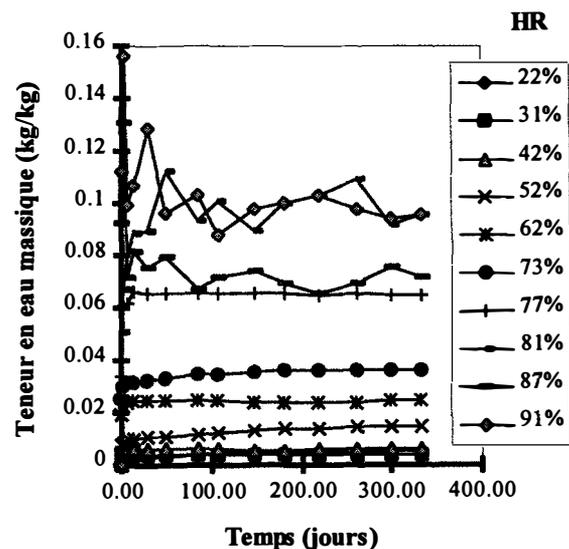


Fig. 6 – Cinétiques de sorption du mortier M1N ($C_i=C_4$).

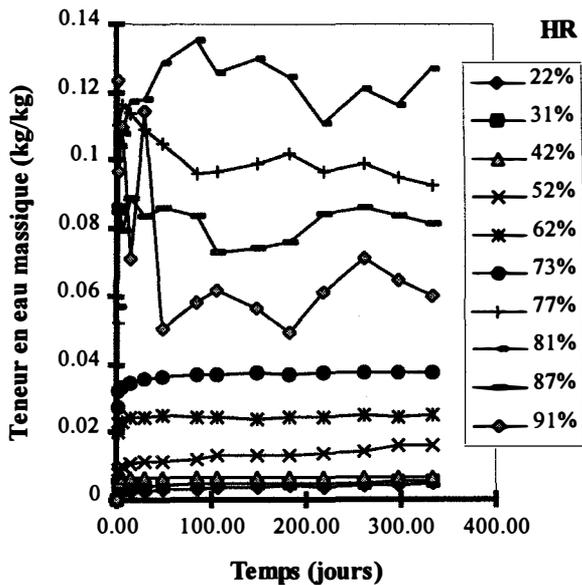


Fig. 7 – Cinétiques de sorption du mortier M1N (Ci=C5).

Pour tous les autres cas nous constatons des fluctuations des pesées dans le domaine des fortes humidités relatives. Ce domaine est d'autant plus étendu que la concentration en chlorure initiale des matériaux est élevée. Ce résultat n'est pas étonnant. En effet la présence des chlorures réduit l'humidité relative à partir de laquelle les pores correspondant à la teneur en eau critique sont remplis d'eau. En l'absence de sel la teneur en eau critique est atteinte lorsque l'humidité est voisine de 100%. Nous avons constaté ce phénomène par la présence de gouttelettes d'eau sur les échantillons placés aux fortes humidités relatives ϕ , et cela pour des ϕ d'autant plus faibles que le matériau contient du chlore.

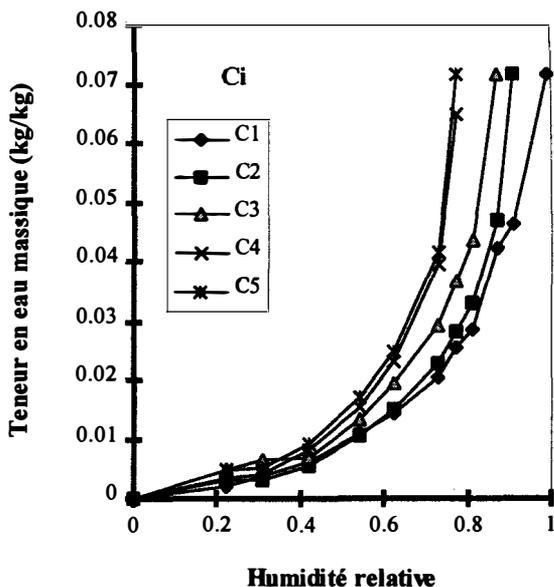


Fig. 8 – Isothermes d'adsorption corrigées du mortier M1N.

