



**HAL**  
open science

# Attaque sulfatique externe des matériaux cimentaires : Impact de différents facteurs âge, composition du liant, présence de chlorures

Rim Ragoug

► **To cite this version:**

Rim Ragoug. Attaque sulfatique externe des matériaux cimentaires: Impact de différents facteurs âge, composition du liant, présence de chlorures. Génie civil. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT: 2016PESC1148 . tel-01552785

**HAL Id: tel-01552785**

**<https://theses.hal.science/tel-01552785v1>**

Submitted on 3 Jul 2017

**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.



UNIVERSITÉ —  
— PARIS-EST

Ecole Doctorale : SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

Thèse présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Paris-Est**

Spécialité : Structures et Matériaux  
Par

**Rim RAGOUG TOUHAMI**

***Attaque sulfatique externe des matériaux cimentaires  
– Impact de différents facteurs âge, composition du  
liant, présence de chlorures***

Thèse soutenue le 29 Septembre 2016 devant le jury composé de :

M. Karim Aït-Mokhtar	Professeur des universités	Rapporteur
Mme Myriam Carcasses	Professeur des universités	Rapporteur
M. Ahmed Loukili	Professeur des universités	Examineur
M. Nicolas Roussel	Directeur de recherche (HDR)	Examineur
M. Jean-Michel Torrenti	Professeur ENPC	Directeur de thèse
M. Fabien Barberon	Docteur	Co-Encadrant de thèse
M. Othman Omikrine-Metalssi	Chargé de recherche	Co-Encadrant de thèse
M. Loïc Divet	Chef de groupe CPDM	Membre invité
M. Jean-Baptiste D'Espinose de Lacaillerie	Maître de conférences	Membre invité

**« Le désaccord pourrait être le chemin le plus court entre deux opinions »**

**De Gibran Khalil Gibran**

## Remerciements

Cette thèse est le fruit de plusieurs années d'étude et d'intérêt à la discipline du génie civil de l'échelle de la structure à celle du matériau. Elle est aussi l'aboutissement de plusieurs sacrifices et de choix, pas toujours les plus faciles... Je tiens à remercier très chaleureusement et en premier lieu mes parents. Sans leur support, leur encouragement et leur amour inconditionnel, je n'aurais pas pu atteindre mes objectifs. Je remercie mon père pour m'avoir transmis sa passion pour la science et la découverte et je remercie ma mère pour m'avoir éduquée sa persévérance et sa patience. Mes remerciements vont aussi à mon petit frère, pour être souvent connecté! Je le remercie pour les moments d'humour partagés, pendant mes nuits de rédaction ou de correction de ce manuscrit. Mes pensées vont aussi à mon grand frère et mon modèle à sa manière, Sadok qui nous a malheureusement quittés bien trop tôt...Un jour, nous avons un débat sur le développement durable et les différentes règlementations. Il m'avait dit, puisque tu t'y intéresses, tu pourras contribuer à ta façon aux changements. J'avais répondu naïvement à l'âge de 20 ans, pour cela, il faudra au moins faire une thèse...

Je souhaite exprimer mes remerciements les plus sincères à mon mari, Bessem. Je lui dois un grand merci pour avoir tout partagé avec moi dès le début, mes moments de doute comme mes moments de confiance, les instants de bonheur comme les instants de stress et de fatigue. Malgré la distance, il a su toujours trouver les mots et les arguments pour m'encourager à mener à bien mes projets. Merci tout simplement, d'être toujours présent lorsque j'en avais besoin !

Mes remerciements vont au Professeur Myriam Carcasses et au Professeur Karim Aït-Mokhtar pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Je remercie aussi le Professeur Ahmed Loukili de m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Jean-Michel Torrenti pour m'avoir accompagnée et soutenue durant ma thèse. Ses conseils avisés m'ont aidée et guidée tout au long de mon parcours de recherche et de la rédaction de ce manuscrit.

Je souhaite remercier Othman Omikrine-Metalssi pour son encadrement, son encouragement et son aide précieuse dans toutes les étapes de mon travail. Je ne saurais oublier l'importance de son attention et de sa confiance.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude envers mon encadrant, Fabien Barberon tout d'abord pour m'avoir choisie et si bien accueillie au sein du laboratoire Pôle ingénierie Matériaux de Bouygues Construction (PIM). Je tiens surtout à le remercier pour son accompagnement, ses conseils formateurs et sa disponibilité. Il fut un réel soutien tout au long de ces années de travail de recherche et de rédaction, avec sa gestion sage des diverses difficultés rencontrées.

Je ne saurais oublier, bien sûr Nicolas Roussel qui plus qu'un membre de mon comité de suivi de thèse, fut un moteur pour la qualité de ce travail et son originalité. Je ne le remerciais jamais assez, pour sa présence et la formation solide qu'il m'a apportée. Il m'a transmis sa passion de la recherche, m'encourageant à aller au bout de mes idées et de mes résultats expérimentaux. Je lui exprime toute ma gratitude pour ces années de travail.

J'exprime aussi ma reconnaissance à Philippe Gégout. Je le remercie pour les nombreux échanges très constructifs sur la complexité de ce matériau qui nous passionne, le béton ! Je le remercie, également pour sa bonne humeur, ses encouragements permanents et sa confiance.

Ma sincère gratitude va aussi à Loïc Divet dont l'aide et les conseils précieux ont contribué à la qualité de ce projet de recherche, dès son début. Je le remercie d'avoir partagé ses connaissances sur la chimie des matériaux cimentaire et sa connaissance particulière des laitier de haut-fourneau. Je le remercie aussi, d'avoir rendu en plus de la qualité, la quantité du travail expérimental possible, en m'accueillant au sein du laboratoire CPDM de l'IFSTTAR, où la majeure partie des essais d'investigation a été réalisée.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à Jean-Baptiste D'Espinose de Lacaillerie, pour l'intérêt qui a porté à mon travail, pour ces conseils et sa disponibilité lors de ma présence à l'ESPCI de Paris, pour mener à bien mes essais de RMN et lors des

réunions de suivis organisées pour cette partie du travail. Ce travail avec lui fut une expérience enrichissante et constructive.

Je souhaite remercier toute l'équipe technique du PIM, Serge Kocaba, Christophe Vallée et Dominique Voltz, pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter pour mener à bien mon travail. Je remercie pareillement, tous mes collègues du PIM, Christelle Chevallier, Philippe Fonollosa, Stéphanie Vildaer, Mathieux Jousset, Yan Taibi et Thomas Lebailly pour cette expérience humainement très riche.

Je tiens aussi à remercier mes collègues de l'équipe de CPDM pour leur contribution et leur aide afin de mener à terme les investigations expérimentales, Gérard Plateret, Bruno Zitoun, Franck Ladouceur, Julien Vincent, Béatrice Desrues, Stéphane Lavaud et Mikaël Saillio.

Je remercie Jean-François Bouteloup pour son énergie débordante et son aide précieuse tout au long de ce travail et surtout durant la période de réinstallation du laboratoire. J'adresse un grand merci aussi, à toute l'équipe du laboratoire FM2D de l'IFSTTAR, Jean Daniel Simitambe, Assia Tegguer, Teddy Fen-Chong, Baraka Mohamed, Ingrid Lerebourg, Sylvain Pradelle, Mike Jabbour, Yushan Gu et Aiman Yacoub.

Je remercie tout particulièrement Paul Rambach qui a travaillé avec moi comme stagiaire. Je le remercie pour son implication, son sérieux et sa bonne humeur.

Je tiens à remercier bien sûr notre équipe de choc, Nadia Massoussi, Héla Bessais-Bey, Jennifer Naël, Emmanuel Keïta et Patrick Belin. Je n'oublie pas Aurélie Favier qui m'a si bien accueilli à l'IFSTTAR pendant mon début de thèse.



## Résumé

Les structures en bétons sont souvent exposées dès le jeune âge (décoffrage) à des milieux pouvant être agressifs vis-à-vis leur durabilité. Par exemple dans le cas des structures marines, celles-ci sont directement au contact d'une eau de mer riche en ions chlorure et sulfate. L'attaque sulfatique externe (ASE) affecte surtout la pâte de ciment par des mécanismes physico-chimiques complexes et couplés entraînant la ruine mécanique, souvent liée à l'expansion par la formation de produits tels que le l'ettringite et le gypse. Les ions chlorure quant à eux peuvent engendrer une corrosion des armatures. Ces deux pathologies sont largement étudiées dans la littérature. Cependant, l'attaque sulfatique externe est encore sujette à controverses, ce qui peut expliquer l'absence d'un essai normalisé européen. La prédiction de la durée de vie des ouvrages dans des conditions couplant le jeune âge, la prise en compte des ions sulfate et chlorure ainsi que le pH du milieu peut être très complexe. Dans ce contexte, nous avons tout d'abord comme finalité avec cette étude de proposer un essai le plus représentatif possible des conditions d'exposition réelles, particulièrement dans le cas de l'ASE. L'attention est portée sur les effets de la cure sur les aspects physico-chimiques de l'ASE, du transfert et de l'interaction de la matrice cimentaire avec les ions chlorure en conditions saturées et de semi-immersion. Sont également étudiés les influences d'un environnement couplant ces deux ions délétères sur les évolutions de la microstructure des pâtes de ciment jeunes et matures à base de ciment Portland, pour deux types de ciment un CEM I et un ciment composé au laitier, de type CEM III/A. Le couplage de plusieurs techniques d'analyses expérimentales a permis la prise en compte de l'aspect physique du transport ionique et de l'aspect chimique par la quantification de la microstructure avant et après la contamination éventuelle par les ions. Cette quantification est réalisée en couplant plusieurs méthodes expérimentales comme les analyses thermiques ATG/ATD et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN de l' $^{27}\text{Al}$  et du  $^{29}\text{Si}$ ). Dans le cas de l'ASE, ces analyses ont montré à la fois l'effet neutre de la cure sur la propagation des ions sulfate dans la matrice et l'effet important sur les mécanismes de fixation chimique entre les ions sulfates apportées par la solution et les



hydrates de la pâte de ciment. Ces essais ont aussi mis en évidence l'effet néfaste de l'exposition dès le jeune âge à la solution de sulfate de sodium dans le cas des pâtes de ciment au laitier. A l'inverse la cure saine et longue dans l'eau a un effet négatif vis-à-vis de la résistance à l'ASE des pâtes de ciment Portland. La compétition ionique dans le cas du couplage est mise en évidence. Cette dernière a un effet sur la fixation des ions chlorure. La capacité de fixation des ions chlorure est diminuée en présence des ions sulfate, surtout dans le cas des pâtes de ciment Portland.

*Mots Clés: pâte de ciment, ciment composé, attaque sulfatique externe (ASE), jeune âge, chlorure, couplage ionique, RMN <sup>29</sup>Si et RMN <sup>27</sup>Al, ATG/ATD, ICP*

## Abstract

In industrial practice, concrete structural elements are exposed to various physical and chemical aggressions as soon as their formwork is removed. This early age exposure has an obvious influence on the element future transfer properties. Indeed, in some cases, these structures are directly immersed in sea water, rich in chloride and sulfate ions. Ingress of sulfate ions from the external environment and its consequences on the microstructure are known as External Sulfate Attack (ESA). Sulfate ion in seawater or underground can attack the cement paste leading to expansion and strength loss. This expansion is usually related to ettringite and gypsum precipitation. The chloride ions can cause corrosion of the reinforcements steel bars. These two pathologies are widely studied in the literature. However ESA is still controversial, which may explain a European standardized test is not yet existing. Predicting the durability of concrete under conditions involving an early age exposure, the inclusion of chloride and sulfate ions and the pH of the external mixtures can be very complex. One of the aim of this work is to propose a test as representative as possible of field conditions, particularly to study the ESA under controlled conditions (the pH and the external solution content). Tests are performed in saturated and partially-immersed conditions. We focus on the initiation process of this degradation. The physicochemical aspects of ESA are studied. The impact of an early age exposure is highlighted in the case of ESA and chloride ingress. The microstructure changes are monitored by using several experimental techniques such as NMR ( $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Si}$ ), ICP, TGA, XRD and SEM. These analyses showed a neutral effect of an early age exposure on the sulfate ingress in both cement types (CEM I and CEM III/A). However, a negative effect of slag cement is observed after only 3 months of exposure the sulfate sodium solution at early age. Also, no cracking is observed when the slag cement pastes are exposed after curing. Conversely, Portland cement paste resist very well and long to ASE, for an early age exposure and fail for the cured specimens. Ionic competition in the coupling case is highlighted. This competition

has a mixed effect on the transport and attachment of chloride ions. The chloride binding is lower in the presence sulfate ions, in the case of Portland cement pastes.

Key words: cement paste, External sulfate attack (ESA), early age, chloride and sulfate ingress, marine environment, *RMN <sup>29</sup>Si and RMN <sup>27</sup>Al, ATG/ATD, ICP*

# Table des Matières

« Le désaccord pourrait être le chemin le plus court entre deux opinions » .....	2
De Gibran Khalil GibranRemerciements .....	2
Résumé .....	7
Abstract .....	9
Table des Matières .....	11
Glossaire .....	17
Liste des Figures .....	19
Liste des Tableaux .....	30
Introduction .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
ETAT DE L'ART .....	38
1.1 Les pâtes de ciment durcies .....	39
1.1.1 Introduction .....	39
1.1.2 Le ciment anhydre .....	39
1.1.3 Le laitier de haut-fourneau .....	41
1.1.4 L'hydratation du ciment de portland .....	42
1.1.5 Les propriétés des produits d'hydratation .....	46
1.1.6 Conséquences physiques de la réaction d'hydratation .....	56
1.1.7 L'hydratation des ciments au laitier de haut fourneau .....	59
1.1.8 Effet de l'addition en anhydrite (sulfate de calcium) sur l'hydratation du ciment Portland et du ciment avec addition de laitier .....	64
1.2 L'attaque sulfatique externe, ASE .....	64
1.2.1 Introduction .....	64
1.2.2 Les différents aspects et approches de l'ASE .....	66

1.2.3	Complexité des mécanismes de dégradation mécanique de la pathologie et paramètres influençant l'ASE.....	80
1.2.4	Comment l'ASE est évaluée, différents tests existants.....	89
1.3	Effet de la présence des chlorures sur l'ASE, compétition chlorure/sulfate.....	95
1.3.1	Introduction .....	95
1.3.2	Description phénoménologique de la pénétration des chlorures.....	97
1.3.3	Interaction physico-chimiques entre les ions chlorure et la matrice cimentaire.....	97
1.4	Conclusion .....	109
STRATEGIE EXPERIMENTALE.....		110
1.5	Introduction.....	111
1.6	Matériaux et conditions d'exposition.....	112
1.6.1	Matériaux utilisés .....	112
1.6.2	Conditions d'exposition .....	116
1.7	Méthodes d'analyse et de suivi de l'évolution de la microstructure.....	123
1.7.1	Transport ionique, méthodes de quantification .....	125
1.7.2	Méthodes d'analyse microstructurale .....	126
1.8	Conclusion .....	137
ETUDE DE L'ATTAQUE SULFATIQUE EXTERNE SUR PATE DE CIMENT PORTLAND MATURE.....		139
1.9	Etude du comportement macroscopique : le transport ionique.....	140
1.9.1	Profils de transport des ions sulfate.....	140
1.9.2	Lixiviation des ions calcium.....	150
1.10	Observation visuelle et monitoring de la dégradation de la pâte de ciment.....	155
1.10.1	Cas des pâtes de ciment PCO-0,60 .....	155
1.10.2	Cas des pâtes de ciment PCO-0,45.....	156
1.10.3	Les différentes théories possibles pour expliquer les dégradations .....	159

---

1.10.4	Caractérisation générale du matériau sain .....	161
1.10.5	Analyse quantitative par RMN du <sup>29</sup> Si du degré d'hydratation et de la structure des C-S-H .....	166
1.10.6	Distribution des espèces aluminium dans la pâte de ciment saine quantifiée par RMN de l' <sup>27</sup> Al : .....	169
1.10.7	Synthèse des différentes proportions d'hydrates et anhydre dans la pâte de ciment saine avant ASE .....	171
1.11	Aspect chimique de l'ASE : évolution de la composition de la microstructure par différentes analyses chimiques .....	172
1.11.1	Mise en évidence de la fixation chimique des ions sulfate en interaction avec les hydrates de la pâte de ciment.....	172
1.11.2	Mise en évidence de la lixiviation de la CH.....	177
1.11.3	Impact de l'exposition à la solution de sulfate de sodium sur la structure des C-S-H .....	179
1.11.4	Résumé des évolutions mesurées et des mécanismes déduits.....	181
1.12	Conclusion.....	182
EFFET DU JEUNE AGE SUR L'ASE.....		184
1.13	Effet d'une exposition dès 24 h à la solution de sulfate de sodium sur le transport des ions sulfate vers la matrice cimentaire. ....	185
1.13.1	Transport des ions sulfate dans le cas d'une exposition à la solution de sulfate de sodium, dès le jeune âge.....	185
1.13.2	Effet du ratio E/C sur le transport des ions sulfate .....	191
1.14	Observations visuelles et monitoring de l'évolution de la microstructure par MEB associé à l'EDX.....	193
1.14.1	Observations visuelles.....	193
1.14.2	Suivi de l'évolution de la microstructure par analyse MEB-EDX.....	196
1.15	Aspect chimique et interaction avec la microstructure .....	199
1.15.1	Mise en évidence de la lixiviation des ions calcium .....	199

1.15.2	Réactions chimiques en présence des ions sulfate, mise en évidence de l'importance de l'équilibre thermodynamique initial du matériau .....	204
1.15.3	Suivi de la modification de la distribution de taille de pore dans les deux cas d'exposition.....	210
1.16	Conclusion.....	211
EFFET DU LAITIER SUR L'ASE DES LE JEUNE AGE ET APRES MATURATION .....		215
1.17	Observations visuelles .....	216
1.17.1	Suivi des pâtes de ciment PCL, exposées à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge. ....	216
1.17.2	Suivi des pâtes de ciment PCL, exposées à la solution de sulfate de sodium après 1 an de cure saine.....	217
1.17.3	Suivi visuel des pâtes de ciment PCL-0,45 exposées dès le jeune âge et après maturation à la solution de sulfate de sodium.....	218
1.18	Profils de transfert des ions sulfates, aspect cinétique de l'ASE, mode de transfert et auto-ralentissement.....	219
1.18.1	Profils de transfert des ions sulfate dans le cas des pâtes de ciment matures PCL-0,60.....	219
1.18.2	Profils de transfert des ions sulfate dans le cas des pâtes de ciment jeunes, PCL-0,60-JA.....	222
1.18.3	Effet d'une exposition dès le jeune âge sur les pâtes de ciment PCL-0,60.	225
1.18.4	Synthèse sur l'effet du ciment au laitier et de la cure sur le processus de transfert des ions sulfate.....	226
1.19	Caractérisation du matériau jeune et mature, avant exposition à la solution de sulfate de sodium.....	228
1.19.1	Suivi et quantification du taux d'hydratation et de l'évolution des C-S-H.	228
1.19.2	Composition chimique globale des pâtes de ciment PCL-0,60 .....	232
1.19.3	Estimation de la teneur en Portlandite .....	233
1.19.4	Quantification de la distribution des phases aluminates .....	234

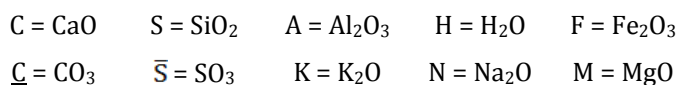
1.19.5 Synthèse .....	238
1.20 Effet du laitier sur les interactions avec la microstructure de la pâte de ciment durant l'ASE.....	239
1.20.1 Cas de l'exposition à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge .....	239
1.20.2 Cas de l'exposition à la solution de sulfate de sodium, après 1 an de cure saine 251	
1.21 Conclusion.....	257
IMPACT DE LA PRESENCE DES IONS CHLORURE SUR LES ASPECTS DE L'ASE ET VICE VERSA .....	263
1.22 Quantification de la pénétration ionique à différentes échéances de cure pour les deux pâtes de ciment de l'étude .....	264
1.22.1 Etude de l'effet de la cure sur le transfert des ions chlorures dans le cas du protocole P1.....	264
1.22.2 Effet de la présence des ions sulfate sur le transfert des ions chlorure	
<b>Erreur ! Signet non défini.</b>	
1.23 Effet de la solution chlorure-sulfate sur les interactions chimiques avec la microstructure .....	274
1.23.1 Suivi de l'évolution des interactions chimiques avec la microstructure ....	274
1.23.2 Impact du couplage ionique sur la distribution des espèces aluminium ...	277
1.24 Conclusion générale sur l'effet du couplage sur les aspects physico-chimique des deux pathologies étudiées.....	282
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	285
ANNEXE A : RESULTATS BRUTS D'ATG ET DE DRX.....	292
ANNEXE B : DETAILS DES CALCULS DE QUANTIFICATION DES PHASES SOLIDES DE LA PATE DE CIMENT .....	297
B.1 Quantification des phases aluminates .....	300
B.2 Quantification des C-S-H .....	301
ANNEXE C : EXPERIENCES DE RMN MAS ( $^{29}\text{SI}$ ET $^{27}\text{AL}$ ) .....	305



C.1 RMN du silicium $^{29}\text{Si}$ .....	305
C.2 RMN de l'aluminium $^{27}\text{Al}$ .....	307
BIBLIOGRAPHIE.....	310

# Glossaire

Dans ce mémoire nous avons recours aux notations cimentières pour décrire les transformations chimiques.



