

# Action combinée du gel et de sels sur un milieu poreux

## Freezing combined with salts actions on porous media

QIANG ZENG<sup>a,b</sup>, TEDDY FEN-CHONG<sup>b</sup>, PATRICK DANGLA<sup>b</sup>, KEFEI LI<sup>a</sup>, SÉBASTIEN BOUTEILLE<sup>c</sup>

*a. Université Tsinghua, Institut des Matériaux de Construction, Beijing 100084, R. P. Chine*

*b. Université Paris-Est, U.R. Navier - LMSGC, 77420 Champs-sur-Marne, France*

*c. CETE de Lyon - Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées - GOAGPC, 69674 Bron, France*

### Résumé :

*Nous nous intéressons à l'impact mécanique de la solidification du liquide interstitiel quand celui-ci est un électrolyte fort comme les solutions salines. Pour cela, nous mettons en place un modèle poromécanique pour construire la loi de comportement. Une première application est faite sur une structure 1D mise en contact avec une solution de chlorure de sodium, comme dans le cas de l'écaillage des bétons par le gel.*

### Abstract :

*We aim at estimating the mechanical impact following the solidification of the interstitial liquid consisting of a strong electrolyte like saline solutions. To do so, use is made of a poromechanical modelling to build up the material behaviour law. A first application is done for a 1D structure in contact with a sodium chloride solution, as in the case of concrete frost scaling.*

**Mots clés :** thermodynamique des mélanges, glace, surfusion capillaire

## 1 Introduction

Lorsqu'ils sont soumis à des cycles de gel/dégel, des géomatériaux comme les bétons peuvent subir de graves détériorations, superficielles et/ou internes. Le premier type d'altération (appelé écaillage) est le plus fréquemment rencontré en France : il constitue l'un des problèmes technologiques majeurs posés pour le comportement à long terme des matériaux cimentaires en ambiance hivernale modérée en présence de sel fondant.

Afin d'aider à mieux maîtriser ce problème de durabilité, nous cherchons à mieux comprendre et quantifier le couplage entre l'action des sels et les phénomènes accompagnant la solidification de la solution porale. Nous illustrons ceci par la construction d'une loi de comportement (LdC) et son application pour le calcul des contraintes apparaissant dans une structure 1D en ciment soumise à un refroidissement en surface et en contact avec une solution de chlorure de sodium.

## 2 LdC : solidification de la solution interstitielle + poroélasticité insaturée

À des températures négatives pouvant aller jusqu'à  $-60^{\circ}\text{C}$ , le volume des pores capillaires<sup>1</sup> d'un matériau tel qu'un béton (initialement saturé en liquide) est biphasique. Il y existe une phase solide (la glace) coexistant avec une phase liquide (la solution saline), non seulement par abaissement cryoscopique du point de congélation [1], mais aussi par effet des forces d'interaction de surface [2], ce qui est appelé surfusion capillaire.

Ce phénomène est pris en compte par la combinaison de deux lois thermodynamiques. La première est l'équilibre thermo-chimique entre l'eau gelée (i) et l'eau de la solution électrolytique (w) (non nécessairement idéalement diluée [3, 4]). Cet équilibre conduit à une relation entre la pression de la glace  $p_i$ , celle de la solution  $p_l$ , la température  $T$  et l'activité de l'eau de la solution saline  $a_w$ , sous la forme

$$v_i(p_i - p_0) = v_w(p_l - p_0) - \Delta s_m(T - T_0) + RT \ln a_w \quad (1)$$

Les  $v_i$  sont les volumes molaires,  $\Delta s_m$  est l'entropie molaire de fusion, et  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$  la constante des gaz parfaits. Dans l'hypothèse de dilution infinie,  $a_w$  est égale à la fraction molaire d'eau. Cependant, au-delà de 2 mol/L de NaCl, l'activité de l'eau s'écarte significativement de l'approximation diluée [3, 4] et