5.2 Tracé des isothermes d'adsorption

Afin d'aboutir à un tracé logique des isothermes d'adsorption, nous avons évalué la teneur en eau critique de nos matériaux. Ainsi pour le mortier M1N cette teneur a été fixée à 7%. Nous admettons que cette teneur en eau critique est indépendante de la concentration en chlorures des matériaux. Nous avons pu ainsi réaliser une coupure des différentes courbes expérimentales et déterminer par extrapolation les humidités relatives qui correspondent, pour chaque concentration, à cette teneur en eau critique. Cette procédure logique permet d'éliminer les points expérimentaux obtenus pour des humidités relatives plus élevées correspondant au domaine capillaire des matériaux.

Nous avons reporté l'ensemble des résultats sur la Fig. 8. Remarquons que nous avons procédé de façon similaire pour tous les autres matériaux.

5.3 Exploitation de ces isothermes

Nous avons tout d'abord cherché à décrire l'isotherme dite classique (Ci = C1) à l'aide d'un modèle de type GAB exprimé par la relation (3) [19]:

$$w = \frac{HR}{aHR^2 + bHR + c} \cdot \frac{1}{(1 - HR)^d} \quad (3)$$

Pour chaque matériau nous avons appliqué à l'expression de cette isotherme (Ci = C1) le coefficient de 0,76 afin de vérifier si dans le cas des fortes concentrations en chlorure (Ci = C5) on retrouve bien le décalage que nous avons évoqué au paragraphe 2. Cette nouvelle courbe appelée « C5the » est représentée en pointillés sur les Figs. 9 à 12. Nous constatons un léger décalage entre la courbe « C5the » et la courbe C5 expérimentale correspondant à la concentration C5.

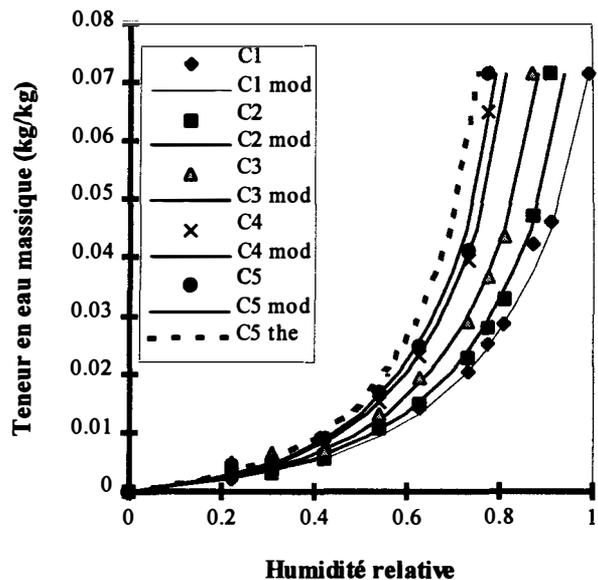


Fig. 9 – Isothermes modélisées et expérimentales du mortier M1N.

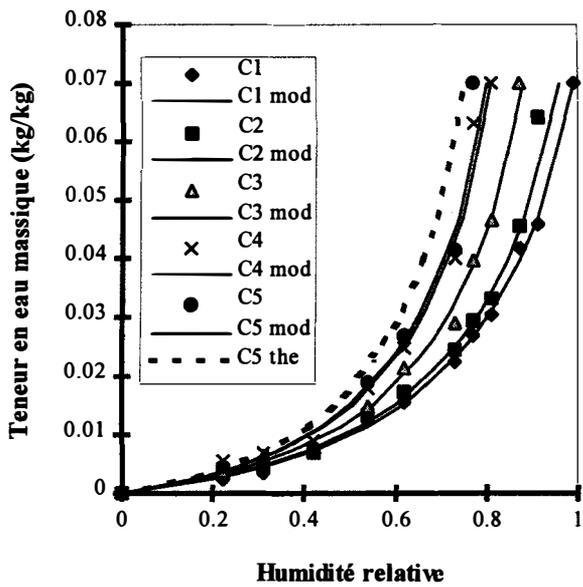


Fig. 10 – Isothermes modélisées et expérimentales du mortier M2N.