Ces nomenclatures simplifiées des oxydes nous amènent aux écritures ci-dessous des hydrates et anhydres.

$C_3S$	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicate tricalcique (alite)
$C_2S$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Silicate bicalcique (belite)
$C_4AF$	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Aluminoferrite tétracalcique
$C_3A$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Aluminate tricalcique
$C_2\bar{S} \cdot \text{H}_2$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	Gypse
$\underline{C}\underline{C}$	$\text{CaCO}_3$	Carbonate de calcium
$CH$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Hydroxyde de calcium, Portlandite
$C\text{-}S\text{-}H$	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Silicate de calcium hydraté
$C\text{-}A\text{-}S\text{-}H$	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Silico-aluminate de calcium hydraté
$\text{AFt}$ $3C_3A \cdot 3C_2\bar{S} \cdot H_{32}$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Tri-sulfo-aluminate de calcium hydraté, Ettringite
$\text{AFm}$ $3C_3A \cdot C_2\bar{S} \cdot H_{12}$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Mono-sulfo-aluminate de calcium hydraté

Les abréviations pour désigner les matériaux utilisés sont listées ci-dessous :

PCO	Pâte de ciment à base de CEM I
PCL	Pâte de ciment à base de CEM III/A
PCO-0,60	Pâte de ciment à base de CEM I, avec un ratio E/C = 0,60 et après 1 an de cure saine dans l'eau du réseau
PCL 0,60	Pâte de ciment à base de CEM III/A, avec un ratio E/C = 0,60 et après 1 an de cure saine dans l'eau du réseau
PCO-0,45	Pâte de ciment à base de CEM I, avec un ratio E/C = 0,45 et après 1 an de cure saine dans l'eau du réseau
PCL-0,45	Pâte de ciment à base de CEM III/A, avec un ratio E/C = 0,45 et après 1 an de cure saine dans l'eau
PCO-0,60-JA	Pâte de ciment à base de CEM I, avec un ratio E/C = 0,60 démoulée après 24 heures de coulage et exposée à cette échéance à la solution saline
PCL-0,60-JA	Pâte de ciment à base de CEM III/A, avec un ratio E/C = 0,60 démoulée après 24 heures de coulage et exposée à cette échéance à la solution saline
PCO-0,45-JA	Pâte de ciment à base de CEM I, avec un ratio E/C = 0,45 démoulée après 24 heures de coulage et exposée à cette échéance à la solution saline
PCL-0,45-JA	Pâte de ciment à base de CEM III/A, avec un ratio E/C = 0,45 démoulée après 24 heures de coulage et exposée à cette échéance à la solution saline

# Liste des Figures

Figure 1-1: Clinker du ciment de Portland, A= cristaux polygonaux de  $C_3S$  ou alite, B : cristaux arrondis de  $C_2S$  ou bélite, C=phase interstitielle, liquide à la température de cuisson, formée de  $C_3A$  en microcristaux (gris) enchevêtrés avec  $C_4AF$  (blanc réfléchissant). Microscopie Optique en lumière réfléchie. Section polie attaquée par  $HNO_3+NaOH$  (x200), « la durabilité des bétons, 2008 » ..... 41

Figure 1-2: Morphologie des C-S-H : (a) Image en MEB des C-S-H, poussant à la surface des grains d'alite (b) : image des C-S-H en microscopie à force atomique [REGOURD M. HORNAIN H., 1975]. La différence de morphologie entre les deux images est due au fait que le vide du microscope électronique à balayage déshydrate le C-S-H et modifie la microstructure..... 47

Figure 1-3: représentation schématique de la structure du C-S-H et relation avec la morphologie [1]. ..... 48

Figure 1-4 : Schéma des 3 phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -C-S-H, pour définir l'équilibre de solubilité [20]..... 48

Figure 1-5: A gauche, présentation de la nomenclature et des positions ppm des espèces  $Q_n$  [], n indique le nombre de Si en liaison avec les oxygènes, (phases Silicium détectées par la RMN MAS du  $^{29}Si$ ), à droite, schéma de structure de C-H et de C-A-S-H, )[] ..... 49

Figure 1-6 : Exemple de spectre RMN  $^{29}Si$  pour un échantillon C-A-S-H de synthèse, après 3 jours d'hydratation, le spectre en noir représente le résultat expérimental et les spectres en gris illustre la décomposition, [] ..... 50

Figure 1-7 (a) Structure cristalline de la portlandite ; (b) Image en microscopie électronique à balayage de cristaux de portlandite, la morphologie est un reflet de la structure hexagonale [1]. ..... 51

Figure 1-8 : Exemple de courbes ATG et DTG pour une pâte de ciment CEM I, (M. THIERY 2005)..... 51

Figure 1-9 : représentation schématique de la substitution cationique et de la compensation de charge dans les phases de type AFm [1]. ..... 52

Figure 1-10 (a) Structure cristalline de l'ettringite ; (b) : image en microscopie électronique à balayage de cristaux d'ettringite (repris de D. Damidot). ..... 53

Figure 1-11: Diagramme de phase correspondant au système  $CaO/Al_2O_3/SO_3/H_2O$  à l'équilibre à  $25^\circ C$  []. ..... 54

Figure 1-12 : A gauche : Suivi de l'évolution de la distribution des espèces aluminium dans différentes pâtes de ciment à base de ciments fabriqués en laboratoire par RMN MAS de  $^{27}Al$  d'après M. Zajac et al.2014 (), à droite suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment par DRX d'après S.W. Tang et al. 2014[ ] ..... 54

Figure 1-13 : Domaine de stabilité de l'ettringite selon différentes études dans la littérature [26, ] ..... 55

Figure 1-14: évolution au cours du temps de cure, de la connectivité de la structure poreuse d'une pâte de ciment (assimilée à des cylindres connectés entre eux) générée par simulation numérique. (a) Premières secondes de gâchage, les pores capillaires sont très interconnectés. (b) La pâte de ciment est âgée de 28 jours, les connexions entre pores capillaires sont beaucoup moins nombreuses (d'après SCRIVENER K.S. « EPFL model ». communication, 2005.) ..... 57

<i>Figure 1-15 : Mise en évidence de la cinétique d'hydratation lente du ciment au laitier ainsi que son effet filaire, courbes de calorimétrie sur ciment Portland et ciment avec 40%, quartz, laitier et cendre volante, issues des travaux de (E. Berodier, 2015) [12] .....</i>	<i>60</i>
<i>Figure 1-16 : évolution de la distribution de la taille des pores d'une pâte de ciment Portland (à gauche) et d'une pâte de ciment au laitier (à droite) .....</i>	<i>61</i>
<i>Figure 1-17 : évolution du remplissage du volume des vides par les hydrates de pâte de ciment portland, d'une pâte de ciment à la cendre volante et d'une pâte de ciment au laitier, avec 40% de substitution. ....</i>	<i>62</i>
<i>Figure 1-18 : Evolution de la résistance en compression pour une pâte de ciment Portland et une pâte de ciment au laitier (65% de substitution), d'après l'ouvrage de J. Alexandre et al. 1988 [ ] .....</i>	<i>62</i>
<i>Figure 1-19 : Spectre RMN MAS 29 Si, d'une pâte de ciment au laitier, d'après la présentation de G. Le Saout*, et al. 2013. à l'occasion de la conférence GEOPOL 2013, à Clermont-Ferrand. ....</i>	<i>63</i>
<i>Figure 1-20 : Schéma simplifiée des processus de détérioration du béton lors de l'ASE (ASSO) en comparaison avec une dégradation par l'eau pure (DEP), (Mehta, 1968) [ ] .....</i>	<i>69</i>
<i>Figure 1-21 : Les différentes zones d'altération couplant l'attaque sulfatique externe et la lixiviation pour une pâte de ciment Portland dans une solution de sulfate de sodium à 20°C, d'après Gollop et Taylor (1992) .....</i>	<i>70</i>
<i>Figure 1-22 : Quantité de calcium lixiviée Vs. Hydroxydes lixiviés, pour différentes teneur en sulfate de sodium initialement présentes dans la solution extérieure .....</i>	<i>71</i>
<i>Figure 1-23 : Corrélation entre le temps d'initiation de l'expansion et la cinétique de lixiviation des ions calcium et hydroxydes, pour les trois concentrations en sulfate de sodium dans la solution extérieures [97] .....</i>	<i>71</i>
<i>Figure 1-24: Compétition entre la remontée capillaire et l'évaporation de l'eau dans un béton en semi-immersion, d'après l'étude de Scherer (2004) [85]. ....</i>	<i>74</i>
<i>Figure 1-25 : Evolution de la teneur mesurée en sulfate fixée sur la matrice cimentaire, en condition d'immersion totale (P-0.55 et P-0.38 pour pâte de ciment Portland à E/C = 0,55 et 0,38 / S-0.55 et S-0.38 pour pâte de ciment au laitier à E/L =0,55 et E/L = 0,38 [136] .....</i>	<i>74</i>
<i>Figure 1-26 : Evolution de la teneur mesurée en sulfate fixée sur la matrice cimentaire, en condition de semi-immersion (P-0.55 et P-0.38 pour pâte de ciment Portland à E/C = 0,55 et 0,38 / S-0.55 et S-0.38 pour pâte de ciment au laitier à E/L =0,55 et E/L = 0,38 [136] .....</i>	<i>75</i>
<i>Figure 1-27 : Schéma des réactions chimiques entre les hydrates de la pâte de ciment et les ions sulfate de la solution de sulfate de sodium, d'après Sarkar et al. (2010). ....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 1-28 : Schéma du processus de l'attaque sulfatique externe, dans le cas du sulfate de sodium [ ] .....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 1-29 : Déformation des mortiers après une cure humide + immersion dans la solution de sulfate de sodium [97] .....</i>	<i>80</i>
<i>Figure 1-30 : Mise en évidence de l'effet d'un pH contrôlé sur le comportement des pâtes de ciment vis-à-vis de l'ASE [123] .....</i>	<i>84</i>
<i>Figure 1-31 : Profils de concentration en gypse, ettringite, portlandite et Calcite déterminés par des mesures de DRX (Irassar et al, 2003).....</i>	<i>85</i>

<i>Figure 1-32 : Effet de la teneur en solution de sulfate de sodium mis en évidence dans [126], à gauche les profils de transfert d'ions sulfate et à droite, mesure de l'expansion en fonction du temps, pour des concentrations en <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> de 3 g/l, 10 g/l et 30 g/l.</i>	86
<i>Figure 1-33 : Zonation minéralogique en conséquence de l'ASE, dans le cas d'un pH égale à 7 et pour une solution renouvelée.</i>	87
<i>Figure 1-34 : Equilibre des phases dans le système <math>\text{SO}_4\text{-Ca-Al}</math> à 25°C [129].</i>	87
<i>Figure 1-35 : Mise en évidence de l'effet du type de liant vis-à-vis de l'expansion induite par l'ASE [67].</i>	88
<i>Figure 1-36 : ASE-Tests de résistance au sulfate par mesures d'expansion, réalisés par différents laboratoires [135].</i>	90
<i>Figure 1-37 : Mesures d'expansion après 3 mois de vieillissement accéléré, pour 3 types de liant [64].</i>	92
<i>Figure 1-38 : Protocole d'essai de performance vis-à-vis de l'ASE, développé par A. Chabrelie [136].</i>	93
<i>Figure 1-39 : Mise en évidence de l'effet des cycles d'humidification/sécahge sur le transport et la fixation des ions sulfate dans le temps [136] (P : Portland, S : laitier).</i>	93
<i>Figure 1-40 : Schéma de l'essai de performance avec régulation de pH pour étudier l'ASE dans des conditions d'immersion totale [71].</i>	94
<i>Figure 1-41 : Mise en évidence de l'effet d'échelle dans l'étude de l'ASE [71].</i>	95
<i>Figure 1-42: Détérioration du béton armé au cours du temps, d'après le modèle de TUTTI [].</i>	96
<i>Figure 1-43 schématisation de la pénétration des ions chlorures dans la matrice cimentaire [].</i>	98
<i>Figure 1-44 : Comparaison des diffractogrammes de DRX pour 4 types de liants après 3 mois d'exposition à une solution de 1,50M de NaCl + 0,10 M de NaOH [144].</i>	100
<i>Figure 1-45 : Schéma du modèle du double ou triple couche [156].</i>	101
<i>Figure 1-46 : % des ions chlorure physiquement fixés sur les C-S-H pour différents types de liant [144].</i>	101
<i>Figure 1-47 : Profils de transfert des ions chlorures après 6 mois d'exposition à une solution de chlorure de sodium (33g/l) + 2 g/l de <math>\text{Ca}(\text{OH})_2</math> et pour trois conditions thermiques différentes. En haut mortier à base de CEM I et en bas mortier à base de CEM V.</i>	102
<i>Figure 1-48 : Suivi dans le temps de la réduction en résistance mécanique à la compression pour deux liants (à gauche : ciment type CEM I, à droite liant de type CEM I +20% cendre volante) dans des solutions riches en sulfate seule ou couplées avec des ions chlorure.</i>	106
<i>Figure 1-49 : Effet de la compétition ionique chlorure/sulfate sur la profondeur de propagation des ions chlorure. A gauche : Ref : 165 g/l de NaCl ; Comb1 : 165+27.5 g/l NaCl + <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math> ; Comb2 : 165+55 g/l NaCl + <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>.</i>	107
<i>Figure 1-50 : Effet des ions chlorure sur l'ASE, suivi de l'expansion pour les différentes conditions d'exposition</i>	108
<i>Figure 2-1 : Schéma du processus de malaxage des pâtes de ciment PCO et PCL.</i>	114
<i>Figure 2-2 Dispositif anti-ressuage et anti-ségrégation utilisé pour la confection et des pâtes de ciment obtenues après démoulage.</i>	114
<i>Figure 2-3. Sciage des pâtes de ciment durcis.</i>	115
<i>Figure 2-4 Disques confectionnés à partir des pâtes de ciment, avant mise en contact avec le milieu salin, périphérie protégée par une résine époxy.</i>	116

<i>Figure 2-5. Déformations mesurées pour 3 teneurs différentes en sulfates, le pH est maintenu à 7 [97] .....</i>	<i>118</i>
<i>Figure 2-6. Photographie des éprouvettes en semi-immersion, dans les bacs contenant les solutions salines. ..</i>	<i>120</i>
<i>Figure 2-7. Suivi de l'évolution du pH de la solution d'immersion durant deux semaines avec et sans dispositif de régulation automatique du pH.....</i>	<i>121</i>
<i>Figure 2-8. Schéma du dispositif de contrôle et de régulation du pH développé dans le cadre de cette étude. .</i>	<i>122</i>
<i>Figure 2-9. Profile Grinder utilisée pour le broyage des pâtes de ciment.....</i>	<i>123</i>
<i>Figure 2-10. Pâtes de ciment après les prélèvements pour analyses .....</i>	<i>124</i>
<i>Figure 2-11. Spectrométrie par torche à plasma ; laboratoire CPDM-IFSTTAR.....</i>	<i>125</i>
<i>Figure 2-12 Appareil de dosage par potentiométrie, laboratoire FM2D-IFSTTAR.....</i>	<i>126</i>
<i>Figure 2-13. Essais de reproductibilité sur les mesures de la porosité accessible au mercure .....</i>	<i>129</i>
<i>Figure 2-14. Courbes d'analyse ATG/ATD/DTG sur une pâte de ciment CEM I de Lumbres (PCO) après une hydratation saine de 1 mois et pour une profondeur de 1 mm.....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 2-15. MEB, Microscopie électronique à balayage, laboratoire CPDM-IFSTTAR .....</i>	<i>132</i>
<i>Figure 2-16. Spectre de RMN de <math>^{27}\text{Al}</math> sur pâte de ciment après 1 an d'hydratation saine, mise en évidence des différentes distributions. ....</i>	<i>136</i>
<i>Figure 2-17. Spectre RMN <math>^{29}\text{Si}</math> obtenue sur un prélèvement en surface de pâte de ciment après 1 an d'hydratation saine (à gauche). Nomenclature et structure des Qn (à droite) []. .....</i>	<i>137</i>
<i>Figure 3-1 : profils de pénétration des ions sulfate mesurés par ICP, pour deux échéances d'exposition dans le cas des pâtes de ciment à E/C = 0,60 (PCO-0,60) .....</i>	<i>141</i>
<i>Figure 3-2 : profils de pénétration des ions sulfate mesurés par ICP dans le cas des pâtes de ciment à E/C = 0,60 (PCO) et des pâtes de ciment à E/C=0,45 (PCO-0,45).....</i>	<i>144</i>
<i>Figure 3-3 : Distributions des tailles de pores obtenues par intrusion de mercure pour les deux pâtes de ciment de référence, après 1 an de cure saine.....</i>	<i>146</i>
<i>Figure 3-4 : Différentes teneurs en sulfate pour les échantillons PCO-0,60-1an de cure saine, après 1 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium, teneurs théoriques (si tous le <math>\text{C}_3\text{A}</math> réagit) et mesurées.....</i>	<i>149</i>
<i>Figure 3-5 : Différentes teneurs en sulfate pour les échantillons PCO-0,60-1an de cure saine, après 1 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium, teneurs théoriques (si tous le <math>\text{C}_3\text{A}</math> et <math>\text{C}_4\text{AF}</math> réagissent) et mesurées.....</i>	<i>150</i>
<i>Figure 3-6 : Flux d'ions calcium lixivié dans la solution environnante (10 litres) mesurés par ICP, à partir des prélèvements de solution à chaque renouvellement (cas des pâtes de ciment à E/C = 0,60 et des pâtes de ciment à E/C = 0,45) .....</i>	<i>152</i>
<i>Figure 3-7: Teneur en oxyde de calcium selon la profondeur prélevée dans la zone « altérée », pour le cas de la pâte de ciment PCO-0,60-1an de cure saine + 2 mois <math>\text{SO}_4</math>, mesurés par ICP.....</i>	<i>153</i>
<i>Figure 3-8 : Flux d'ions calcium lixivié dans la solution en fonction de la teneur en sulfate combinée en surface, mesurés par ICP, dans le cas de la pâte de ciment PCO-0,60-1an de cure saine + 2 mois <math>\text{SO}_4</math>.....</i>	<i>154</i>
<i>Figure 3-9 : Suivi visuel par photographie de l'évolution de la dégradation de la pâte de ciment, (a) pâte de ciment PCO-0,60-1an de cure saine + 2 mois <math>\text{SO}_4</math>, (b, c) PCO-0,60-1an de cure saine + 3 mois <math>\text{SO}_4</math>.....</i>	<i>156</i>

Figure 3-10 : Suivi visuel par photographie de l'évolution de la dégradation de la pâte de ciment, (a) pâte de ciment PCO-0,45-1an de cure saine + 2 mois  $SO_4$ , (b) PCO-1an de cure saine + 6 mois  $SO_4$ , (c et d) PCO-1an de cure saine + 8 mois  $SO_4$  ..... 158

Figure 3-11 : schéma des hypothèses de la théorie considérée dans l'équation 9 ..... 161

Figure 3-12: Diffractogrammes de DRX des pâtes de ciment CEM I (PCO-0,60) après 1 mois de cure saine (en haut) et après 1 an de cure saine (en bas), pour différentes profondeur à partir de la surface. P : Portlandite, AFt : ettringite, C : calcite, carbo-aluminate de calcium hydratée. .... 163

Figure 3-13 : Courbes ATG et ATD correspondants à l'analyse de la poudre récupérée sur la première zone à partir de la surface [0-1] de la pâte de ciment PCO-0,60, après 1 mois de temps de cure saine dans l'eau. .... 164

Figure 3-14 : Courbes ATG et ATD correspondants à l'analyse de la poudre récupérée sur la première zone à partir de la surface [0-1] de la pâte de ciment PCO-0,60, après 1 an de temps de cure saine dans l'eau. .... 165

Figure 3-15 : profils de teneurs en CH pour les pâtes de ciment PCO-0,60, après 1 mois et 1 an de cure saine dans l'eau, résultats acquis à partir des analyses thermiques ATG/ATD..... 165