<sup>1</sup>Dans le cas des bétons, la porosité capillaire est habituellement définie comme l'ensemble des pores de tailles comprises entre 2.5 nm et le  $\mu\text{m}$ .

nous devons alors avoir recours à d'autres expressions plus précises comme celle formulée par Pitzer [5] ou Lin et Lee [6]. La deuxième est une loi d'état, relation entre le degré de saturation en liquide  $S_l$ , la différence de pression  $p_i - p_w$  et la température. Elle trouve son origine dans l'énergie des interfaces liquide-solides du réseau de pores et elle peut se déduire des isothermes de sorption/désorption de vapeur d'eau [7]. Combinées avec (1), il est alors possible de déterminer, pour chaque matériau, la courbe de teneur en liquide non gelée en fonction de la température et de la concentration en sels, comme illustré par la figure 1.

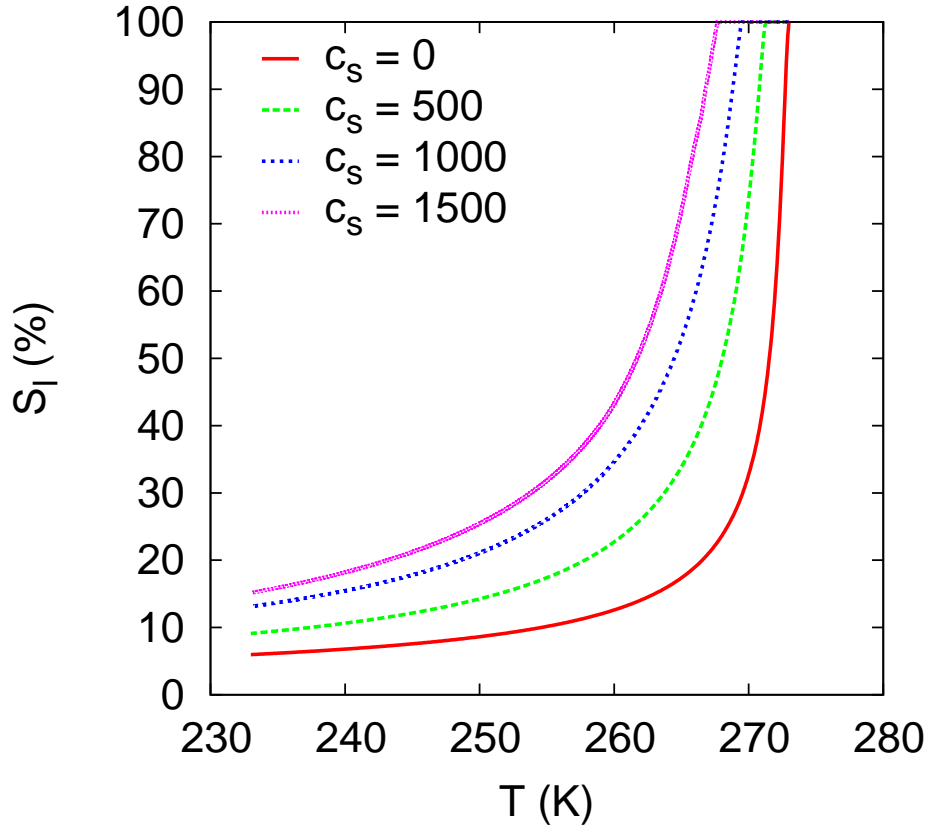


FIG. 1 – Saturation en liquide au cours du refroidissement d'un matériau initialement saturé en solution électrolytique. Les concentrations initiales en sel (NaCl) sont  $c_s = 0, 500, 1000,$  et  $1500$  mol/m<sup>3</sup>. Comme attendu, plus  $c_s$  augmente, moins de glace se forme dans le réseau poreux.