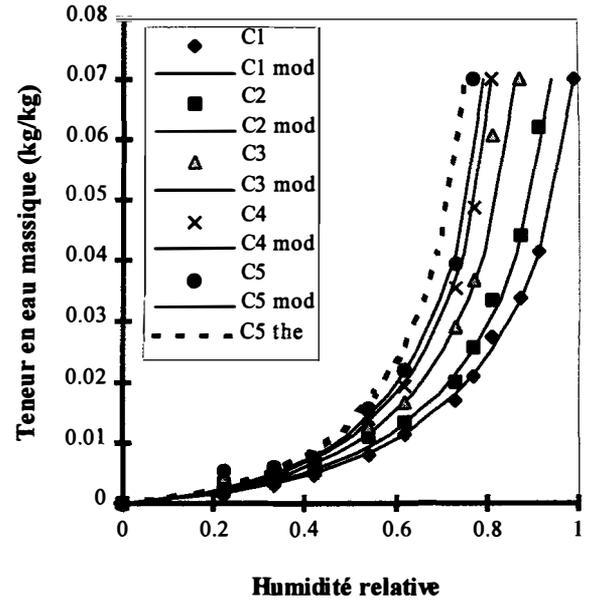


Fig. 12 – Isothermes modélisées et expérimentales du mortier M1.

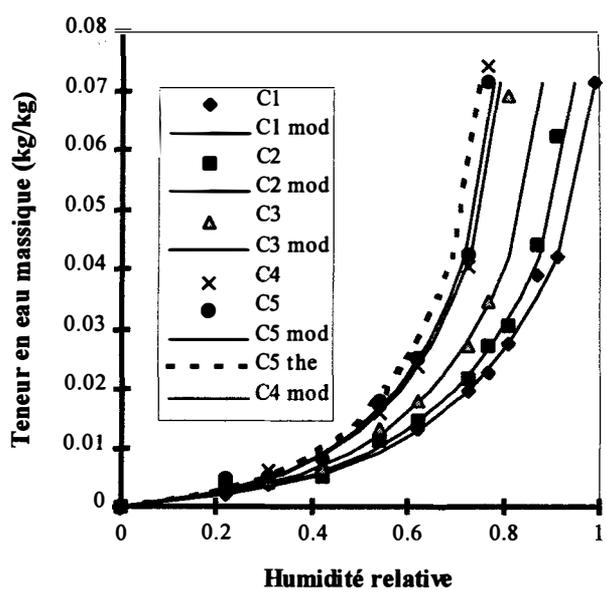


Fig. 11 – Isothermes modélisées et expérimentales du mortier M1.

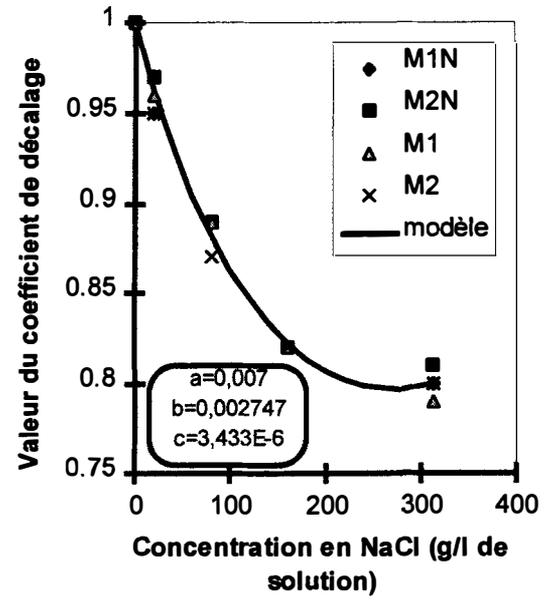


Fig. 13 – Modélisation du coefficient de décalage en fonction de la concentration de la solution.

Ainsi si l'hypothèse de la possibilité de découplage des effets des ions chlorures et des autres constituants présents dans l'eau interstitielle ne semble pas parfaitement vérifiée, les écarts évoqués semblent suffisamment faibles pour que l'on puisse considérer cette hypothèse raisonnable. Remarquons que dans le cas de la courbe C5 nous ne pouvons affirmer que la solution interstitielle est toujours saturée en chlorures car une partie de ceux-ci peuvent être liés chimiquement à la matrice solide et donc ne pas contribuer aux effets de changement d'équilibre liquide vapeur.

Nous avons ensuite généralisé notre démarche et cherché le coefficient de décalage permettant de passer de la courbe C1 à la courbe Ci correspondant à une concentration en chlorure quelconque.