Figure 3-16 : En haut, spectres de RMN du  $^{29}Si$  de la pâte de ciment PCO-0,60 sur la première profondeur des échantillons (0-1mm), partant du ciment anhydre avec un suivi à l'âge de 24 h (sans cure) et après 3 mois et 1 an de cure saine, en bas un exemple de décomposition des spectres pour quantification de la distribution de phases ..... 168

Figure 3-17: Evolution du degré d'hydratation relatif au C3S et C2S (% Q1+Q2) des pâtes de ciment PCO-0,60 à différents temps de cure saine, résultats acquis à partir de la RMN du  $^{29}Si$  ..... 169

Figure 3-18 : En haut, spectres de RMN du  $^{27}Al$  de la pâte de ciment PCO-0,60 sur la première profondeur des échantillons (0-1mm), avec un suivi à l'âge de 24 h (sans cure) et après 15 jours, 3 mois et 1 an de cure saine. En bas, un exemple de décomposition des spectres pour la quantification de distribution de phases aluminium.. 170

Figure 3-19 : Distribution des espèces aluminium acquise par décomposition des spectres de RMN MAS  $^{27}Al$  sur les pâtes de ciment PCO-0,60 à différentes échéances de cure saine et sur la première profondeur de l'échantillon [0 mm-1 mm] ..... 171

Figure 3-20 : Proportion de phases solides constituantes des pâtes de ciment après 1 an de cure saine ..... 172

Figure 3-21 : à gauche, DRX sur pâte de ciment de référence (en noir) et le cas d'expositions durant 2 mois à la solution de sulfate de sodium après 1 an de cure. A droite, spectres de RMN du  $^{27}Al$  sur les mêmes échantillons ..... 174

Figure 3-22 : évolution par RMN de  $^{27}Al$  des phases AFm et AFt dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60, après 1 an de cure saine et deux mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium ..... 174

Figure 3-23 : Images MEB sur pâte de ciment PCO-0,60, après 2 mois d'exposition au sulfate de sodium (étoile jaune : gypse ; étoile rouge : ettringite) ..... 176

Figure 3-24 : courbes d'analyse ATD sur les échantillons de pâtes de ciment PCO-0,60 après 1 an de cure saine et 1 an de cure + 2 mois de contact avec la solution de sulfate de sodium..... 178

Figure 3-25 : Profils de teneurs en CH, comparatif entre la pâte de ciment de référence et la pâte de ciment après 1 an de cure saine et 2 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium ..... 179



Figure 3-26: Spectres de RMN du $^{29}\text{Si}$ , comparatif entre la pâte de ciment de référence et la pâte de ciment après 1 an de cure « saine».....	180
Figure 3-27 : longueurs moyennes des chaines de C-S-H acquis après décomposition des spectres de RMN du $^{29}\text{Si}$ , comparatif entre la pâte de ciment de référence et la pâte de ciment après 1 an de cure saine.....	180
Figure 3-28 : évolution de la distribution des phases de ciment entre la pâte de ciment saine et la pâte de ciment altérée. Anhydres (les anhydres du silicium) ; Autres (autres anhydres et hydrates de l'aluminium $\text{C}_3\text{A}$ , $\text{C}_4\text{AF}$ , carboaluminate de calcium...).....	182
Figure 4-1 : profils de pénétration des ions sulfate mesurés par ICP dans le cas des pâtes de ciment PCO, exposées dès le jeune âge à la solution de sulfate de sodium .....	186
Figure 4-2 : Cinétique d'avancée du front de propagation (a), cinétique de fixation des ions sulfate en surface (0-1 mm) (b).....	187
Figure 4-3 : Evolution de la teneur en sulfate mesurée par ICP, sur la première profondeur [0-1 mm] de la pâte de ciment exposée à la solution de sulfate de sodium, durant l'essai d'ASE.....	188
Figure 4-4 : Profils de transport de pénétration des ions sulfate mesurés par ICP, dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60 et PCO-0,60-JA, (a) : profils pour 1 mois d'échéance et (b) : profils pour 2 mois d'échéance.....	190
Figure 4-5 : profils de transfert d'ions sulfate dans le cas d'une exposition dès le jeune âge et durant 91 jours pour les pâtes de ciment PCO-0,60-JA et PCO-0,45-JA.....	191
Figure 4-6 : Profils de pénétration des ions sulfate, mesurés par ICP pour deux cas d'exposition (jeune âge et mature) et pour des pâtes de ciment à différents E/C (PCO-0,45 et PCO-0,60).....	192
Figure 4-7 : Suivi visuel par photographie de l'évolution de la dégradation de la pâte de ciment PCO à E/C = 0,60 ; (a) : pâte de ciment PCO-0,60-JA exposée dès le jeune âge et durant 3 mois à la solution de sulfate de sodium. (b) pâte de ciment PCO-0,60 1an de cure saine + 2 mois $\text{SO}_4$ , (c) PCO-0,60 1an de cure saine + 3 mois $\text{SO}_4$ .....	194
Figure 4-8 : Suivi visuel par photographie de l'évolution de la dégradation de la pâte de ciment PCO à E/C = 0,45. (a) pâte de ciment PCO-0,45-JA + 3 mois $\text{SO}_4$ , (b) PCO-0,45-JA + 1 an $\text{SO}_4$ , (c) PCO-0,45-1 an de cure saine + 2 mois $\text{SO}_4$ , (d) PCO-0,45-1an de cure saine + 6 mois $\text{SO}_4$ , (e et f) PCO-1an de cure saine + 8 mois $\text{SO}_4$ .....	195
Figure 4-9 : images MEB avec spectre EDX associés, observations sur surface polie de morceaux de pâtes de ciment PCO-0,60-JA, prélevés à la surface, après 3 mois d'ASE.....	198
Figure 4-10 : observations MEB réalisées sur surface polie de morceaux de pâtes de ciment PCO-0,60-JA, prélevés à la surface, après 3 mois de cure saine.....	198
Figure 4-11 : observations MEB-couplés à l'EDX, réalisées sur surface polie de morceaux de pâtes de ciment PCO-0,6 après 1 an de cure et 2 mois d'ASE, prélevés à la surface.....	199
Figure 4-12 : teneurs en oxyde de calcium selon la profondeur prélevée dans la zone contaminée, pour le cas de la pâte de ciment mature, PCO-0,60-1an de cure saine + 2 mois $\text{SO}_4$ (a) et pour le cas d'exposition dès le jeune âge PCO-0,60-JA + 2 mois $\text{SO}_4$ (b).....	201
Figure 4-13 : profils des teneurs en CH, obtenus par analyse ATG/DTG, sur pâtes de ciment PCO-0,60-JA, à différentes échéances d'ASE et en comparaison avec le matériau sain (1 mois de cure saine).....	202

Figure 4-14 : profils des teneurs en CH, obtenus par analyse ATG/DTG, sur pâtes de ciment PCO-0,60 dans les deux cas d'exposition à la solution de sulfate de sodium (jeune âge et mature) et après 2 mois d'ASE, en comparaison avec les matériaux sains (1 mois et 1 an de cure saine). ..... 202

Figure 4-15 : suivi de l'évolution de la longueur moyenne des chaînes de C-S-H pour les deux cas d'exposition à la solution de sulfate de sodium (a), spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$ , sur pâte de ciment PCO-0,60-JA après 3 mois de cure saine et 3 mois d'ASE (b). ..... 204

Figure 4-16 : composition cristalline principale selon la profondeur prélevée (zone contaminée) obtenue par DRX sur pâte de ciment PCO-0,60-JA, exposées dès le jeune âge à la solution de sulfate de sodium, durant 1 mois (gauche) et 3 mois (droite). P : portlandite, CA : carbo-aluminate. .... 205

Figure 4-17 : composition cristalline principale selon la profondeur prélevée (zone contaminée), obtenue par DRX sur pâte de ciment PCO-0,60 matures (après 1 an de cure saine, exposées à la solution de sulfate de sodium, durant 2 mois, P : portlandite, CA : carbo-aluminate. .... 206

Figure 4-18 : Suivi dans le temps de l'évolution de la distribution des espèces aluminium par RMN de  $^{27}\text{Al}$  (à gauche), associé aux résultats de DRX (à droite) pour confirmation des pics. Spectres réalisés sur poudres de pâtes de ciment PCO-0,60-JA, en surface de l'échantillon [0-1 mm] à différentes échéances de cure saine et d'ASE. .... 207

Figure 4-19 : récapitulatif de la distribution des principales espèces aluminium (AFm/Aft) dans la pâte de ciment en fonction de l'échéance de cure saine (a), de l'échéance d'ASE pour une exposition dès le jeune âge (b) et de l'échéance d'ASE dans le cas des pâtes matures, dans la première profondeur de l'échantillon [0-1 mm]. ..... 208

Figure 4-20 : Synthèse de l'évolution dans le temps des phases AFm et Aft dans la première profondeur à partir de la surface exposée de l'échantillon, le long de la cure saine, dès le jeune âge et pour une contamination (ASE) après 1 an de cure saine. .... 209

Figure 4-21 : récapitulatifs des réactions chimiques possibles entre les hydrates de la pâte de ciment et les ions sulfate apportés par la solution environnante. .... 209

Figure 4-22 : Etat de la porosité initiale (avant ASE) déterminé par Porosimétrie à mercure. A gauche : % de la porosité totale accessible au mercure. A droite : distribution de la taille des pores. .... 211

Figure 4-23 : évolution de la distribution des tailles de pores durant l'ASE, dans le cas d'une exposition dès le jeune âge (à gauche), dans le cas des pâtes de ciment matures (à droite). .... 211

Figure 5-1 : (a) Début de fissuration apparue au bord de l'échantillon PCL-0,60-JA, après 3 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium observée sur 3 corps d'épreuve dans le même bain ; (b) suivi de l'évolution des pâtes de ciment PCL-0,60-JA, à 6 mois de l'ASE. .... 216

Figure 5-2 : Ecaillage totale de la surface exposée (perte de cohésion totale) de la pâte de ciment PCL-0,60-JA, avec évolution des fissures transversale à des fissures traversantes en profondeur, après 1 an de contact avec la solution de sulfate de sodium. .... 217

Figure 5-3 : Dégradations observées sur pâte de ciment matures PCL-0,60 ; (a) début de fissuration en périphérie détecté après 1 an et deux mois de contact (422 jours) avec la solution de sulfate de sodium ; (b) décohesion et

<i>apparition brutale de fissures transversales après 1 an et 3 mois de contact avec la solution de sulfate de sodium (450 jours).....</i>	<i>218</i>
<i>Figure 5-4 : Fissurations longitudinales partant du bord du disque de pâte de ciment PCL-0,45-JA, après 1 an de contact avec la solution de sulfate de sodium. ....</i>	<i>219</i>
<i>Figure 5-5 : Profils de transfert des ions sulfate dans le cas de la pâte de ciment mature PCL-0,60, après 1 mois et deux mois de contact avec la solution de sulfate de sodium. ....</i>	<i>220</i>
<i>Figure 5-6 : Profils de transfert des ions sulfate. Mise en évidence de l'effet du type de ciment.....</i>	<i>220</i>
<i>Figure 5-7 : Distribution de la taille des pores mesurée par porosimétrie à mercure sur les pâtes de ciment PCO-0,60 et PCL-0,60, après 1 an de cure saine et avant exposition aux solutions salines. ....</i>	<i>221</i>
<i>Figure 5-8 : Profils de transfert des ions sulfate dans le cas du jeune âge pour les pâtes de ciment PCO-0,60-JA, avec un suivi durant 4 mois de contact avec la solution de sulfate de sodium. ....</i>	<i>223</i>
<i>Figure 5-9 : Mise en évidence de l'impact du laitier sur le transfert des ions sulfate pour une exposition dès le jeune âge et durant 3 mois à la solution de sulfate de sodium.....</i>	<i>224</i>
<i>Figure 5-10 : Distribution de la taille des pores pour les pâtes de ciment PCO-0,60-JA et PCL-0,60-JA, avant exposition à la solution de sulfate de sodium. ....</i>	<i>224</i>
<i>Figure 5-11 : Distribution de la taille des pores pour les pâtes de ciment PCO-0,60-JA et PCL-0,60-JA, après 3 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium.....</i>	<i>225</i>
<i>Figure 5-12 : profils de transfert des ions sulfate mis en évidence de l'effet d'une exposition à la solution <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>, dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60 et PCO-0,60-JA .....</i>	<i>226</i>
<i>Figure 5-13 : Suivi de l'évolution des phases silicates par RMN MAS du <math>^{29}\text{Si}</math> réalisé sur pâtes de ciment à base de CEM III/A, de l'état anhydre jusqu'à 1 an d'hydratation de la pâte de ciment. ....</i>	<i>230</i>
<i>Figure 5-14 : Evolution du taux d'hydratation des silicates sur pâtes de ciment Portland et pâtes de ciment au laitier, acquise par décomposition des spectres de RMN MAS <math>^{29}\text{Si}</math> .....</i>	<i>231</i>
<i>Figure 5-15 : Evolution des longueurs moyennes des chaînes de C-S-H, obtenue en exploitant les décompositions des spectres de RMN MAS <math>^{29}\text{Si}</math>, sur les pâtes de ciment saines (PCL-0,60 et PCO-0,60), à 3 âges différents. ....</i>	<i>232</i>
<i>Figure 5-16 : Analyses des résultats de DRX sur les pâtes de ciment PCL-0,60, à différentes échéances de cure saine. AFt : ettringite; P : Portlandite ; SF : sel de Friedel ; <math>\text{C}_3\text{S}</math> : alite.....</i>	<i>233</i>
<i>Figure 5-17 : Suivi de la teneur en Portlandite dans le temps et selon la profondeur pour les pâtes de ciment au laitier PCL-0,60 (a) et pour les pâtes de ciment Portland PCO-0,6 (b).....</i>	<i>234</i>
<i>Figure 5-18 : Spectres de RMN MAS <math>^{27}\text{Al}</math> obtenus sur les poudres de de ciment anhydre CEM III/A et sur les pâtes de ciment PCL-0,60 à différentes échéances de cure saine .....</i>	<i>235</i>
<i>Figure 5-19 : Proportions des différentes espèces aluminates dans les pâtes de ciment PCL-0,60, à différentes échéances de cure saine, obtenues par décomposition des spectres de RMN MAS de <math>^{27}\text{Al}</math>.....</i>	<i>236</i>
<i>Figure 5-20 : Diffractogrammes des analyses DRX sur pâtes de ciment PCL-0,60-JA, après 15 jours d'exposition à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge ; analyses par profondeurs d'attaque. (P : Portlandite ; SF : sel de Friedel).....</i>	<i>240</i>

---

Figure 5-21 : Diffractogrammes des analyses DRX sur pâtes de ciment PCL-0,60-JA, après 3 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge ; analyses par profondeurs d'attaque. P : Portlandite ; SF : sel de Friedel).....	241
Figure 5-22 : Suivi de l'évolution de la composition cristalline des pâtes de ciment PCO-0,60-JA sur la zone du front d'attaque, après 3 mois de contact avec la solution de sulfate de sodium, dès le jeune âge. P : Portlandite ; CA : carbo-aluminates ; G : gypse). .....	242
Figure 5-23 : profils de teneurs en Portlandite acquis par ATG/ATD, sur les pâtes de ciment PCL-0,60-JA à différentes échéances d'ASE.....	243
Figure 5-24 : A gauche, spectres de $^{29}\text{Si}$ RMN MAS obtenus sur les pâtes de ciment PCL-0,60, après 3 mois de cure saine et les pâtes de ciment PCL-0,60-JA, après 3 mois d'ASE. A droite, estimations des longueurs moyennes des chaînes de C-S-H pour différentes conditions de cure sur les pâtes de ciment au laitier. ....	244
Figure 5-25 : Spectres de RMN MAS $^{27}\text{Al}$ (à gauche) et de DRX (à droite) obtenus sur les poudres de pâte ciment PCL-0,60-JA après 15 jours d'ASE (en rouge) et sur les pâtes de ciment PCL-0,60 après 15 jours de cure saine (en noir).....	247
Figure 5-26 : Spectres de RMN MAS $^{27}\text{Al}$ (à gauche) et de DRX (à droite) obtenus sur les poudres de pâte ciment PCL-0,60-JA après 3 mois d'ASE (en rouge) et sur les pâtes de ciment PCL-0,60 après 3 mois de cure saine (en noir).....	247
Figure 5-27 : Distribution des espèces aluminium et leur évolution après le contact avec la solution de sulfate de sodium dans les pâtes de ciment PCL-0,60-JA, avec une comparaison entre cette distribution et celle analysée dans des conditions de cure saine. ....	248
Figure 5-28 : Suivi dans le temps de l'évolution de la composition et de la morphologie de la microstructure des pâtes de ciment PCL-0,60-JA, par observations au MEB couplées à des analyses EDX. (a) :15 jours d'ASE ; (b) : 3 mois d'ASE ; (c) 4 mois d'ASE.....	250
Figure 5-29 : Diffractogrammes des analyses DRX sur pâtes de ciment PCL-0,60-JA, après 1 an de cure et 2 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium. ....	252
Figure 5-30 : Profils des teneurs en portlandite acquis par les analyses d'ATG/ATD, dans les pâtes de ciment PCL-0,60 après 1 an de cure et 2 mois d'ASE, en comparaison avec la pâte de ciment avant l'essai d'ASE .....	252
Figure 5-31 : Mise en évidence de la structure poreuse fine des pâtes de ciment PCL-0,60 en comparaison avec celle de la pâte de ciment Portland après 1 an de cure saine (à gauche) ; mise en évidence de l'évolution dans le temps de la distribution de la taille des pores des pâtes de ciment PCL-0,60 (à droite). ....	253
Figure 5-32 : Spectres de $^{29}\text{Si}$ RMN MAS obtenus sur les pâtes de ciment PCL-0,60 après 1 an de cure saine et 2 mois de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (en rouge), en comparaiosn avec le spectre obtenue sur la même pâte de ciment après 1 an de cure saine (en noir).....	254
Figure 5-33 : Suivi du degré d'hydratation des pâtes de ciment PCL-0,60 durant différentes échéances d'exposition à la solution de sulfate de sodium (ASE) et durant les mêmes échéances de cure saine (pour comparaison) .....	256

---

Figure 5-34 : Analyses des spectres de $^{27}\text{Al}$ RMN MAS obtenus sur les pâtes de ciment PCL-0,60 après 1 an de cure et 2 mois d'ASE (rouge) en comparaison avec le matériau sain avant son exposition à la solution de sulfate de sodium.....	257
Figure 5-35 : Récapitulatif de l'évolution de distribution des espèces aluminium pour différentes échéances d'ASE au jeune âge et après 1 an de cure, dans les pâtes de ciment PCL-0,60.....	257
Figure 5-36 : schéma du processus d'altération des pâtes de ciment au laitier.....	258
Figure 6-1 : Profils des concentrations en ions chlorure libres et totaux mesurés dans les pâtes de ciment PCO-0,60-JA, exposées dès le jeune âge à la solution de chlorure de sodium.....	266
Figure 6-2 : Mise en évidence de l'effet d'une exposition dès le jeune âge sur les profils de concentration en ions chlorure. Profils obtenus sur pâte de ciment matures PCO-0,60 et pâtes de ciment jeunes PCO-0,60-JA après 2 mois de contact avec la solution de chlorure de sodium (35 g/l de NaCl).....	267
Figure 6-3 : Comparaison des analyses DRX obtenus sur pâtes de ciment Portland après 2 mois d'immersion dans la solution de chlorure de sodium. Mise en évidence de l'effet de la cure sur la fixation chimique des ions chlorure.....	268
Figure 6-4 : Mise en évidence de l'effet du laitier sur les profils de concentration en chlorure dans le cas d'une exposition dès le jeune âge, après 2 échéances de contact avec la solution de sulfate de sodium (en haut : 15 jours et en bas 2 mois).....	269
Figure 6-5 : Mise en évidence de l'effet de la cure sur les profils de concentration en chlorure, après 2 mois de contact avec la solution de sulfate, cas des pâtes de ciment au laitier (CEM III/A).....	270
Figure 6-6 : Effet de la présence des ions sulfate sur le transfert des ions chlorure dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60-JA.....	271
Figure 6-7 : Effet du couplage (protocole P3) sur la capacité de fixation de la matrice cimentaire, dans le cas d'une exposition dès le jeune âge dans les pâtes de ciment PCO-0,60-JA.....	272
Figure 6-8 Effet du couplage (protocole P3) sur la capacité de fixation de la matrice cimentaire dans le cas des pâtes de ciment matures PCO-0,60.....	273
Figure 6-9 : Effet du couplage (protocole P3) sur la teneur en chlorure libre de la matrice cimentaire, dans le cas d'une exposition dès le jeune âge dans les pâtes de ciment PCL-0,60-JA et dans le cas d'une exposition après 1 an de cure saine PCL-0,60.....	274
Figure 6-10 : Spectres de RMN du $^{29}\text{Si}$ obtenus sur pâtes de ciment Portland pour différentes conditions d'exposition après cure saine (a) ou dès le jeune âge (b) ; $Q^0$ silicates anhydres ( $C_3S$ et $C_2S$ ), $Q^1$ et $Q^2$ (C-S-H)..	275
Figure 6-11 : Longueurs Moyennes des Chaines C-S-H (LMC) déterminées sur les pâtes de ciment PCO-0,60-JA et les pâtes de ciment matures PCO-0,60 après les différentes conditions d'exposition par analyses des spectres RMN du $^{29}\text{Si}$ (a), pourcentages des degrés d'hydratation des silicates sur les mêmes pâtes de ciment (b).....	276
Figure 6-12 : Spectres de RMN du $^{29}\text{Si}$ obtenus sur pâtes de ciment au laitier (CEM III/A) pour différentes conditions d'exposition après cure saine ; $Q^0$ silicates anhydres ( $C_3S$ et $C_2S$ ), $Q^1$ et $Q^2$ (C-S-H).....	277