Ces phénomènes peuvent conduire, par couplage mécanique, à des déformations  $\underline{\underline{\epsilon}}$  et des contraintes  $\underline{\underline{\sigma}}$  macroscopiques que nous nous proposons de modéliser. Le cadre adopté pour cette modélisation est l'approche générale proposée dans [8, 9]. Rappelons le résultat de cette modélisation.

Si le réseau de pores n'était soumis qu'à une pression uniforme,  $p$ , quelque soit la nature du fluide occupant les pores (liquide ou gelé), le comportement mécanique du milieu poreux pourrait être décrit raisonnablement par une loi (thermoporo)élastique sous la forme

$$\underline{\underline{\sigma}} = \lambda \text{tr} \underline{\underline{\epsilon}} \underline{\underline{1}} + 2\mu \underline{\underline{\epsilon}} - bp + a\theta \underline{\underline{1}} \quad (2)$$

Par ailleurs on pourrait montrer que la variation de porosité du matériau,  $\varphi = \phi - \phi_0$  serait donnée par

$$\varphi = b \text{tr} \underline{\underline{\epsilon}} + \alpha_\varphi \theta + p/N \quad (3)$$

Le rapport  $\varphi/\phi_0$  représentant la déformation du réseau de pores, on pourrait aussi montrer qu'un sous ensemble de pores  $J$ , de porosité partielle  $\phi_{0J}$ , subit une variation de porosité partielle égale à  $\varphi_J = \varphi \phi_{0J}/\phi_0$  montrant ainsi que tous les pores se déforment de manière identique, propriété que nous appellerons iso-déformabilité du réseau de pores.

Cependant, dans le cas qui nous occupe ici, la pression n'est pas uniforme dans le réseau de pores puisque les pores gelés sont soumis à une pression  $p_i$  et les pores non gelés à une pression  $p_l$ . Le modèle précédent peut cependant se généraliser en prenant en compte une déformation a priori différente pour chaque réseau de pores. Soient alors  $\varphi_i$  et  $\varphi_l$  les déformations des 2 réseaux de pores (i.e. les variations relatives de volume) de telle sorte que les porosités partielles correspondantes soient égales chacune à  $\phi_J = \phi_0 S_J + \varphi_J$  ( $J = i, l$ ). Cette

dernière relation indique clairement que le volume actuel du réseau de pores occupé par la phase  $J$  est dû à la contribution d'une part du processus d'invasion du réseau par la phase  $J$  et d'autre part de la déformation des pores  $J$ . On peut montrer alors que  $\varphi_1 = S_1\varphi + \delta$  et  $\varphi_i = S_i\varphi - \delta$ , où  $\delta$  représente l'écart par rapport à l'iso-déformabilité des pores. Dans le cadre d'une généralisation du modèle poroélastique précédent, cet écart est donné par

$$\delta = \frac{S_i S_1}{G} (p_1 - p_i) \quad (4)$$

où  $G$  est un coefficient élastique macroscopique caractérisant l'élasticité du solide en cisaillement. Une approche micromécanique montrerait d'ailleurs que  $G$  peut être approché par  $\frac{4}{3} \frac{\mu_s}{\phi_0}$  avec  $\mu_s$  le module de cisaillement du constituant solide.

Les équations précédentes (2) et (3) restent valables à condition de remplacer la pression par une pression équivalente donnée par  $p = S_1 p_1 + S_i p_i - 2/3 U$  où  $U$  est l'énergie stockée dans les interfaces liquide-solides du réseau poreux. Comme  $U$  est d'un ordre de grandeur bien plus faible que les autres termes, notamment pour  $T \geq -20^\circ\text{C}$ , il peut être négligé dans l'expression de la pression équivalente.

D'autres effets comme la différence de densité entre la glace et le liquide ou l'effet darcéen des transports sont pris en compte, de façon classique, dans cette modélisation.