En procédant de cette façon pour tous les matériaux (Fig. 13) il est alors possible de trouver une fonction générale reliant le coefficient de décalage à la concentration en NaCl de la solution interstitielle. Nous proposons une fonction de type rationnelle de la forme :

$$y = \frac{1 + ax}{1 + bx + cx^2}$$

Les valeurs des paramètres a, b, c sont données sur la Fig. 13. Nous constatons que cette fonction unique semble bien reproduire l'ensemble des résultats obtenus pour les différents matériaux étudiés.

6. CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration en chlorure de sodium sur les propriétés à l'équilibre des matériaux. Pour chaque mortier nous avons ainsi établi les isothermes d'adsorption à 20°C pour des échantillons contenant initialement différentes quantités en chlorure de sodium.

Les isothermes d'adsorption obtenues mettent bien en évidence l'influence de la présence du NaCl dans l'eau interstitielle.

Nous avons montré que la démarche consistant à découpler les effets de la présence des ions chlorures de tous les autres effets sur les équilibres liquide vapeur permet une description assez correcte du comportement des matériaux.

Ceci nous a permis de proposer une fonction unique, pour les matériaux étudiés, permettant de prévoir la forme de l'isotherme d'adsorption pour n'importe quelle concentration en NaCl à partir de l'isotherme classique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HETEK 'Chloride penetration into concrete. State of the Art' Report no. 53 (Danish road directorate 1996).
- [2] 'Chloride penetration into concrete' Proceedings of the International RILEM Workshop in St Rémy Les Chevreuses (Oct 1996).
- [3] 'Corrosion of reinforcement' Proceedings of the Nordic Seminar in Lund (Fevrier 1995).
- [4] Bertin, M., Faroux, J. P. et Renault, J., 'Thermodynamique' (Dunod Université).
- [5] Bonnet S., 'Influence du chlore sur le comportement à l'équilibre et sur les propriétés de transfert de matériaux de génie civil',

- Thèse de l'INSA Toulouse, (France 1997).
- [6] Nielsen, L. F., 'Salts in porous materials', Technical Report of the building materials laboratory (The Technical University of Denmark 1991).
 - [7] Hedenblad G., 'Effect of soluble salt on the sorption isotherm' Moisture Research Group. Division of building materials (Lund Institute of Technologie 1998).
 - [8] Reardon, E. J., 'Chemical modeling of rock-water interaction', Course notes, Canada.
 - [9] Zemaitis, J. F. *et al.*, 'Handbook of aqueous electrolyte thermodynamics', AIChE, (1994).
 - [10] Gibbard, H. F., Scatchard, G., Rousseau, R. A. and Creek, J. L., 'Liquid-vapor equilibrium of aqueous sodium chloride, from 298 to 373 and from 1 to 6 molkg⁻¹, and related properties', *Journal of chemical of enginerering data*. **19** (3) (1974) 281.
 - [11] Robinson, R. A. and Stokes, R. H., 'Electrolyte Solutions'.
 - [12] Defay, R. et Prigogine, I., 'Tension superficielle et adsorption', (Éditions Desoer, Liège, 1951).
 - [13] Francy, O., Rapport d'avancement pour le LCPC d'avril 1997, (LMDC, Toulouse, France avril 1997).
 - [14] Dwi Argo, B., 'Détermination expérimentale de l'influence de l'hystérésis sur les propriétés hydriques de matériaux poreux du génie civil', Thèse de l'INSA de Toulouse (France 1994).
 - [15] Tang, L., 'Chloride transport in concrete - Measurement and prediction', Ph. D. Thesis, Departement of Building Materials, Chalmers University of Technology, (Göteborg, Suède, 1996).
 - [16] Baroghel-Bouny, V., 'Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyse et interprétation', Thèse du Laboratoire Central des Ponts et Chaussée (Paris 1994).
 - [17] Hedenblad, G., 'Influence of moisture and carbonatation on the transport of chlorides in concrete. Some ideas', Proceedings of the Nordic Seminar in Lund (February 1995).
 - [18] Baroghel-Bouny, V., Perrin, B. et Chemloul, L., 'Détermination expérimentale des propriétés hydriques de pâtes de ciment durcies. Mise en évidence des phénomènes d'hystérésis', *Mater. Struct.* **30** (200) (1997) 340-348.
 - [19] Miquel, A., 'Détermination expérimentale des caractéristiques hydriques des matériaux du bâtiment: contribution à la mise au point et validation de techniques nouvelles', Thèse de l'Université Paris XII, (Val de Marne 1997).