<i>Figure 6-13 : Analyses des résultats de DRX obtenus sur pâtes de ciment matures PCO-0,60, après 2 mois de contact avec la solution NaCl (en vert-P2) et après 2 mois de contact avec la solution mixte de chlorure et sulfate de sodium (en bleu-P3).....</i>	<i>279</i>
<i>Figure 6-14 : Analyses des résultats de DRX obtenus sur pâtes de ciment PCO-0,60-JA, après 2 mois de contact avec la solution NaCl (en vert-P2) et après 2 mois de contact avec la solution mixte de chlorure et sulfate de sodium (en bleu-P3) .....</i>	<i>279</i>
<i>Figure 6-15 : Analyses des spectres de RMN MAS <sup>27</sup>Al, cas des pâtes de ciment Portland matures pour une exposition durant deux mois à la solution de sulfate de sodium (rouge), de chlorure de sodium (vert) et à la solution de couplage (bleu). .....</i>	<i>280</i>
<i>Figure 6-16 : Analyses des spectres de RMN MAS <sup>27</sup>Al, cas des pâtes de ciment Portland exposées dès le jeune âge PCO-0,60-JA, durant deux mois à la solution de sulfate de sodium (rouge), de chlorure de sodium (vert) et à la solution de couplage (bleu). .....</i>	<i>281</i>
<i>Figure 6-17 : Analyses des spectres de RMN MAS <sup>27</sup>Al, cas des pâtes de ciment PCL-0,60-JA exposées dès le jeune âge durant deux semaines et trois mois à la solution de sulfate de sodium (rouge), de chlorure de sodium (vert) et à la solution de couplage (bleu). .....</i>	<i>282</i>
<i>Figure 6-18 : Dégradation par écaillage sur des épaisseurs très minces observées dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60, après 1 an de cure saine et 6 mois d’immersion dans la solution combinant les ions sulfates et chlorure. ....</i>	<i>284</i>
<i>Figure A-1 : Autocontrôle de l’usine du ciment CEM I 52,5 N CE CP2 NF .....</i>	<i>292</i>
<i>Figure A-2 : Exemple de courbes d’analyses thermiques obtenues sur pâte de ciment Portland. ....</i>	<i>294</i>
<i>Figure A-3 : Courbes ATG et ATD du CEMI de l’étude.....</i>	<i>295</i>
<i>Figure C-1 : Décomposition type d’un spectre de RMN du <sup>29</sup>Si, sur pâte de ciment PCO-0,60 après 1 an de cure saine. ....</i>	<i>307</i>
<i>Figure C-2 : Décomposition type d’un spcetre de RMN du <sup>29</sup>Si, sur un prélèvement du ciment CEM III/A, anhydre pour définition du pic du silicium relatif au laitier anhydre. ....</i>	<i>307</i>
<i>Figure C-3 : Décomposition type d’un spectre de RMN MAS <sup>27</sup>Al, sur pâte de ciment PCO-0,60, après 1 an de cure saine. ....</i>	<i>309</i>

# Liste des Tableaux

Tableau 1-1: composition minéralogique moyenne dans un ciment CEM I, [] .....	41
Tableau 1-2 : teneurs en oxydes moyennes trouvés dans un laitier de haut fourneau, selon H.TAYLOR, 1997 [7]	42
Tableau 1-3 : Formation de gypse et d'ettringite en fonction de la concentration en sulfate .....	85
Tableau 2-1 : Composition chimique des deux ciments utilisés en % par unité de masse de ciment anhydre, obtenue par les analyses élémentaires et thermogravimétriques. ....	113
Tableau 2-2 : Composition minéralogique potentielle du ciment Portland utilisé CEM I Lumbres, d'après la formule de Bogue [5].....	113
Tableau 2-3 : Les sous classes XA, correspondant aux agressions chimiques en milieu riche en sulfate, tels que définies dans la norme NF EN 206-CN. ....	118
Tableau 2-4 : Conditions d'exposition retrouvées dans des études antérieures de l'ASE, selon la teneur en sulfate et selon le pH de la solution .....	118
Tableau 2-5 : Synthèse des concentrations en ion étudié et du pH des solutions salines. ....	119
Tableau 2-6 : Conditions d'essais en RMN MAS.....	135
Tableau 2-7 : Calculs de la proportion des phases silicates, par exploitation de la décomposition des spectres RMN du <sup>29</sup> Si .....	136
Tableau 3-1 : Récapitulatif des pourcentages de porosité et les valeurs des masses volumiques apparentes mesurées, issus des essais de porosimétrie au mercure et de porosité accessible à l'eau.....	147
Tableau 3-2 : résultats des décompositions de spectre RMN du <sup>29</sup> Si, avec un calcul du taux d'hydratation et des longueurs moyennes de chaînes de C-S-H.....	169
Tableau 3-3 : distribution des différentes espèces d'aluminium, selon la cure, pour les pâtes de ciment PCO-0,60, à la première profondeur depuis la surface exposée (0-1 mm).....	175
Tableau 3-4 : Récapitulatif des résultats de décomposition des spectres de RMN du <sup>29</sup> Si, pour le cas de la pâte de ciment de référence et la pâte de ciment en contact avec la solution de sulfate de sodium.....	181
Tableau 5-1 : Positions (en ppm) et proportions (en %) des espèces aluminates acquises par les analyses des spectres de RMN MAS de l' <sup>27</sup> Al, sur les pâtes de ciment PCL-0,60 et PCO-0,60 à différentes échéances de cure saine. ....	237
Tableau 5-2 : Distribution en pourcentage massique dans la pâte de ciment des différentes proportions des espèces aluminium (définies dans l'annexe C) en provenance du laitier calculée pour les pâtes de ciment PCL-0,60, après 3 mois de cure saine (la même distribution dans le cas des PCO à la même échéance de cure est rappelée pour comparaison). ....	238
Tableau 5-3 : Récapitulatif des positions des pics des phases silicates et les proportions acquises par analyses des spectres de RMN du <sup>29</sup> Si sur les pâtes de ciment PCL-0,60-JA après 3 mois d'ASE. ....	245

*Tableau 5-4 : Tableau récapitulatif des résultats d'analyses des spectres de <sup>29</sup>Si RMN MAS obtenus sur les pâtes de ciment au laitier PCL-0,60-JA et PCL-0,60 pour les différentes conditions de cure..... 255*

*Tableau 6-1 : Résultats d'analyse des spectres de RMN du <sup>29</sup>Si, les longueurs moyennes des chaînes de C-S-H et les degrés d'hydratation dans le cas des pâtes de ciment PCL-0,60. .... 277*

*Tableau 0-1 : Données relatives à la décomposition des spectres de RMN du <sup>29</sup>Si, pour les pâtes de ciment PCO-0,60. .... 306*

*Tableau 0-2: Données relatives à la décomposition des spectres de RMN du <sup>29</sup>Si, pour les pâtes de ciment PCL-0,60. .... 306*

*Tableau 0-3 : Données relatives à la décomposition des spectres de RMN de <sup>27</sup>Al. Les mêmes déplacements chimiques sont enregistrés pour les deux types de pâte de ciment. .... 309*



# Introduction

Au regard des exigences sur la durée de vie des ouvrages en béton et du coût important de leur réparation, la durabilité des structures en bétons constitue un challenge à relever pour chaque nouvelle construction. Dans cette optique, la prédiction de la durabilité du matériau cimentaire est aujourd'hui une science en perpétuelle évolution.

Les conditions de cure et de décoffrage in situ diffèrent des conditions d'essais en laboratoire. Ces derniers sont des essais standardisés à des temps de cure et dans des conditions normalisées (eau à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Le temps de cure en laboratoire est aussi plus long que celui d'un chantier. En effet, le décoffrage in situ, se fait souvent dans les 24 heures à 3 jours suivant le coulage. Le murissement du béton s'effectue ainsi dans un environnement pouvant être relativement agressif. Dans l'exemple des ouvrages en milieu maritime, la cure du béton est souvent effectuée directement dans l'eau de mer. Ces conditions de cure in-situ sont alors déterminantes pour la qualité du béton d'enrobage (ou béton de peau) qui joue le rôle de barrière physique pour les agents externes délétères (ions Chlorure, sulfate...). Ainsi, l'exposition du matériau cimentaire, à un milieu chimiquement agressif dès son jeune âge, est une réelle problématique à prendre en compte pour la prédiction de la durée de vie des ouvrages.

La corrosion des armatures due à la pénétration des ions chlorures ou la carbonatation est la principale cause de dégradation des ouvrages en béton armé ou précontraint constatée de nos jours. Cependant, elle n'est pas l'unique responsable de la détérioration de ces ouvrages. L'attaque sulfatique externe (ASE), par la formation de produits gonflants dans la matrice cimentaire durcie, est aussi une pathologie récurrente et néfaste pour la pérennité des structures en béton. Les fondations réalisées dans des sols riches en sulfates tels que les sols gypseux et alluvieux (région parisienne) sont des environnements propices à ce type de dégradation par la pénétration des ions sulfates dans la matrice durcie. Dans un milieu marin, que nous soyons dans des conditions saturées (immersion totale) ou partiellement saturées (zone de marnage), ces agressions sont couplées. En effet l'eau de mer, dont la composition saline est très riche

en ions chlorure, en sulfate et en magnésium, présente un exemple parfait de ce couplage.

Dans notre inconscient collectif, le matériau béton bénéficie d'une image de robustesse et de durabilité. Or, en réalité l'amélioration de la durée de vie des ouvrages en béton est un challenge majeur dans le domaine du génie civil. Dans cette optique, la volonté de préservation du patrimoine d'infrastructures et des ouvrages d'art permettrait une économie considérable dans les coûts de maintenance et de réparation. D'autant plus que les maîtres d'ouvrage exigent des durées de vie de plus en plus longues, notamment dans le cas des infrastructures et des ouvrages d'art stratégiques ou de production d'énergie, comme par exemple le cas du nouveau port de Tanger dont la construction au Maroc a débuté en 2003. La digue des caissons comme l'ensemble des installations portuaires a été conçue pour une durée de vie de 100 ans. Il en est de même pour le pont Vasco de Gama sur le Tage à Lisbonne. Ce dernier a été construit en 1998 pour une garantie de durée de vie de 120 ans sans entretien majeur.

Dans ce contexte, les différentes normes concernant les matériaux de la construction, les méthodes de mises en œuvre et de cure soignée et les méthodes de calcul sont en évolution continue pour répondre à ces exigences. C'est le cas de la norme actuelle sur le béton, NF EN 206 CN, appliquée en France. En effet, l'entrée en vigueur en décembre 2014 de cette norme, « Béton, Partie 1 : Spécifications, performances, production et conformité », en remplacement de la norme NF EN 206-1 (2005) qui remplaçait elle-même la norme NF P 18-35 « Béton prêt à l'emploi préparés en usine » datant de 1996, a donné de la légitimité à l'approche performantielle. Ce changement d'une approche prescriptive classique basée sur des obligations de moyens par des valeurs limites pour les constituants du béton à une approche performantielle vise à démontrer par des moyens expérimentaux que le béton est adapté à une exploitation définie par le maître d'ouvrage.

Cependant, si la nouvelle norme permet cette approche alternative pour la formulation des bétons, elle ne précise ni la méthodologie expérimentale ni les procédés relatifs aux différents milieux agressifs. Ainsi, des recommandations (telles que les recommandations LCPC, AFGC...) et des moyens de test de performance alternatifs ont

vu le jour, par exemple la définition des indicateurs de durabilité, d'essais de performance accélérés ou des modèles de durabilité. Pour répondre aux contraintes de planning en chantier, ces essais doivent être accélérés. Actuellement, aucun test de performance accéléré vis-à-vis de l'attaque sulfatique externe n'est normalisé, vu les divergences concernant cette pathologie. Une partie de ce travail a pour objectif de suggérer un essai « accéléré » pour l'étude de cette pathologie, en prenant en compte les études antérieures sur le sujet. Une étude de faisabilité et des essais préliminaires ont été nécessaires pour aboutir à une proposition d'essai.

D'autre part, le développement durable est une thématique au cœur des sujets de recherche sur les matériaux de construction. C'est pour cette raison que nous trouvons pertinent l'étude des liants « verts » qui contiennent des additions minérales en substitution, d'une partie du pourcentage massique du ciment (très énergivore et émetteur de CO<sub>2</sub> : environ 1kg de CO<sub>2</sub> émis pour 1kg de ciment produit). D'autant plus que l'ajout des additions minérales tels que le laitier de haut-fourneau, qui est un sous-produit de l'industrie, est « réputé » avantageux en termes de résistance mécanique et de durabilité.

Cette thèse a donc aussi pour finalité la quantification de l'impact d'une exposition dès le jeune âge sur la durabilité des matériaux cimentaires à base de ciment type Portland (CEM I) et un ciment au laitier (CEM III/A) vis-à-vis de l'ASE, et d'une agression couplée chlorure-ASE de type eau de mer. Pour ce faire, une panoplie d'essai est réalisée dans des conditions représentatives des conditions extérieures et maîtrisées en laboratoire par le développement d'un protocole de régulation de pH ( $\text{pH} = 8 \pm 0,10$ ). La procédure expérimentale développée est basée sur des travaux antérieurs. Cette procédure se distingue par un contact en semi-immersion avec la solution extérieure (à concentration contrôlée et périodiquement renouvelée), permettant un transport ionique unidirectionnel. Ce qui permet de quantifier les profils de concentration en ions étudiés. L'étude des phénomènes physico-chimiques observés est une étude multi-échelles (échelle de la microstructure et de la macrostructure). Cette étude est réalisée sur des pâtes de ciment à base de deux liants, issus du même clinker, un ciment Portland et un ciment mélangé au laitier de haut fourneau.

Pour répondre aux objectifs ci-dessus, ce mémoire est organisé autour de six chapitres. Après cette introduction, le deuxième chapitre est consacré à la révision de l'état de l'art. Ce chapitre résume les connaissances actuelles sur l'hydratation des ciments. Ensuite, les notions de base relatives à l'ASE telles que la théorie de l'expansion et les facteurs influençant les mécanismes de dégradations sont rappelées. Les récentes études liées à l'attaque sulfatique externe sont aussi discutées. Les besoins actuels de la recherche sur la compréhension de cette pathologie sont mis en évidence. Les études sur l'effet de la présence des ions chlorure sur les mécanismes de l'ASE sont par la suite analysées.

Dans le deuxième chapitre, la méthodologie expérimentale adoptée est présentée. Les matériaux utilisés et les conditions de cure et d'exposition extérieures sont exposés. Le protocole expérimental développé pour assurer une régulation du pH en condition de semi-immersion est décrit. Les techniques de suivi de l'évolution des matériaux en condition de cure saine ou après contamination sont aussi présentées. Ces techniques regroupent des mesures de caractérisation de la microstructure telles que la Microscopie Electronique à balayage (MEB), la Diffraction des Rayons X (DRX) et des techniques quantitatives telles que la spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma (ICP), la porosimétrie à mercure, les Analyses Thermiques (ATG/DTG) et la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).

Dans le chapitre suivant, l'étude de l'ASE réalisée sur pâte de ciment Portland mature, âgée de 1 an est discutée. Cette étude vise à caractériser la zone altérée par l'apport externe en ions sulfate. Les mécanismes de dégradations par l'ASE sont ainsi décrits pour ce type d'exposition (exposition après 1 an de maturation dans l'eau).

Dans le quatrième chapitre, l'effet d'une exposition dès le jeune âge à une solution de sulfate de sodium est analysé sur des pâtes de ciment Portland. Cet effet est identifié par comparaison aux différents résultats discutés dans le chapitre 3.

Ensuite, l'influence de la nature du liant, spécialement l'addition du laitier, est étudiée dans le cinquième chapitre. Les pâtes de ciment à base de CEM III/A sont soumises aux

mêmes conditions d'essai que les pâtes de ciment à base de ciment Portland. L'analogie entre le comportement des deux pâtes de ciment vis-à-vis de l'ASE au jeune âge et après maturation est présentée.

Dans le dernier chapitre, l'impact de la présence des ions chlorure sur l'attaque sulfatique externe, simulant ainsi un environnement marin est étudié. Les variations dans le processus de transport des ions chlorure et leur interaction avec les hydrates de la pâte de ciment, en présence des ions sulfate sont aussi analysées dans cette partie du mémoire.

Ce mémoire est finalisé par une conclusion générale. Dans cette conclusion, les apports de ce travail expérimental sont résumés. Les perspectives qui s'en dégagent sont aussi discutées.



## ETAT DE L'ART

*L'attaque sulfatique externe (ASE) engendre des désordres importants pour les ouvrages en béton. Cette pathologie met en jeu des processus physico-chimiques et mécaniques complexes entre les hydrates de la pâte de ciment et les ions sulfate d'origine extérieure. Ces mécanismes sont d'autant plus complexes, des couplages et des compétitions de transfert ionique avec d'autres ions sont possibles. L'étude du comportement du matériau vis-à-vis de l'ASE, en présence ou non des ions chlorure, dès le jeune âge implique la prise en compte simultanée de l'avancement des réactions d'hydratation de la pâte de ciment et de l'interaction ions-matrice cimentaire. Vu la complexité des mécanismes étudiés, il semble judicieux d'exposer les notions nécessaires à leur compréhension.*

*Dans ce chapitre, nous présentons brièvement les composés du ciment ainsi que les mécanismes de l'hydratation des ciments de type Portland et de ciment au laitier de haut fourneau. Ensuite, nous passons en revue les principaux processus et approches de l'ASE, tels que décrits dans la littérature actuellement. Les paramètres influençant l'ASE et les techniques expérimentales de caractérisation de cette pathologie sont ainsi détaillés. Les différents essais accélérés pour le monitoring de cette pathologie sont explicités dans le but d'une analyse critique conduisant au développement d'un nouvel essai. Enfin, les travaux sur l'effet du couplage (sulfate+chlorure) représentant les cas d'une exposition des structures en béton à l'eau de mer sont exposés, après une synthèse sur les mécanismes de transfert et d'interaction des ions chlorure seuls dans la matrice cimentaire.*

## 1.1 Les pâtes de ciment durcies

### 1.1.1 Introduction

Le ciment est l'un des matériaux industriels les plus courants et les plus utilisés. Tout d'abord son faible coût fait que son usage est très abondant. Aussi, il est reconnu par sa souplesse d'application lui permettant de répondre à différentes exigences du génie civil.

L'hydratation du ciment est un processus physico-chimique complexe, obéissant à des lois générales de la thermodynamique et de la cinétique. Cette complexité est liée aux propriétés des matériaux cimentaires et surtout à leur hétérogénéité et leur caractère polyphasique. Ainsi, la pâte de ciment est constituée de phases réagissant chacune d'une manière différente. Ces réactions font intervenir une solution dont le volume est faible et confiné. Les phases hydratées qui se forment, sont souvent, difficiles à caractériser. Cette difficulté est due à leur caractère amorphe ou nanocristallin [1]. C'est pour cette raison qu'il est fortement recommandé de coupler les techniques de caractérisation de la microstructure des pâtes de ciment [2]. Le couplage de ces techniques s'avère indispensable dans l'étude de l'hydratation des liants alternatifs tels que les laitiers [3]. De plus, l'hydratation de chaque phase modifie la solution dans laquelle réagissent les autres phases. Cette complexité, fait que dans la littérature, on adopte le plus souvent, l'étude séparée de l'hydratation de chacune des phases constituant le ciment [4], dans le but de simplifier l'approche de ce processus.

Dans notre approche « jeune âge », ces mécanismes d'hydratation se produisent simultanément avec le transfert des ions de la solution extérieure et avec leur interaction avec les hydrates en cours de germination. Ainsi, il est nécessaire d'exposer, avant tout, les mécanismes d'hydratation d'une pâte de ciment.