Cet ensemble de lois constitutives d'un élément de volume de milieu poreux soumis au froid et initialement saturé en solution électrolytique est une généralisation du cas saturé en eau pure, cas validé dans [9, 10] et résumé dans la synthèse présentée dans [11]. Dans l'attente de travaux expérimentaux d'écaillage en présence de sels, en cours de lancement, une des applications possibles du modèle est simplement présentée ci-dessous.

### 3 Un exemple de simulation numérique 1D

À titre d'illustration des applications possibles, nous considérons un échantillon sous la forme d'une structure unidimensionnelle composée d'un milieu isotrope de longueur  $L = 20\text{cm}$ . L'échantillon est initialement à  $0^\circ\text{C}$ . À  $t = 0$ , la surface en  $x = 0$  est soumise à un refroidissement décrit dans la figure 2. La surface en  $x = L$  est mise à la température constante de  $10^\circ\text{C}$ .

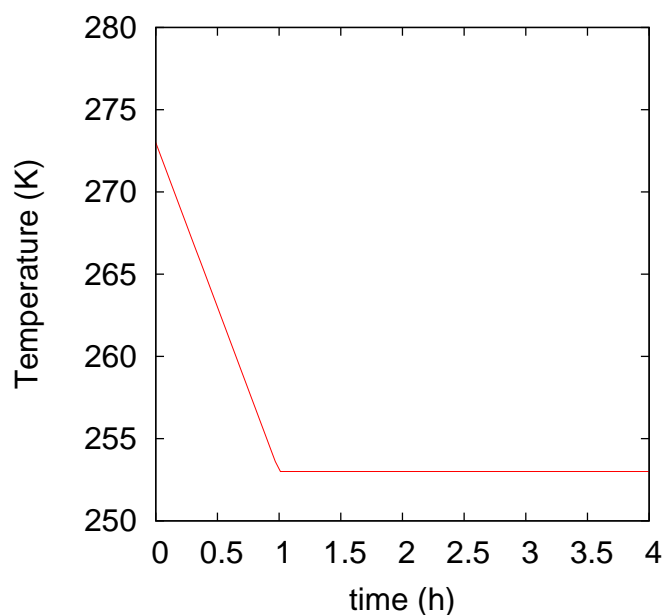


FIG. 2 – Refroidissement imposé à la surface  $x = 0$  du matériau ;  $T = -20^\circ\text{C}$  jusqu'à 24 h.

Dans cette étude, on n'applique aucune contrainte mécanique extérieure à l'échantillon. Nous supposons enfin qu'une couche de glace imperméable est formée au niveau de la surface soumise au gel-dégel. Dans ce cas, aucun flux d'eau ne se produit au travers de cette surface. Le calcul des contraintes dans ce problème de poroélasticité isotrope, linéaire, et anisotherme est mené de façon classique en résolvant l'équation de la chaleur (avec chaleur latente), et en exprimant la conservation des masses et des quantités de mouvement. L'ensemble de la démarche, ainsi que les données matériaux et physico-chimiques, est également présenté de façon exhaustive dans [3, 10].

La figure 3 montre les variations spatiale et temporelle de la contrainte qui s'exerce dans la matrice solide minérale du matériau poreux, saturé. Dans les 2 cas, elle montre une forte localisation de la contrainte près de la