### 1.1.2 Le ciment anhydre

Avant toute étude de caractérisation du matériau cimentaire, il est nécessaire d'identifier les constituants du ciment anhydre et leur provenance. Cette étape aide à



comprendre quels seront les mécanismes d'hydratation et les produits influençant plus particulièrement la formation d'éventuels produits sulfatés, du sel de Friedel ou d'autres hydrates dépendant de l'environnement d'exposition du matériau.

Le ciment anhydre de type ciment Portland (sans additions minérales) est composé de clinker et de gypse. Le clinker est un produit silico-calco-alumineux à teneur en chaux libre négligeable. Il est défini comme un liant hydraulique capable de lier, en présence d'eau non circulante, les mélanges granulaires auxquels il est intégré. Le clinker est le produit sorti du four de cimenterie (obtenu par chauffage d'un mélange de 80% de calcaire et de 20% d'argile à 1450°C et refroidissement jusqu'à température ambiante par trempé). Il est ensuite finement broyé avec du gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ , jouant le rôle de régulateur de prise).

Un ciment Portland composé est le mélange d'un ciment Portland pur avec un matériau minéral dans des proportions adéquates selon l'usage. Les autres constituants principaux du ciment composé peuvent être de type pouzzolanique tels que cendres volantes et fumées de silice, hydraulique tels que laitiers de haut fourneau, ou les ajouts inertes tels que les fillers calcaires.

A l'aide de la formule de Bogue [5] (formule empirique établie par Bogue en 1920) ou de la méthode Rietveld en DRX [6], il est possible de déterminer la minéralogie du clinker (ciment anhydre). La distribution de ces oxydes suit généralement les proportions exposées dans le ~~Tableau 1-0-1~~ ~~Tableau 1-0-1~~. Sur la ~~Figure 1-1~~ ~~Figure 1-1~~, la morphologie des différentes phases anhydres du clinker est illustrée par observation au MEB sur une surface polie. La cristallisation de ces minéraux dépend de la composition et de la finesse du cru, de la température de cuisson, du mode de refroidissement et de leur durée, sans oublier le type de combustible.

**Mis en forme :** Police :12 pt, Non Italique, Couleur de police : Automatique

Constituant	Notation cimentaire	Formule Brute	% massique des différentes phases dans le clinker
Silicate tricalcique (alite)	C <sub>3</sub> S	CaSiO <sub>5</sub>	60-65
Silicate bicalcique (bélite)	C <sub>2</sub> S	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	10-20
Aluminate tricalcique	C <sub>3</sub> A	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4-12
Aluminoferrite tétracalcique	C <sub>4</sub> AF	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Fe <sub>2</sub>	4-10

Tableau 1-0-1: composition minéralogique moyenne dans un ciment CEM I, [7]

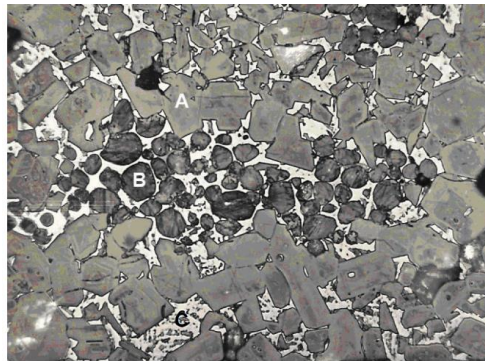


Figure 1-1: Clinker du ciment de Portland, A= cristaux polygonaux de C<sub>3</sub>S ou alite, B : cristaux arrondis de C<sub>2</sub>S ou bélite, C=phase interstitielle, liquide à la température de cuisson, formée de C<sub>3</sub>A en microcristaux (gris) enchevêtrés avec C<sub>4</sub>AF (blanc réfléchissant). Microscopie Optique en lumière réfléchie. Section polie attaquée par HNO<sub>3</sub>+NaOH (x200), « la durabilité des bétons, 2008 »)

Les silicates (tricalcique et bicalcique) sont les principaux oxydes présents dans le ciment [8]. Ils représentent, en effet, 75-80 % du ciment. L'alite (C<sub>3</sub>S) est toujours le plus abondant [4]. C'est le constituant le plus hydraulique. Les aluminates C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF sont liquides à la température de formation du clinker. Ce n'est qu'après refroidissement que ce liquide se transforme en solution interstitielle autour du solide formé par les cristaux d'alite et de bélite [4].

### 1.1.3 Le laitier de haut-fourneau

Le laitier de haut fourneau est un sous-produit de l'industrie sidérurgique. Il est le produit du processus de transformation du minerai de fer, de manganèse ou tout autre minerai utilisable en métallurgie en fonte. En génie civil, le laitier de haut fourneau est

exploité depuis plusieurs années, sous forme d'addition fine ou sous forme de granulats utilisés en techniques routières. Les différentes applications de ce matériau dans le génie civil sont normalisées par l'Association Française de Normalisation (AFNOR)<sup>1,2,3,4</sup>.

Les laitiers sont des additions hydrauliques. Concrètement, ils sont obtenus par trempe du surnageant de la fonte résultant de la fusion du minerai de fer. Selon son mode de refroidissement après fourneau, plusieurs types de laitier sont susceptibles d'être produits. Ils contiennent tous les éléments susceptibles de donner les mêmes hydrates que le ciment pur. En effet, ils sont composés d'au moins les mêmes oxydes que le clinker (~~Tableau 1--0-2~~~~Tableau 1--0-2~~), CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dans des conditions permettant la formation des mêmes hydrates. Leurs solubilité dans l'eau est trop faible pour conduire à des solutions sursaturées, par rapport aux hydrates de ciment, ce qui leur confère un caractère latent au processus d'hydratation. C'est pour cette raison qu'il est nécessaire d'activer leur réaction pour faciliter leur dissolution. Ceci est possible par différents modes comme l'activation alcaline par la chaux ou l'activation sulfatique [9] [10]. Ainsi, l'hydratation du clinker associée au laitier donne une solution suffisamment basique qui permet au laitier de se dissoudre.

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	FeO
<b>Proportion en % massique</b>	32-37	10-16	38-45	3-9	0,3-10

Tableau 1--0-2 : teneurs en oxydes moyennes trouvés dans un laitier de haut fourneau, selon H.TAYLOR, 1997 [7]

### 1.1.4 L'hydratation du ciment de portland

La réaction d'hydratation du ciment, comme toute autre réaction chimique, obéit à des lois connues de la thermodynamique et à une cinétique. Une fois en contact avec l'eau, la poudre de ciment en état de suspension se transforme en un solide mécaniquement résistant. Cette transformation peut être décomposée en mécanismes élémentaires

<sup>1</sup> AFNOR. NF P 18-306. Bétons de construction-Laitier granulé, 1965.

<sup>2</sup> AFNOR. NF P 98-106. Assises de chaussées-Laitiers de haut fourneau vitrifiés (granulés ou bouletés)- Définitions, caractéristiques et spécifications, 1991.

<sup>3</sup> AFNOR. XP P 18-302, 1991. Granulats-Laitier cristallisé de haut-fourneau.

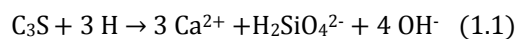
<sup>4</sup> AFNOR. NF P 18-506. Additions pour béton hydraulique-Laitier vitrifié moulu de haut-fourneau, 1992.

d'action de l'eau. En effet, à l'interface solide/liquide, les liaisons insaturées des atomes du cristal sont à l'origine d'une réactivité dont on peut analyser la cinétique. Ceci amène à dissocier artificiellement en mécanismes élémentaires des phénomènes, souvent imbriqués et simultanés [1].

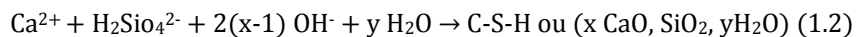
L'hydratation du ciment portland est représentée par un ensemble d'équations dans la littérature, chacune d'entre elles définit les réactions basiques des différentes phases. Cependant, il ne faudrait pas oublier que ces équations dépendent de la présence d'ions externes provenant par exemple de l'eau de gâchage et des conditions de mise en œuvre (hygrométrie, température). Aussi, l'évolution du matériau dans le temps (âge du matériau) est un paramètre déterminant dans le degré d'hydratation du matériau cimentaire [11]. La cinétique d'hydratation des phases du ciment anhydre est encore l'objet d'études [10, 11]. L'intérêt du recours aux additions minérales, rend indispensable la quantification de cette cinétique d'hydratation. En effet, elle varie selon le type de ciment et le type de substitution [12, 13,14].

#### **1.1.4.1 L'hydratation des silicates de calcium**

Le silicate tricalcique,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (alite  $\text{C}_3\text{S}$ ), est la principale phase constituant le clinker du ciment de portland [15]. Dès son contact avec l'eau de gâchage, une hydroxylation superficielle transforme les ions du solide en ions présents en solution. Le  $\text{C}_3\text{S}$  se dissout ainsi, selon l'équation ci-dessous :

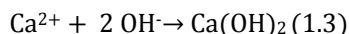


La solution devient rapidement sursaturée par rapport à un hydrate moins soluble, l'hydrosilicate de calcium ou les C-S-H (silicates de calcium hydratés). L'équation bilan de précipitation est :



La stœchiométrie des silicates de calcium hydratés est souvent déterminée par le rapport molaire C/S. Elle varie avec la composition de la solution avec laquelle elle est en équilibre. Dans la littérature, ce rapport C/S varie grossièrement de 1 à 2. Il est en

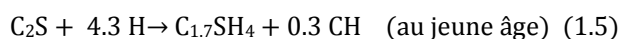
moyenne de 1.7 dans une pâte de ciment de Portland ordinaire [16]. Il en résulte que la dissolution du C<sub>3</sub>S, libère plus d'ions calcium et hydroxyde qu'elle n'en consomme. La solution s'enrichit, ainsi en ions Ca<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup>, elle devient sursaturée par rapport à l'hydroxyde de calcium. Ce dernier précipitera sous forme de portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) comme suit :



L'équation bilan de précipitation s'écrit :



Le même processus de réaction s'applique aux silicate bicalcique (belite), les réactions aboutissent à l'équation bilan ci-dessous [4, 11,17, 18]:



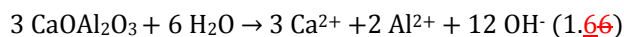
Il est ainsi évident que les C-S-H sont à la fois les hydrates les plus abondants et les plus importants dans le matériau cimentaire durci.

Pour un ciment donné, les quantités de C-S-H et de Ca(OH)<sub>2</sub> précipitées dépendent, surtout du rapport E/C et du temps de réaction [18].

En moyenne dans une pâte de ciment ordinaire durci, les C-S-H représentent de 50 à 70% des hydrates formés, la portlandite représente de 25 à 27% des hydrates [2].

#### **1.1.4.2 L'hydratation des aluminates de calcium**

Après contact avec l'eau, l'hydrolyse et la dissolution de l'aluminate tricalcique donnent :



Contrairement aux silicates, plusieurs phases d'aluminates de calcium hydratés, moins solubles que l'anhydre, existent. En plus de l'hydroxyde d'aluminium, on trouve, d'une part, les aluminates hydratés les moins stables, qui sont Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>10</sub>, 3H<sub>2</sub>O (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>) et Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>14</sub>, 6H<sub>2</sub>O (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>). Ces derniers sont les limites d'une solution solide dans laquelle le rapport (C/A) varie entre 2 et 4, selon la concentration en hydroxyde de

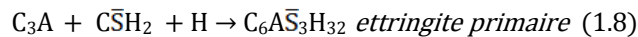
calcium en solution [4, 9]. D'autre part, un hydroxyde mixte se forme, le  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ). C'est ce dernier qui est thermodynamiquement le plus stable, c'est-à-dire le moins soluble. Il est donc l'état final vers lequel le système  $\text{C}_3\text{A}-\text{H}_2\text{O}$  doit tendre, bien évidemment en l'absence de tout autre constituant.

Grossièrement, l'équation bilan de la précipitation, après hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$  peut s'écrire :



Les réactions induites par l'aluminate tricalcique, ne s'arrêtent évidemment pas ici. Comme nous avons vu, du sulfate de calcium sous forme de gypse ( $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$ ) est rajouté au clinker pour régulariser sa prise. Ce rajout fait que dans une solution riche en ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , la phase la moins soluble qui se formera par réaction du  $\text{C}_3\text{A}$  avec le gypse et l'eau, sera le trisulfoaluminate de calcium hydraté, (ettringite dite *primaire*, se formant dans le matériau non encore durci),  $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}, 26\text{H}_2\text{O}$  ou ( $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ). Cette phase précipite tant que la concentration de sulfate en solution le permet [7]. C'est ainsi qu'un écran d'ettringite très finement cristallisé recouvre les grains de  $\text{C}_3\text{A}$  (anhydre). Le  $\text{C}_3\text{A}$  est « protégé » de l'hydratation au fur et à mesure que de l'ettringite se forme. Une fois les sulfates du gypse épuisés, l'ettringite devient la source d'ions sulfate et engendre donc la précipitation d'éléments mono-substitués (Monosulfoaluminate de calcium ( $\text{C}_3\text{A}, \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ ), monocarboaluminate...), mais aussi à nouveau du  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  [2, 4].

Ainsi, l'équation bilan en tenant compte des précipitations de sulfoaluminate et d'hydroaluminate exprime l'hydratation du  $\text{C}_3\text{A}$  en présence de gypse [2, 9] :

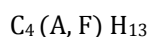
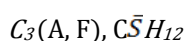
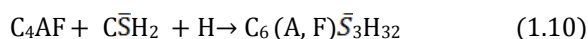
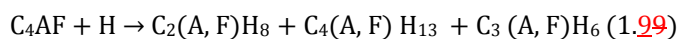


$\text{C}_3\text{A}, \text{C}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$  monosulfoaluminate de calcium

$\text{C}_4\text{AH}_{13}$

Concernant l'hydratation des aluminates tétracalciques ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), elle conduit à la précipitation des mêmes types de composés induit par la dissolution du  $\text{C}_3\text{A}$ , en

substituant aux aluminates des alumino-ferrites. En présence d'hydroxyde de calcium, une partie des ions  $Al^{3+}$  sont substitués par des ions  $Fe^{3+}$ . Dans le cas contraire, une partie importante du fer précipite sous forme d'oxyde de fer,  $Fe(OH)_3$ .



D'une manière générique, les hydroaluminates de calcium contenant ou non du fer sont appelés AFm. Il est de même pour les composés de type ettringite, ils sont appelés les AFt.

### 1.1.5 Les propriétés des produits d'hydratation

#### *Les silicates de calcium hydratés C-S-H*

Comme vu dans la section 1.4. les silicates de calcium hydratés constituent la partie majeure de la phase liante du ciment. Le terme C-S-H désigne une famille de composés du système ternaire  $CaO-SiO_2-H_2O$ . Ce sont des composés nanocristallins constitués de particules nanométriques agrégés les unes aux autres. Ainsi les C-S-H sont des composés mal cristallisés du fait de leur germination rapide. En raison de leur forte teneur en eau et de leur faible degré de cristallisation (composés amorphes), ils sont souvent appelés « gel de C-S-H » (Cf. [Figure 0-2](#)~~Figure 0-2~~). Leur structure en feuillet est responsable de la prise et de la résistance mécanique de la pâte de ciment.

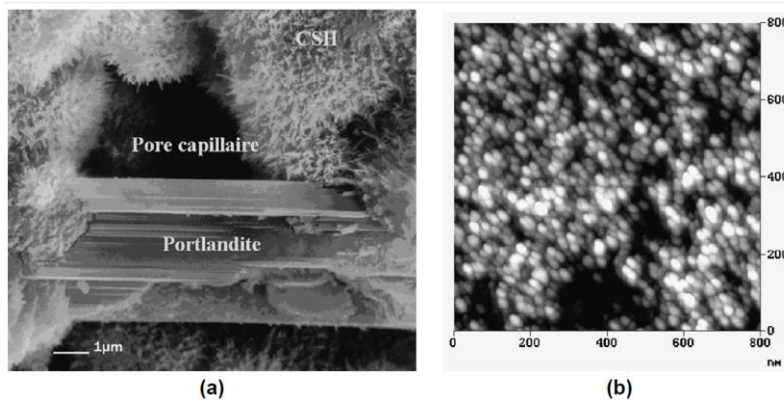


Figure 0-2: Morphologie des C-S-H : (a) Image en MEB des C-S-H, poussant à la surface des grains d'alite (b) : image des C-S-H en microscopie à force atomique [REGOURD M. HORNAIN H., 1975]. La différence de morphologie entre les deux images est due au fait que le vide du microscope électronique à balayage déshydrate le C-S-H et modifie la microstructure.

Les dimensions typiques de ces particules sont de l'ordre de  $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$  [4]. Les C-S-H, se caractérisent par une surface spécifique très élevée (de l'ordre de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ). D'un point de vue stabilité, les C-S-H sont très peu solubles dans une solution saturée par rapport à la portlandite (quelques  $\mu\text{mol}/\text{l}$ , soit de l'ordre de  $1 \text{ mg}/\text{l}$ ). Cette stabilité peut se voir perturbée dans le cas où la concentration en hydroxyde de calcium en solution diminue et si le pH descend en dessous de 10 (cas de l'eau de mer). Les C-S-H se dissolvent donc, dans ce cas (car leur solubilité va augmenter), au profit de la silice qui devient moins soluble. Il est aussi possible dans une solution très diluée qu'une croissance plus importante et plus rapide des C-S-H se produise, avant même d'atteindre la supersaturation critique de la précipitation de Portlandite [19]

Les C-S-H présentent une structure lamellaire ; chaque feuillet est constitué d'un double plan d'ions calcium liés de part et d'autre par les oxygènes de tétraèdres de silicates [19]. Les silicates se présentent sous forme de lignes parallèles de dimères (Cf. [Figure 0-3](#)). Une partie de ces dimères peuvent être pontés par un troisième tétraèdre, formant ainsi des pentamères. L'inter-feuillet contient des molécules d'eau et plus ou moins d'ions calcium. La concentration en hydroxyde de calcium de la solution interstitielle influe sur le nombre de tétraèdres pontants et de calcium en inter-feuillet.



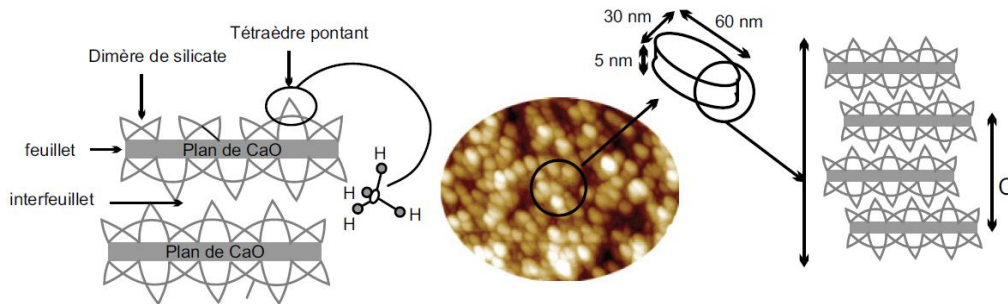


Figure 0-3: représentation schématique de la structure du C-S-H et relation avec la morphologie [1].

C'est ce qui explique l'origine de la variation du rapport Ca/Si des C-S-H. Dans la littérature on distingue trois phases distinctes de C-S-H (Figure 0-4) [16, 20].

- C-S-H- $\alpha$  :  $0.66 < \text{Ca/Si} < 1$
- C-S-H- $\beta$  :  $1 < \text{Ca/Si} < 1.5$
- C-S-H- $\gamma$  :  $1.5 < \text{Ca/Si} < 2$

La concentration en calcium total à l'équilibre augmente avec le rapport C/S des C-S-H [7].

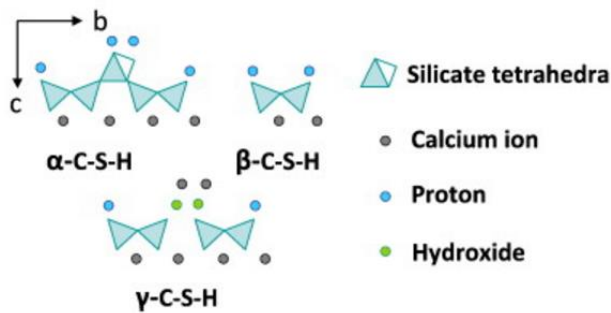


Figure 0-4 : Schéma des 3 phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -C-S-H, pour définir l'équilibre de solubilité [20]

Dans un ciment ordinaire, type CEM I, on trouvera plutôt les C-S-H avec un plus haut rapport Ca/Si. A contrario, dans un ciment au laitier de type CEM III/A par exemple, ce rapport sera plus faible.

Le suivi de l'hydratation et de la structure des C-S-H est complexe. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN MAS,  $^{29}\text{Si}$ ) s'avère la technique la plus directe pour caractériser la distribution des phases silicium dans les matériaux cimentaires et permet aussi de quantifier le degré d'hydratation d'une pâte de ciment [21]. En effet, l'étude de l'évolution dans le temps de la structure des chaînes de silicates par RMN MAS,  $^{29}\text{Si}$  rend compte directement de la distribution des phases silicates et donc de l'hydratation des C-S-H. Le silicium se trouve initialement (à l'état anhydre,  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S}$ ) au centre d'un tétraèdre (tétraèdre isolé  $\text{SiO}_4$ ) dont les sommets sont quatre oxygènes dénommé  $\text{Q}^0$ . Après hydratation, ce tétraèdre peut ensuite être lié par un de ses oxygènes à un autre tétraèdre ( $\text{Q}^1$ ) ou à deux tétraèdres ( $\text{Q}^2$ ) et ainsi de suite ( $\text{Q}^3$ ,  $\text{Q}^4$ ), comme illustré sur la (Figure 0-5Figure 0-5). La distribution des différentes phases silicates ( $\text{Q}^0$ ,  $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2\dots$ ) est caractérisée par les déplacements chimiques en ppm (Figure 0-6Figure 0-6).

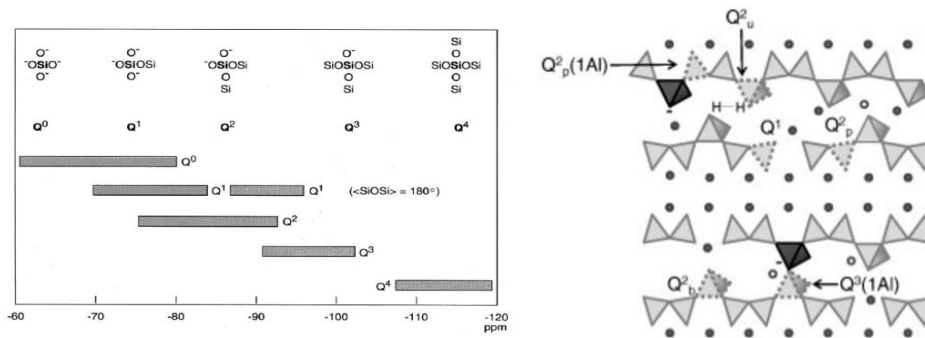


Figure 0-5: A gauche, présentation de la nomenclature et des positions ppm des espèces  $\text{Q}_n$  [22],  $n$  indique le nombre de Si en liaison avec les oxygènes, (phases Silicium détectées par la RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$ ), à droite, schéma de structure de C-H et de C-A-S-H, [23].

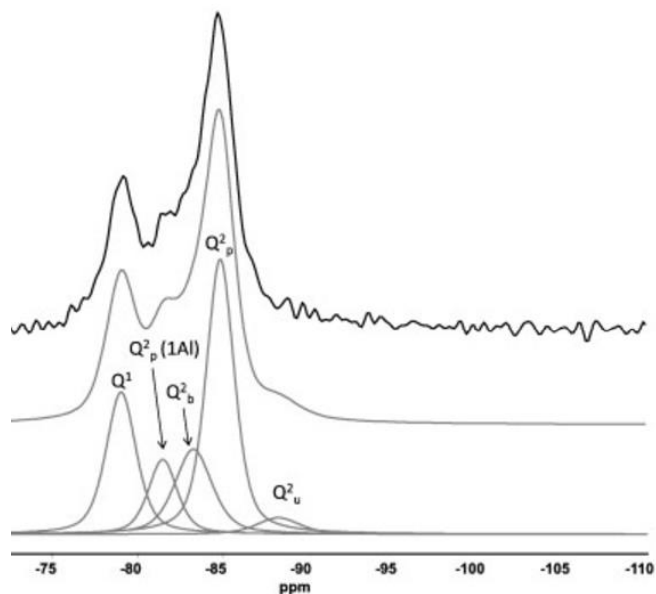


Figure 0-6 : Exemple de spectre RMN<sup>29</sup> Si pour un échantillon C-A-S-H de synthèse, après 3 jours d'hydratation, le spectre en noir représente le résultat expérimental et les spectres en gris illustrent la décomposition, [24]

### **La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

La portlandite est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée. Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de 22 mmol/l à 25°C, soit environ 1,6 g/l. Cette solubilité correspond à un pH de 12,6. C'est d'abord cette phase qui maintient un pH basique dans la solution interstitielle.

Le deuxième caractère de cette phase est sa cristallisation. Elle est l'une des phases les mieux cristallisées. Elle se trouve sous forme de cristaux hexagonaux (Cf. [Figure 0-7](#)) plus ou moins développés dans la pâte de ciment, les pores et l'interface pâte/granulat. Elle est constituée de plans d'ions calcium en environnement octaédrique assurée par 3 ions  $\text{OH}^-$  de part et d'autre du plan, ce qui constitue un feuillet d'hydroxyde (Cf. [Figure 0-7](#)).

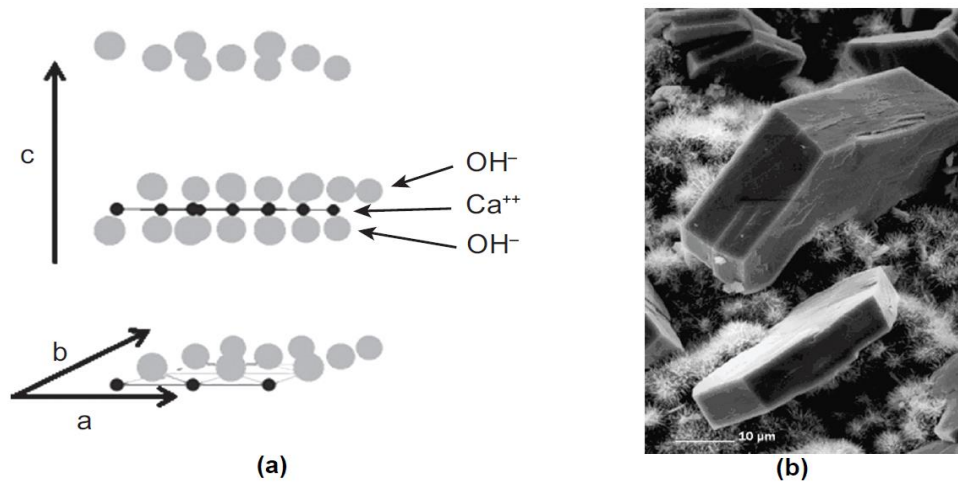


Figure 0-7 (a) Structure cristalline de la portlandite ; (b) Image en microscopie électronique à balayage de cristaux de portlandite, la morphologie est un reflet de la structure hexagonale [1].

La portlandite dans une pâte de ciment est souvent quantifié par exploitation des résultats d'analyses thermogravimétriques (ATG/ ATD), comme illustré sur la [Figure 0-8](#).

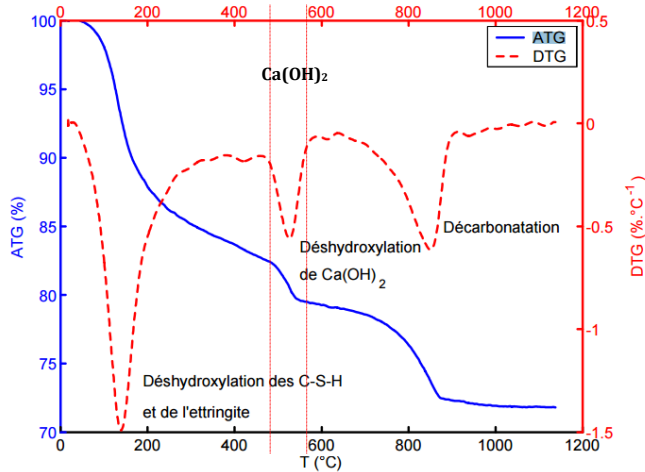


Figure 0-8 : Exemple de courbes ATG et DTG pour une pâte de ciment CEM I, (M. THIERY 2005)

### Les aluminates de calcium hydratés

Deux phases majeures se distinguent, comme nous avons vu dans la section 1.4.2 dédiée à l'hydratation des aluminates. Une troisième phase, l'hydrogrenat peut précipiter dans

certaines conditions et spécialement dans le cas des ciments alumineux. Ces deux phases sont :

- **$C_2AH_8$  et  $C_4AH_{13}$** : les moins stables ; Ce sont des phases hexagonales. Leur structure hexagonale dérive directement de celle de la portlandite ([Figure 0-9](#)). Certains ions calcium du plan cationique du feuillet sont substitués par des ions  $Al^{3+}$ . Ceci engendre un excès de charge positive par calcium substitué. Elle sera compensée dans l'inter-feuillet par des anions hydroxyde ( $OH^-$ ) dans les  $C_2AH_8$  et  $C_4AH_{13}$ , mais aussi ça pourrait être tout autre anion mono ou divalent comme l'anion chlorure ( $Cl^-$ ), sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) ou carbonate ( $CO_3^{2-}$ ). On obtient le même type de composés avec des ions  $Fe^{3+}$ . Pour une mole d'oxyde  $Al_2O_3$  ou  $Fe_2O_3$  substituant deux moles de  $CaO$ , il faut une mole d'anions divalents que l'on peut écrire en notation cimentaire :  $C_3A$ ,  $CX$ . C'est la raison pour laquelle on les nomme AFm (A pour  $Al_2O_3$ , F pour  $Fe_2O_3$  et m pour mono (1CX)). Les hydrates les plus stables qui se forment sont les carboaluminates de calcium.

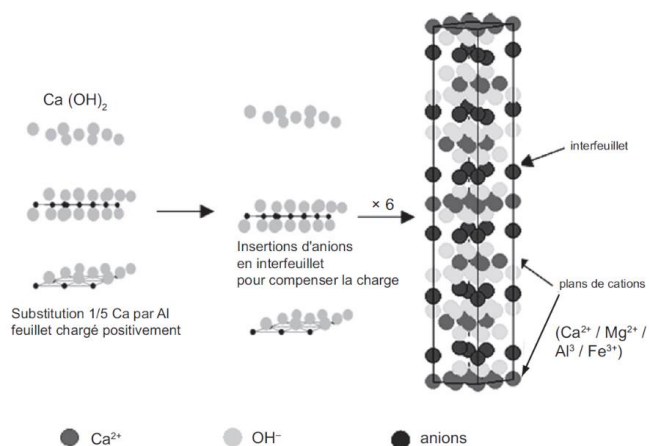


Figure 0-9 : représentation schématique de la substitution cationique et de la compensation de charge dans les phases de type AFm [1].

**Ettringite**:  $C_3A, 3CaSO_4, 32 H_2O$ . L'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles à base hexagonale, souvent rayonnantes autour des grains de ciment anhydres ([Figure 0-10](#)~~Figure 0-10~~). Dans une pâte de ciment âgée, ces aiguilles se retrouvent parsemées dans les fibres de C-S-H. La structure de l'ettringite est très différente des AFm. Elle est constituée de colonnes de cations liés par les oxygènes, des hydroxydes et des molécules d'eau. Les ions sulfate ont pour rôle d'assurer l'électroneutralité. Ils ne participent pas à la coordination des cations. Ils sont donc accueillis par les colonnes cationiques. Ceci explique pourquoi ils peuvent être remplacés par d'autres anions, tels que l'ion carbonate et ce tout comme l'aluminium peut également être substitué par du Fer. Le nombre de molécules  $H_2O$  de la formule de l'ettringite est mal connu, il peut être de 30, 31 ou 32, suivant la température et la pression partielle de vapeur d'eau du milieu. Mais il est de toute façon très élevé [25].

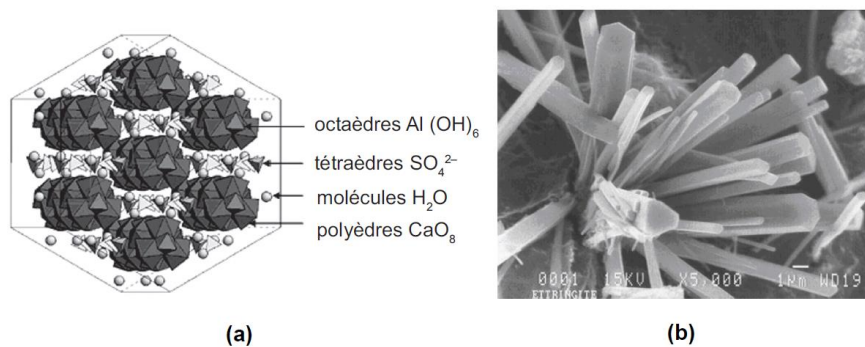


Figure 0-10 (a) Structure cristalline de l'ettringite ; (b) : image en microscopie électronique à balayage de cristaux d'ettringite (repris de D. Damidot).

Dans le système,  $CaO/Al_2O_3/SO_3/H_2O$ , le monosulfoaluminate de calcium ( $3CaO.Al_2O_3.CaOSO_3.11H_2O$ ) n'est pas une forme stable, dans les conditions normales de température et de pression. L'ettringite est le seul minéral ternaire stable dans ce système dans des conditions normales de température et pression, [25]. Cependant, dans une pâte de ciment hydratée, le monosulfoaluminate de calcium hydraté est souvent détecté. La coexistence des phases AFm et AFt contrôle la faible teneur en aluminates et en sulfates en solution (Cf. [Figure 0-11](#)~~Figure 0-11~~).

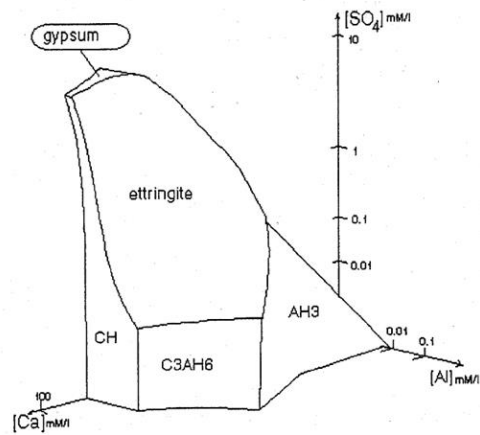


Figure 0-11: Diagramme de phase correspondant au système  $CaO/Al_2O_3/SO_3/H_2O$  à l'équilibre à  $25^\circ C$  [26].

La distribution de toutes les espèces aluminium dans une pâte de ciment est quantifiable directement par la technique de RMN de MAS de  $^{27}Al$  (Figure 0-12 Figure 0-12). Mais aussi la diffraction des rayons X (DRX) (Figure 0-12 Figure 0-12) couplée à la méthode RIETVELD qui permet de caractériser et de quantifier les espèces AFm et AFt dans une pâte de ciment [6].

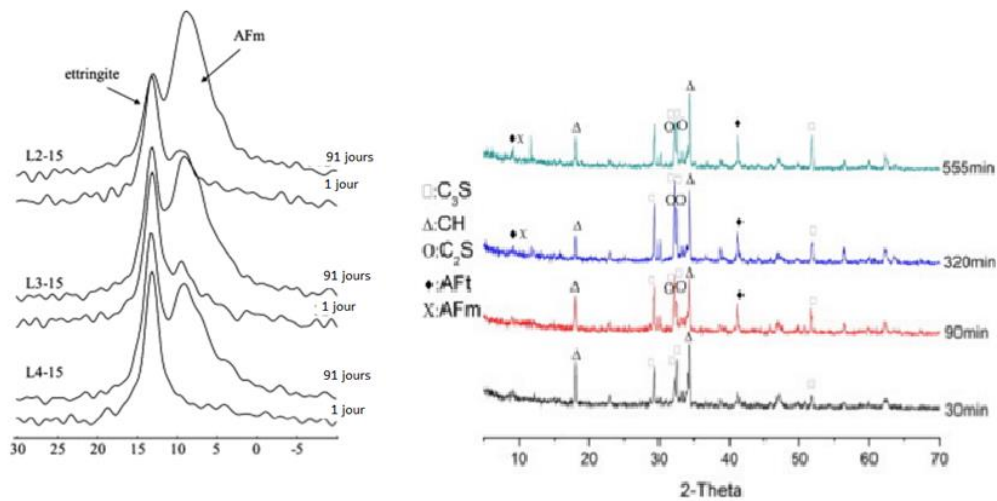
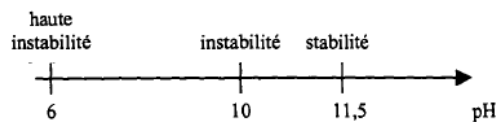


Figure 0-12 : A gauche : Suivi de l'évolution de la distribution des espèces aluminium dans différentes pâtes de ciment à base de ciments fabriqués en laboratoire par RMN MAS de  $^{27}Al$  d'après M. Zajac et al. 2014 (27), à droite suivi de l'hydratation d'une pâte de ciment par DRX d'après S.W. Tang et al. 2014 [28]

### **Composition de la phase liquide interstitielle de la pâte de ciment durci**

Au cours de l'hydratation, la solution interstitielle est vite saturée par la présence des éléments solubles libérés. Les équilibres de solubilité sont progressifs avec l'âge du matériau. Au début de l'hydratation, cette solution s'enrichit dans l'ordre d'importance par les ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , aluminates, silicates et  $\text{SO}_4^{2-}$ . La majorité des alcalis présents initialement dans le ciment sont solubilisés sous forme de bases libres (potasse et soude). Ainsi, la basicité de la phase liquide devient vite alcaline et correspond quantitativement à l'excès des bases présentes ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,...) sur les acides présents ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ...). Alors les ions qui deviennent majoritaires dans la suite (avec l'avancée de l'hydratation et la consommation des ions calcium), dans la solution interstitielle, sont dans l'ordre croissant :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , les autres éléments le sont en faibles quantités. La basicité de la solution est donc fonction de l'âge du matériau durci. Le pH varie d'environ 12,4 au tout début de l'hydratation (solution saturée en  $\text{Ca}^{2+}$ ) à 13,5 pour un matériau durci. Par conséquent, toute perturbation du pH par une présence de solution acide, perturbera la stabilité chimique et thermodynamique de ce système. Surtout la stabilité de la CH et de l'AFt qui sont directement affectés par la variation du pH. Le domaine de stabilité de l'ettringite est étudiée dans la littérature [26, 29]. Sur la [Figure 0-13](#), ce domaine de stabilité est schématisé en fonction du pH. On peut en déduire qu'en dessous d'un pH de 11, l'AFt peut être dissoute. Par ailleurs, la CH est encore plus sensible à cette variation. Tout pH inférieur à 12,6 environ est considéré comme acide pour la chaux qui tamponne le pH du matériau cimentaire et par conséquent en dessous de cette valeur la portlandite est dissoute (la lixiviation).



**Domaine de stabilité de l'ettringite en fonction du pH.**

Figure 0-13 : Domaine de stabilité de l'ettringite selon différentes études dans la littérature [26, 29]



### 1.1.6 Conséquences physiques de la réaction d'hydratation

Nous avons vu jusqu'ici les processus chimiques induisant la formation des produits de la réaction des grains de ciments anhydres avec l'eau. Ces derniers sont maintenus en contact et dans leur état anhydre, par des forces attractives, dans le milieu ionique de la solution interstitielle et dès les premières secondes suivant le gâchage. Ils forment ainsi un solide poreux et peu résistant. Au fur et à mesure de l'évolution de l'hydratation et donc la formation des hydrates, le solide va être renforcé d'abord près des points de contact entre les grains anhydres ensuite tout autour des grains. L'espace libre entre les grains, initialement occupé par l'eau sera, alors comblé progressivement.

La porosité inter-grains est appelée porosité capillaire. Son volume ainsi que sa connectivité sont deux caractéristiques importantes pour la qualité finale du matériau et notamment sa durabilité. Le volume de la porosité capillaire dépend de trois paramètres de formulation du matériau :

- Le rapport E/L : plus le volume d'eau est important, pour une quantité de liant donnée, plus la porosité capillaire sera importante.
- La distribution granulométrique : l'espace inter-grains peut être atténué en ajoutant des particules plus fines, capable de combler, au moins partiellement l'espace entre les plus gros grains.
- Le degré d'hydratation : le volume molaire des hydrates formés est supérieur à celui des anhydres. L'espace occupé par le solide va donc augmenter avec l'hydratation et faire diminuer la porosité capillaire. En revanche, le volume molaire des hydrates reste inférieur à la somme du volume molaire des anhydres et du volume d'eau nécessaire à leur formation, de sorte qu'on a toujours une porosité capillaire résiduelle, même à hydratation complète ; C'est la contraction Le Chatelier [30].