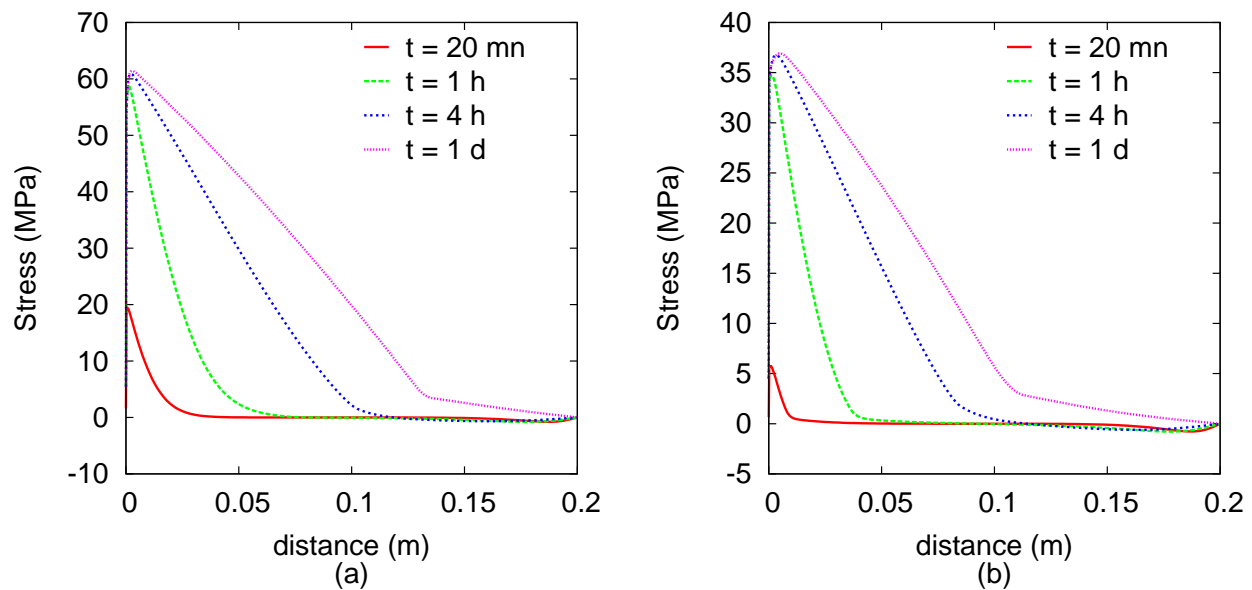


FIG. 3 – Profils de contrainte pour le refroidissement représenté à la figure 2. Le matériau est une pâte de ciment de rapport E/C=0.4 et de degré de saturation en liquide donné par la figure 1. Cas (a) : eau pure ; cas (b) : solution saline initiale à 1mol/L de NaCl.

surface dont l'amplitude est suffisante pour entraîner un endommagement superficiel, analogue au phénomène d'écaillage.

## Références

- [1] Atkins P. and Paula J. D. Chimie Physique. de Boeck, Bruxelles, 2008.
- [2] Defay R., Prigogine I., Bellemans A., and Everett D. H. Surface Tension and Adsorption. Longmans, Londres, 1966.
- [3] Nguyen T. Q. Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires. PhD thesis, École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, France, 2007.
- [4] Nguyen T. Q., Petkovic J., Dangla P., and Baroghel-Bouny V. Modelling of coupled ion and moisture transport in porous building materials. Construction and Building Materials, 22, 2185–2195, 2008.
- [5] Pitzer K. S. Theory : ion interaction approach - activity coefficients in electrolyte solutions. In Pytkowic R. M., editor, CRC Press, pages 157–208. 1979.
- [6] Lin C. and Lee L. A two-ionic parameter approach for ion activity coefficients of aqueous electrolyte solutions. Fluid Phase Equilibria, 205, 69–88, 2003.
- [7] Baroghel-Bouny V. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. part I : essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. Cement and Concrete Research, 37, 414–437, 2007.
- [8] Coussy O. Poromechanics. John Wiley & Sons, 2004.
- [9] Coussy O. and Monteiro P. Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures. Cement and Concrete Research, 38, 40–48, 2008.
- [10] Fabbri A., Coussy O., Fen-Chong T., and Monteiro P. J. M. Are deicing salts necessary to promote scaling in concrete? Journal of Engineering Mechanics, 134(7), 589–598, 2008.
- [11] Fen-Chong T. Durabilité sous percolation et/ou cristallisation confinée en milieu poreux. Université Paris-Est Marne-la-Vallée, Habilitation à Diriger des Recherches en Génie Civil, 21 avril 2008. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00287116/fr/>.