La connectivité du réseau capillaire (la tortuosité) est un paramètre fondamental, vis-à-vis de la durabilité du matériau et sa capacité à résister à la pénétration des agents délétères du milieu extérieur. En effet, plus l'ensemble de la porosité capillaire est interconnecté, plus la pénétration et le transfert à l'intérieur du matériau des agents agressifs seront faciles. A très jeune âge, comme le montre la [Figure 0-14](#)~~Figure 0-14~~,

cette connectivité est très grande. D'où l'intérêt de caractériser le matériau à jeune âge pour prédire son comportement vis-à-vis de son milieu agressif. Surtout dans le cas où les éléments en béton armé des structures sont soumis dès le très jeune âge à ces agressions sans que l'hydratation du matériau ne soit à un stade suffisamment avancé pour diminuer cette connectivité. La formation des hydrates est susceptible de boucher une partie de ces pores. Ces hydrates étant eux même poreux, il peut arriver, pour un rapport E/L bas un moment où les pores capillaires ne seront connectés entre eux que par cette porosité (porosité intrinsèque à l'hydrate et non dépendante du rapport E/L). Ce moment arrive, bien évidemment à un stade avancé de l'hydratation. L'origine de la porosité des hydrates est essentiellement de même nature que celle de la porosité capillaire. En effet, le caractère granulaire des produits d'hydratation fait cette similarité, ce caractère multi-échelle et la complexité de la structure poreuse. Comme précisé précédemment, les C-S-H sont les hydrates les plus abondants dans un matériau cimentaire. Ils sont gorgés d'eau (gel de silice) et donc sont très poreux. Leur porosité est de l'ordre du nanomètre. Au cours du temps, la taille moyenne des pores capillaires diminue et la nanoporosité augmente avec la formation des C-S-H. Ceci est bien sûr encore plus prononcé avec les ciments avec ajouts de type pouzzolanique [31]. De ce fait, la diffusion de fluides (liquide ou gaz) dépend essentiellement du fait que la porosité capillaire soit seulement connectée par la nanoporosité ou connectée à travers les pores capillaires.

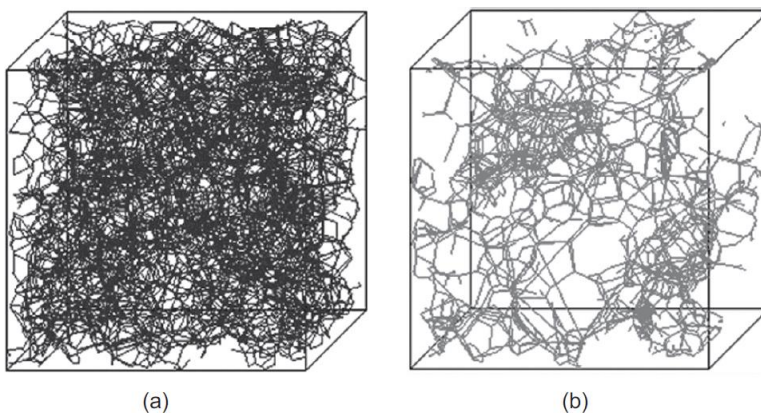


Figure 0-14: évolution au cours du temps de cure, de la connectivité de la structure poreuse d'une pâte de ciment (assimilée à des cylindres connectés entre eux) générée par simulation numérique. (a) Premières secondes de gâchage, les pores capillaires sont très interconnectés. (b) La pâte de ciment est âgée de 28 jours, les connexions entre pores capillaires sont beaucoup moins nombreuses (d'après SCRIVENER K.S. « EPFL model ». communication, 2005.)

La détermination du degré d'hydratation du ciment Portland peut se faire par différentes techniques dont l'Analyse thermogravimétrique ATG/ATD, la microscopie et l'analyse d'image, la diffractométrie aux rayons X (DRX) et l'analyse quantitative, la RMN du  $^{29}\text{Si}$ ...etc. Elle est souvent définie par la masse du ciment ayant réagi, rapportée à celle initialement introduite [32, 33] :

$$\alpha_c(t) = \frac{m_{ch}(t)}{m_c} \quad (1.11)$$

Avec  $\alpha_c$ : degré d'hydratation du ciment à l'instant  $t$  ;  $m_{ch}(t)$ : masse de ciment hydraté à l'instant  $t$  ;  $m_c$ : masse initiale de ciment.

La pâte de ciment durcie est caractérisée après 28 jours d'hydratation par sa résistance mécanique ( $R_c$  28 jours), son module d'élasticité et ses propriétés de transport (porosité, coefficient de diffusion, perméabilité intrinsèque). Les forces de cohésion, responsables de la résistance mécanique de la pâte de ciment durcie, peuvent être classées par ordre d'intensité décroissante suivant :

$$\text{C-S-H} > \text{CH} > \text{AFm et AFt} \quad (1.12)$$

Le ratio E/L influe sur la porosité capillaire et ainsi sur les propriétés de transfert de la matrice cimentaire. Dans ce contexte, des essais de diffusion ont été effectués sur des matériaux cimentaires confectionnés pour différents E/L, par H.F.W Taylor [7]. Ces résultats ont montré qu'il est possible d'exprimer, dans le cas des ciments CEM I, le coefficient de diffusion effectif  $D_e$  en fonction de la porosité totale  $\phi$  par une loi d'évolution de type (H. POLLMANN 1984) :

$$D_e = 2,3 \cdot 10^{-13} \times e^{9,95\phi} \quad (1.13)$$

Ce que nous pouvons donc conclure jusqu'ici est que la caractérisation microstructurale de la pâte de ciment Portland hydratée est complexe. Cette complexité vient du fait qu'elle devra couvrir plusieurs ordres de grandeur en passant du nanomètre au millimètre, voire au mètre pour des structures en béton. En plus, cette microstructure est évolutive. C'est pour cette raison qu'un suivi dans le temps, avec un choix d'échéances d'investigation rigoureux est important pour balayer toutes les phases hydratées produites ainsi que leurs interactions avec la solution interstitielle changeante et les agents agressifs extérieurs.

### **1.1.7 L'hydratation des ciments au laitier de haut fourneau**

Le ciment Portland au laitier est le moyen le plus courant pour utiliser le laitier granulé de haut-fourneau [34]. Le développement de ce liant est dû aux nombreux avantages qu'il procure comme par exemple, une faible chaleur d'hydratation, une bonne résistance à la pénétration des agents chimiques agressifs, une couleur claire...etc. Sa faible résistance mécanique au jeune âge (plus faible que celle d'un ciment Portland Ordinaire) est son inconvénient majeur. Sa résistance à la carbonatation est également moins bonne qu'un CEM I, en termes de front de carbonatation.

Le laitier est un ajout hydraulique à hydratation latente. En effet, le laitier est moins réactif que le ciment Portland. La cinétique d'hydratation du ciment au laitier et l'effet filler (dû à la finesse du laitier) sont mis en évidence, par la mesure du flux de chaleur durant l'hydratation de la pâte de ciment [12] (Cf. [Figure 0-15](#) ~~Figure 0-15~~).

La solubilité du laitier dans l'eau est très faible pour aboutir à des solutions sursaturées par rapport aux hydrates du ciment. Il est donc nécessaire de l'activer pour accélérer cette dissolution, notamment par un pH basique ou l'ajout du gypse [9]. L'hydratation du laitier granulé de haut fourneau nécessite la présence d'un activant pouvant jouer le rôle d'un catalyseur (la soude) ou d'un réactif (la chaux, le gypse) [10]. Le ciment Portland contient deux activateurs du laitier : le gypse (source de sulfate) et la chaux (CH, libérée par l'hydratation des silicates du clinker). Si l'hydratation du clinker associé au laitier donne une solution suffisamment basique, le laitier peut se dissoudre. La silice du laitier aboutit à la formation de C-S-H, l'alumine à des aluminates de calcium et de magnésium.

Ces derniers constituent la famille des hydrocalcites dont la structure dérive de celle de la brucite ( $Mg(OH)_2$ ).

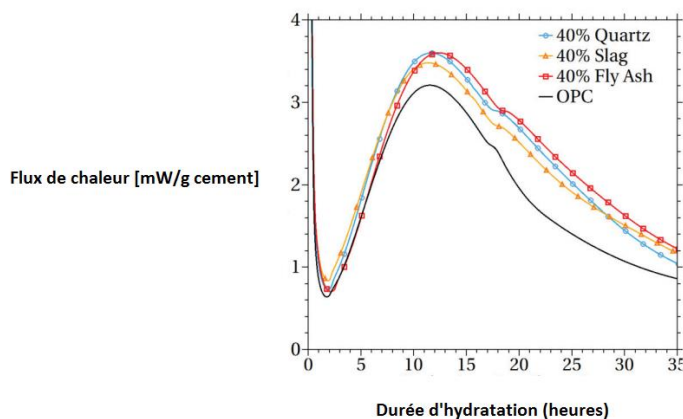
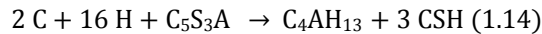


Figure 0-15 : Mise en évidence de la cinétique d'hydratation lente du ciment au laitier ainsi que son effet filaire, courbes de calorimétrie sur ciment Portland et ciment avec 40%, quartz, laitier et cendre volante, issues des travaux de (E. Berodier, 2015) [12]

Généralement, cette hydratation s'effectue en trois étapes. En premier lieu, la nucléation se produit et pendant cette étape la croissance des produits d'hydratation est accélérée. Ensuite, durant la deuxième étape, une croissance contrôlée des phases a lieu sur les bords. Enfin, c'est l'étape de diffusion contrôlée qui domine [3636]. Concrètement, le clinker du ciment Portland associé au laitier s'hydrate en premier, et donne un gel de C-S-H. Ce gel recouvre à la fois les grains de clinker et les grains de laitier provoquant ainsi la précipitation de la portlandite et de l'ettringite. Les premiers hydrates formés autour des grains de laitier peuvent bloquer son hydratation mais les sulfates, issus de la dissolution du gypse, dissolvent les premiers hydrates formés et favorisent la précipitation d'un second hydrate, de structure plus grossière qui s'oppose moins à la pénétration de l'eau [35].

Le taux de consommation de portlandite pour activer l'hydratation du laitier, est très rapide, de l'ordre de 4 jours (dépendra du taux de substitution). Au-delà, on assiste à un ralentissement significatif qui indique le changement de réaction avec le passage de la deuxième étape de l'hydratation (phase d'interaction aux interfaces) à la troisième étape (période de diffusion des ions au travers de la couche autour des grains de laitier).

La réaction simplifiée d'activation du laitier est résumée par l'équation (2.14) :



La réactivité du laitier, et donc ses performances mécaniques, varient suivant de nombreux paramètres dont le taux de substitution du laitier au ciment Portland [36]. Dans les travaux de Berodier [12], l'évolution de la porosité totale et la distribution de la taille de pores en fonction du temps d'hydratation est mis en évidence. Ainsi, les figures (Cf. [Figure 0-16](#) ~~Figure 0-16~~ et [Figure 0-17](#) ~~Figure 0-17~~) montrent le rôle important de la finesse du laitier dans le raffinement de la porosité. Malgré une porosité totale plus importante dans le cas d'une pâte de ciment au laitier, confirmée par un volume d'hydrates moindres qu'une pâte de ciment Portland, la distribution porale est plus fine et tend vers une porosité critique de 6 nm (à 28 jours d'hydratation), pour une porosité moyenne de 10 nm. Ces résultats sont aussi confirmés par [37, 38]. Cet effet de remplissage de la porosité conditionne l'évolution des performances mécaniques au jeune âge et au-delà pour une pâte de ciment au laitier. En effet, ces performances sont faibles, au jeune âge, en comparaison avec une pâte de ciment Portland, mais après 28 jours d'hydratation, la résistance mécanique d'une pâte de ciment au laitier sera supérieure à celle d'une pâte de ciment Portland selon le taux de substitution utilisé et pour les mêmes ratios E/L (Cf. [Figure 0-18](#) ~~Figure 0-18~~).

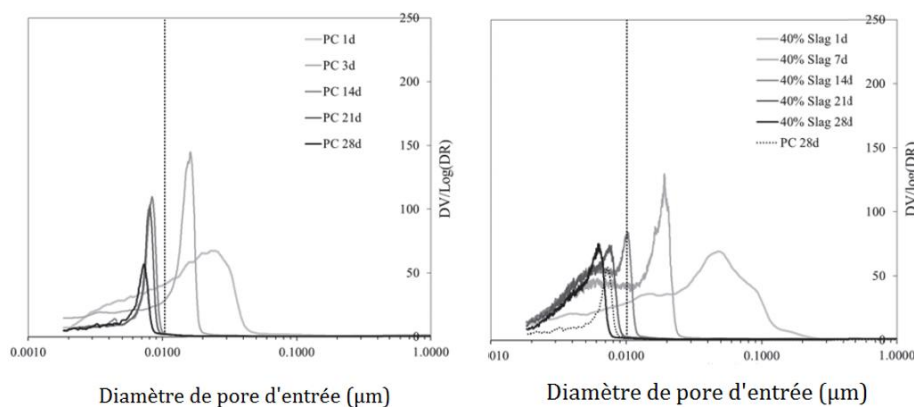


Figure 0-16 : évolution de la distribution de la taille des pores d'une pâte de ciment Portland (à gauche) et d'une pâte de ciment au laitier (à droite) [12]

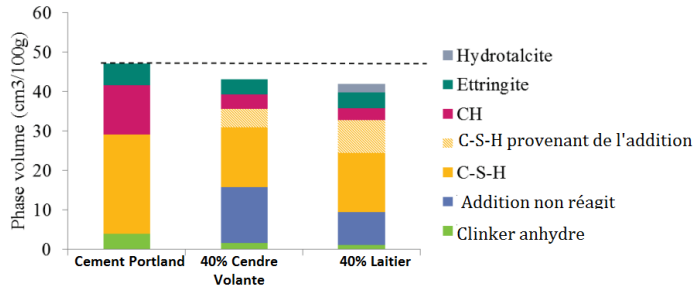


Figure 0-17 : évolution du remplissage du volume des vides par les hydrates de pâte de ciment portland, d'une pâte de ciment à la cendre volante et d'une pâte de ciment au laitier, avec 40% de substitution [12].

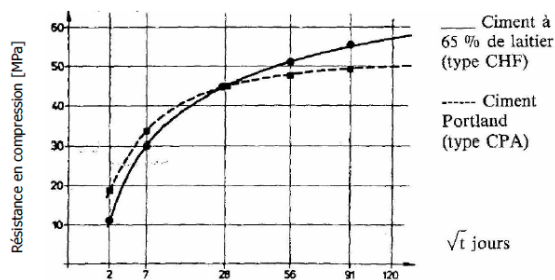


Figure 0-18 : Evolution de la résistance en compression pour une pâte de ciment Portland et une pâte de ciment au laitier (65% de substitution), d'après l'ouvrage de J. Alexandre et al. 1988 [39]

Pour conclure, l'hydratation du ciment au laitier est aussi complexe que l'hydratation du ciment Portland. La quantification directe du degré d'hydratation n'est pas possible avec les techniques classiques utilisées pour un ciment Portland (comme les analyses thermiques par exemple). Ainsi, de nombreux travaux de recherche sont réalisés dans l'objectif de déterminer les méthodes de quantification du degré d'hydratation des ciments avec additions minérales comme le laitier [3, 10, 12,40, 41]. Les techniques les plus fiables aujourd'hui, sont la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [10,42] et l'utilisation de la microscopie électronique à balayage, couplée à l'analyse d'image [3]. La [Figure 0-19](#) illustre un spectre RMN de <sup>29</sup>Si pour une pâte de ciment au laitier. La décomposition de ce spectre RMN permet de calculer le degré d'hydratation.

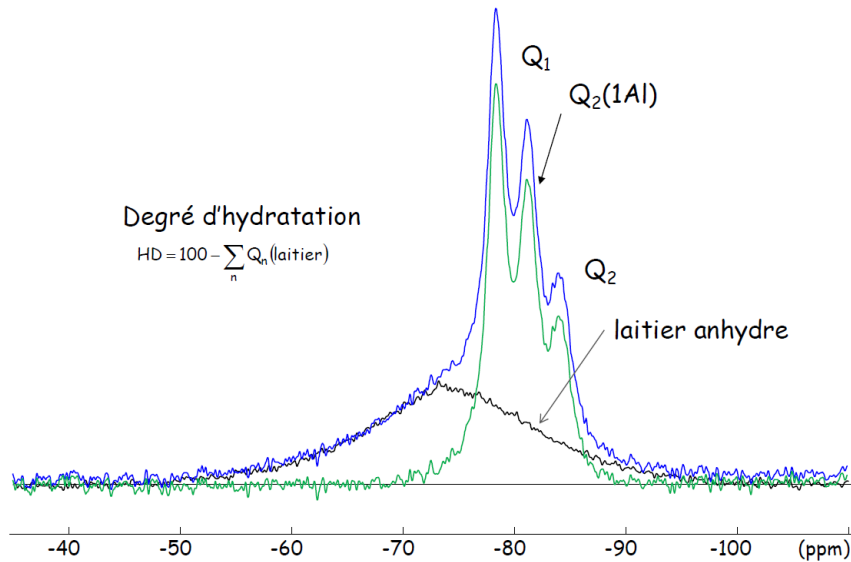


Figure 0-19 : Spectre RMN MAS 29 Si, d'une pâte de ciment au laitier, d'après la présentation de G. Le Saout\*, et al. 2013. à l'occasion de la conférence GEOPOL 2013, à Clermont-Ferrand.

La synthèse des connaissances sur les mécanismes de l'hydratation et l'évolution de la structure poreuse d'une pâte de ciment dans des conditions saines, nous permet de caractériser les propriétés du matériau de référence. Mais, la question qui se pose maintenant, est que deviendront ces propriétés et ces mécanismes de l'hydratation si le matériau n'est pas dans des conditions d'hydratation classiques ? Si le matériau fait sa cure dans une eau riche en ions agressifs tels que les sulfates et à un pH inférieur au pH de l'équilibre de la solution interstitielle, dans quel sens évoluera le système ?



### **1.1.8 Effet de l'addition en anhydrite (sulfate de calcium) sur l'hydratation du ciment Portland et du ciment avec addition de laitier**

La teneur en anhydrite dans le ciment Portland contrôle non seulement sa prise mais influe aussi sur les propriétés de la matrice cimentaire, comme la distribution de taille des pores et par conséquent indirectement sur la résistance mécanique de la matrice. En effet, pour une teneur en  $SO_3$  supérieure à environ 3 à 4%, la résistance mécanique à la compression diminue généralement [43, 44, 45, 46].

Le caractère d'hydratation latente des ciments au laitier est à l'origine des études pour des solutions d'activation du laitier comme par l'ajout d'anhydrite [9]. Dans le cas du ciment au laitier, l'hydratation du système concerne l'hydratation du clinker (en premier lieu) et l'hydratation du laitier (plus lente). La présence dans ce cas d'un surplus de sulfate pourrait accélérer les deux phases d'hydratation, mais peut aussi altérer le matériau, pour des teneurs non maîtrisées [47]. En effet, l'impact négatif d'ajout de sulfate est démontré sur la capacité de remplissage de la porosité par les C-S-H, ainsi que sur le processus de nucléation des C-S-H suite à l'adsorption des ions  $SO_4^{2-}$  sur ces derniers [43, 47]. Ce qui entraîne une variation dans la distribution porale du système (la nanoporosité) [48, 49]. Par conséquent, les liaisons entre les chaînes de C-S-H sont affectées [50] et la résistance à la compression de la pâte de ciment peut être altérée en présence de surplus de sulfate, comme décrit dans la littérature par Sersale et al [51]. De plus, la résistance mécanique dans le cas du ciment au laitier avec un ajout de sulfate à l'hydratation a un double effet sur la résistance mécanique ; un effet positif au jeune âge mais négatif à long terme [4747].

## **1.2 L'attaque sulfatique externe, ASE**

### **1.2.1 Introduction**

La durabilité des structures en béton peut être nettement améliorée si les effets du milieu environnant sont pris en compte en amont de la formulation du matériau et du dimensionnement de la structure. Malgré les différentes études et expertises, certains

mécanismes de dégradation restent flous et sujet à controverses. C'est le cas par exemple de l'attaque sulfatique externe (ASE) ou réaction sulfatique externe (RSE). En effet, cette pathologie a été beaucoup étudiée dans la littérature, mais elle est souvent présentée comme étant complexe et dépendante de plusieurs variables intrinsèques au matériau et à la nature du milieu environnant, d'autant plus que ces paramètres conditionnent les processus et les conséquences de l'ASE [52].

Les sulfates peuvent avoir pour origines les eaux souterraines [53, 54], les sols (sols gypseux ou pyriteux...), les eaux de rivières ou l'eau de mer. Il est aussi important de noter que les sels secs ne réagissent pas avec le béton. La présence de sulfate en solution est essentielle pour le transfert des ions  $SO_4^{2-}$  dans la matrice cimentaire [52].

La pénétration des ions sulfate dans les bétons de structure présente une pathologie assez dangereuse pour les ouvrages du fait de ses conséquences expansives. Cette « maladie » a été observée pour la première fois en 1887 par Candlot, à la suite d'investigation sur des mortiers des fortifications de la ville de Paris [55]. En effet, ces mortiers étaient en contact avec des eaux gypseuses. La problématique est donc ancienne et connue depuis le XVII<sup>ème</sup> siècle.

Généralement, pour se prémunir de ce type d'attaque, la réglementation impose des valeurs limites pour les constituants en prescrivant par exemple une quantité minimale de liant équivalent ou un rapport eau efficace sur liant équivalent maximum, cela pour un environnement donné. Par ailleurs, l'emploi d'un ciment PM-ES (ciment prise mer, résistant aux milieux riches en chlorure et sulfate, selon les classements des ciments en France) utilisable et à faible teneur en  $C_3A$  est imposé. Cette approche prescriptive a l'avantage d'être légitimée par un large retour d'expérience. En revanche, cette approche présente certaines limitations puisqu'elle ne prend pas en compte l'ensemble des paramètres de composition du béton. Or, certains auteurs [56, 57, 58] ont mis en évidence par différents essais (essais accélérés ou pas) que le comportement dans le temps d'un béton à base d'un CEM I classique ne serait pas plus mauvais que le comportement de celui à base d'un ciment PM-ES. Par exemple dans son étude, Mehta [56] a mis en évidence en se basant sur des essais de résistance à la compression qu'après le même test de diffusion des sulfate, un béton à base d'un ciment avec 0% de

C<sub>3</sub>A voit sa résistance à la compression au bout de 28 jours diminuer de 13% alors qu'un béton à base d'un CEM I contenant 2% de C<sub>3</sub>A la voit augmenter de 10%. Par ailleurs, pour un béton à base d'un CEM I contenant 4% de C<sub>3</sub>A, la résistance caractéristique à la compression avait diminué de 29%. C'est donc une notion sujette à ambiguïté [52]. Même si, la mesure de la résistance à la compression n'est pas un critère pertinent pour l'évaluation de l'ASE.

L'ASE a donc fait l'objet de plusieurs recherches, mais les nombreux paramètres influant sur cette pathologie sont à l'origine des divergences de conclusions sur ses mécanismes. De plus, la plupart des études antérieures se sont intéressées aux mécanismes de l'ASE et à ses conséquences macroscopiques en étudiant l'effet de la pathologie sur la perte de masse, la perte de résistance mécanique et les éventuelles expansions. Des récents travaux s'intéressent de plus en plus sur l'aspect transfert dans l'ASE [59, 60] et à l'aspect couplé chimie-transport .

Malgré les divergences de la littérature, toutes les études convergent sur la gravité de ce type d'attaque sur la durabilité de l'ouvrage puisqu'elle peut atteindre des niveaux très élevés au bout d'une courte période (10 à 15 ans).

### **1.2.2 Les différents aspects et approches de l'ASE**

L'attaque sulfatique externe peut être définie comme étant une réaction chimique entre les ions sulfate ayant pénétré dans le béton par un mécanisme de transfert et les composants de la pâte de ciment durcie, dont essentiellement, selon la littérature et la norme NF EN 206-CN, l'aluminate tricalcique. Elle se manifeste macroscopiquement, par un gonflement du matériau et une apparition de fissures qui peuvent, à terme, induire la ruine de la structure par perte préjudiciable de sa résistance mécanique.

Selon l'étude de Collepardi, [61], les conditions nécessaires pour que l'ASE se produise sont un environnement riche en sulfate en présence d'eau et une perméabilité élevée du matériau pour permettre la diffusion de l'ion  $SO_4^{2-}$  dans une phase aqueuse des pores capillaires. Les paramètres chimiques sont aussi importants, comme la composition de

la pâte de ciment, les valeurs de pH et la composition de la solution environnante ou de la solution porale [52].

D'après cette simple définition de l'ASE, il semble que deux principaux processus sont responsables de cette pathologie, un processus physique de transfert de la solution extérieure vers le réseau poreux de la matrice cimentaire et un processus d'interaction chimique entre les ions sulfate ayant pénétré dans la solution porale et les hydrates de la pâte de ciment. Le premier processus semble dépendre des paramètres de transfert et le deuxième de la composition chimique initiale du matériau. En conséquence du transfert des ions sulfate à travers la porosité capillaire interconnectée, des conditions de sursaturation peuvent être atteintes. Comme déjà explicité dans les mécanismes d'hydratation de la pâte de ciment en milieux riches en anhydrite, quelques hydrates sont sensibles à la présence de sulfates en solution. Essentiellement, l'équilibre du mono-sulfoaluminate de calcium peut être très perturbé et peut entraîner la re-précipitation d'ettringite. Or, le volume molaire de l'AFt est d'environ deux fois plus grand que celui de l'AFm ( $707 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour  $309 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) [62]. Par conséquent, la précipitation d'ettringite secondaire dans une pâte de ciment durcie peut engendrer des contraintes dans la microstructure. Ceci permet une première approche simpliste des conséquences du transfert des ions sulfate dans la matrice durcie. Ces deux aspects sont exposés comme décrit dans la littérature dans les sections 1.2.2.1 et 1.2.2.2.

Dans la littérature, l'évaluation de la résistance du matériau cimentaire vis-à-vis de l'ASE a souvent fait l'objet d'une étude macroscopique. En effet, les variations pondérales, dimensionnelles ainsi que la résistance mécanique sont les principaux « indicateurs de performance » [63, 64, 65, 66]. Dans l'optique de corrélérer le processus d'endommagement (un suivi d'évolution physico-chimique de la microstructure du matériau) aux conséquences macroscopiques, d'autres études se sont focalisées à la fois sur les changements de la microstructure et les conséquences mécaniques de l'exposition à un environnement riche en sulfate. Par ailleurs, différents travaux se sont intéressés aux paramètres influençant l'ASE [67, 68, 69, 70]. Ces paramètres sont discutés dans la section 1.2.2.3. Pour prendre en considération les paramètres dont dépend l'ASE, plusieurs études et méthodes expérimentales sont proposées dans la

littérature [71], sans aboutir aujourd’hui à un essai normalisé. Seules les normes ASTM<sup>5,6</sup> proposent des normes expérimentales relatives à l’ASE. Nous rappelons ici qu’un des objectifs de cette étude est de proposer un essai d’évaluation de l’ASE. C’est pour cette raison que dans la section 1.2.2.4, les essais existants dans la littérature sont revus.

### **1.2.2.1 Aspect physique de l’ASE : Processus de transfert**

L’attaque sulfatique externe est « initiée » par un processus de transport ionique impliquant des changements minéralogiques entre la surface et le cœur du matériau (Cf. [Figure 0-20](#) et [Figure 0-21](#)). Cet échange consiste à la fois en un transfert des ions sulfate de la solution extérieure vers le réseau poreux de la matrice cimentaire et en la lixiviation des ions calcium et hydroxyde [72, 73, 74, 75]. Ces mécanismes de transfert ionique, dépendent des conditions d’exposition. La plupart des essais de laboratoires est réalisée en condition saturée. Par ailleurs, in situ, d’autres conditions d’exposition existent comme dans les zones de marnage et les fondations (semi-immersion). Les conditions de semi-immersion impliquent des effets de variations de l’humidité relative dans la structure. Cette variation peut induire des pressions de cristallisation de sels préjudiciables pour la durabilité à long-terme de la structure en béton. De plus, la variation de température crée des cycles d’humidification-séchage. Ces deux derniers cas d’exposition présentent les conditions les plus agressives pour le matériau béton puisqu’ils permettent une accélération du processus d’attaque dans le temps.

#### Processus de transport dans des conditions saturées : immersion totale

En immersion totale, la structure en béton est saturée d’eau. Les ions peuvent diffuser soit vers l’intérieur de la matrice cimentaire (cas des ions sulfate) soit vers l’extérieur

---

<sup>5</sup> ASTM Designation C452, “Standard Test Method for Potential Expansion of Portland Cement Mortars Exposed to Sulfate”, ASTM, Philadelphia, PA, (1996).

<sup>6</sup> ASTM Designation C1012, “Standard Test Method for Length Change of Hydraulic Cement Mortars Exposed to Sulfate Solution”, ASTM, Philadelphia, PA, (1996).

(cas des ions calcium et hydroxyde). Or, avant toute interaction avec le milieu extérieur, la solution porale d'un matériau cimentaire est saturée par rapport à la Portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ce qui tamponne à 12,6 le pH de cette solution. En plus, les ions prédominants dans cette solution sont les ions alcalins  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$ . Cette présence alcaline fait monter le pH à environ 13. Ainsi, tout environnement naturel extérieur est relativement acide par rapport à la pâte de ciment. Ceci explique la lixiviation rapide des alcalins vers la solution extérieure. Par conséquent, la portlandite intervient comme tampon pour le pH et les ions  $\text{Ca}^{2+}$  sont ainsi dissous dans la solution porale et ensuite lixiviés à leur tour vers la solution extérieure [76].

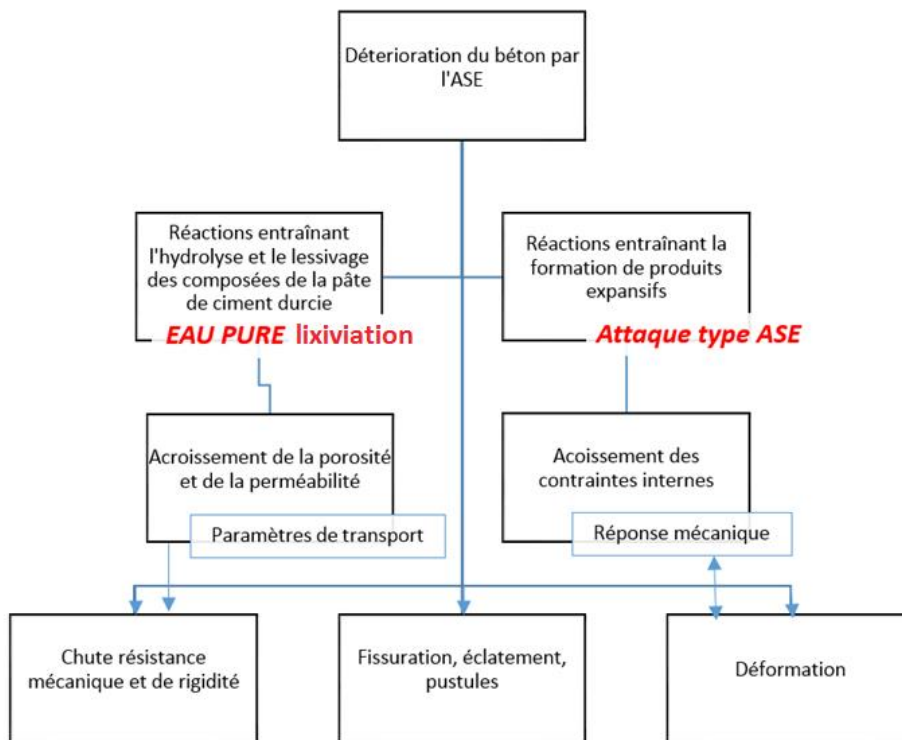


Figure 0-20 : Schéma simplifiée des processus de détérioration du béton lors de l'ASE en comparaison avec une dégradation par l'eau pure, (Mehta, 1968) [77]

Comme illustré sur la [Figure 0-21](#), les C-S-H représentent aussi une réserve de calcium, après épuisement de la chaux. La décalcification des C-S-H entraîne la formation d'un gel de silice pauvre en calcium et sans capacité de fixation. De plus les phases AFm et AFt sont instables pour un pH inférieur à 10-11 et sont alors sensibles à

la décalcification de la portlandite et des C-S-H. Il en découle la notion de zonage pour étudier l'ASE. Identifier le front d'attaque par l'ASE (combinant lixiviation et effet de l'apport externe en sulfate) et caractériser ce front en sous-zones en fonction de la modification de la microstructure est une méthode pertinente pour identifier les différents mécanismes de l'ASE [75].

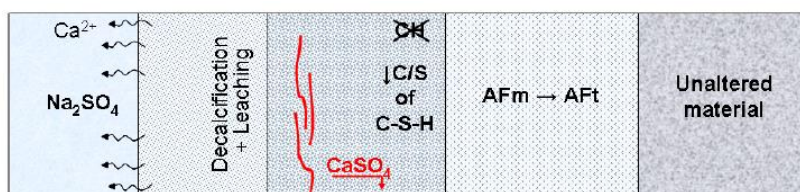
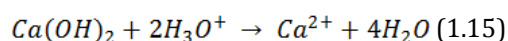


Figure 0-21 : Les différentes zones d'altération couplant l'attaque sulfatique externe et la lixiviation pour une pâte de ciment Portland dans une solution de sulfate de sodium à 20°C, d'après Gallop et Taylor (1992)

Par des méthodes expérimentales pertinentes et reproductibles [71, 75, 97], des auteurs ont quantifiés les lixiviats en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{OH}^-$ , ainsi que le flux entrant d'ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Il en découle que le processus de lixiviation dans les conditions expérimentales de ces études obéit à la réaction de dissolution de la portlandite. Comme le montre la [Figure 0-21](#), pour différentes concentrations en sulfate dans la solution externes, la quantité de calcium lixiviée est égale 0,50 fois la quantité d'hydroxydes lixiviée (sauf pour la concentration la plus forte en sulfate 30 g/l) [71, 97]. Ce qui est en cohérence avec l'équation :



Le ratio n'est pas respecté dans le cas d'une forte teneur en sulfate (30 g/l) (Cf. [Figure 0-12](#) **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Ce résultat s'explique par le fait qu'en plus de la portlandite, du calcium en provenance du gypse dissout et des C-S-H décalcifiés serait aussi libéré dans la solution extérieure.

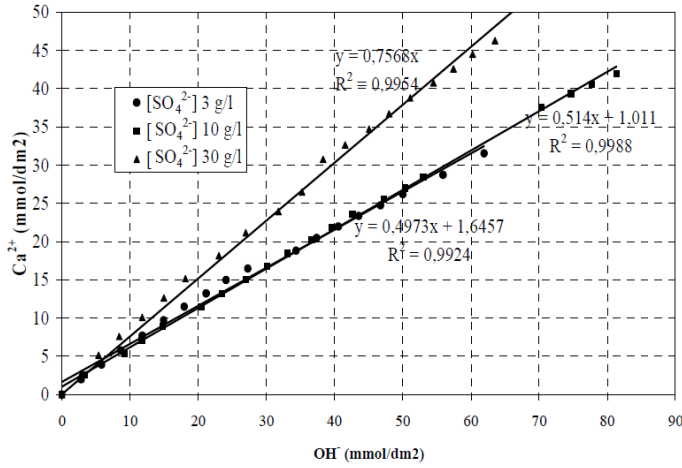


Figure 0-22 : Quantité de calcium lixiviée Vs. Hydroxydes lixiviés, pour différentes teneur en sulfate de sodium initialement présentes dans la solution extérieure

Dans cette même étude [97] les cinétiques de lixiviation sont corrélées au temps d'initiation des gonflements suite à l'ASE. Comme le montre la [Figure 0-23](#), plus les coefficients de la cinétique de lixiviation augmentent, plus le temps d'initiation de l'expansion diminue (plus l'expansion est rapide).

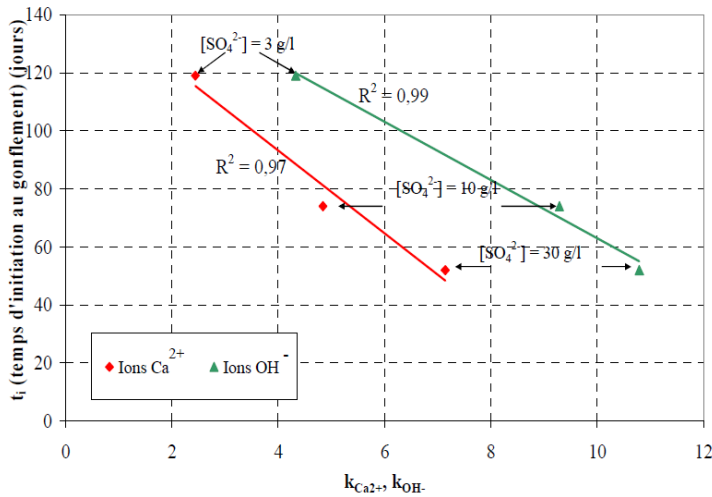


Figure 0-23 : Corrélation entre le temps d'initiation de l'expansion et la cinétique de lixiviation des ions calcium et hydroxydes, pour les trois concentrations en sulfate de sodium dans la solution extérieures [97]

Le phénomène peut être modélisé par des modèles couplant transport et chimie. Le modèle DIFFUZON [78] simule la dégradation des pâtes de ciment en conditions saturées, en se basant sur un transport par diffusion des espèces en solution et sur



l'hypothèse des équilibres chimiques locaux (entre solide et solution). Ainsi, la notion de zonage est adoptée en séparant le matériau par fronts de dissolution ou de précipitation. Le modèle permet de résoudre un système d'équations prenant en compte des équations de diffusion, d'équilibres chimiques et de bilan de matière, avec l'hypothèse d'une porosité et de coefficient de diffusion invariable par zone. Le résultat de ce modèle permet de quantifier les quantités lixiviées, l'épaisseur dégradée en fonction du temps de dégradation, la délimitation de la zone endommagée et son évolution dans le temps. Il permet aussi de déterminer, pour chaque zone: la composition minéralogique avec les quantités de chaque solide, les profils en phases solide et liquide. Mais, sa limite réside dans la non prise en compte de la précipitation de phase initialement non existante. Grâce à des études antérieures [79] et aussi le modèle (DIFFU-CA) développé au CEA [80, 81], et le modèle de l'étude de C. Tognazzi [82], cette limite est prise en considération. Le plus de cette modélisation est donc, d'inclure les principaux phénomènes se produisant au cours de l'altération d'une pâte ou d'un béton. Ce modèle a été validé sur des pâtes de ciment Portland et des mortiers à base de ciment Portland. Les résultats expérimentaux et les résultats de la simulation sont en assez bon accord concernant l'évaluation des épaisseurs dégradées et des quantités d'ions lixiviés.

De même, le principe de zonation "simple" à travers un phénomène de lixiviation et de transport, dans l'eau pure est utilisé dans les modèles développés par Kamali et al. [83, 84]. Ce modèle se base simultanément sur un principe de transport et des changements de la microstructure dans l'eau pure. Par ailleurs, le modèle de Gallop et Taylor résume aussi bien les effets de lixiviation et d'interaction avec les ions sulfate, en déterminant les différents effets dus aux ions  $SO_4^{2-}$  ayant pénétré dans la porosité. Dans ce modèle, des changements successifs sont constatés de la zone saine (cœur du matériau) à la zone altérée (Cf. [Figure 0-21](#)~~Figure 0-21~~), par remplacement du monosulfoaluminate par l'ettringite, la dissolution de la chaux, la décalcification en partie des C-S-H et la précipitation du gypse en surface. Ceci provoque une fissuration en surface. Plus récemment encore, dans l'étude de B. Lothenbach et al. [60] une modélisation thermodynamique est associée à des codes de transport ionique. Les résultats de calcul du modèle thermodynamique seul sont ensuite comparés à ceux avec association des deux codes (couplage chimie-transport). Cette étude montre que l'interaction du mortier

avec une solution de sulfate de sodium conduit à un front de réaction dans le matériau poreux et induit ensuite à une expansion. L'association permet de prédire le front de pénétration du sulfate. Ainsi ce couplage physico-chimique reproduit bien les changements de la microstructure observés sur les expériences réalisées. Le volume solide total calculé ne dépasse pas le volume initial (avant ASE) de la pâte. Ce qui prouve que la « restriction du volume global n'entraîne pas l'expansion mais plutôt la précipitation d'Aft dans les plus petits pores qui en est responsable par la création de pression de cristallisation. Aussi, cette étude intègre le renouvellement de la solution de sulfate de sodium. Elle a permis de montrer que le changement périodique de la solution de sulfate de sodium engendre une dégradation plus intense, ce qui est confirmé par l'expérience.

#### *Processus de transport dans des conditions de semi-immersion*

Sur site, nous retrouvons ce cas d'exposition dans les zones de marnage, par exemple. Dans ce cas d'exposition en semi-immersion, une compétition existe entre la remontée capillaire et l'évaporation [85]. Pour une hauteur spécifique  $h_s$ , le taux d'évaporation est égal à la remontée capillaire ([Figure 0-24](#)~~Figure 0-24~~). En conséquence, la solution ayant diffusée à travers la porosité du matériau, peut être en condition de sursaturation de sorte qu'une efflorescence se produit, associée à une croissance continue des cristaux dans la pellicule d'eau externe. Au-dessus de cette zone, l'eau vaporise à l'intérieur du matériau, ce qui entraîne subflorescence, caractérisée par la croissance cristalline en dessous de la surface du matériau [86]. Cette subflorescence peut être critique si la pression de cristallisation est supérieure à la résistance à la traction de la matière et induire par la suite à la ruine du matériau. Il en découle, qu'une exposition en semi-immersion à un environnement riche en sulfate est plus préjudiciable qu'une exposition en immersion totale.

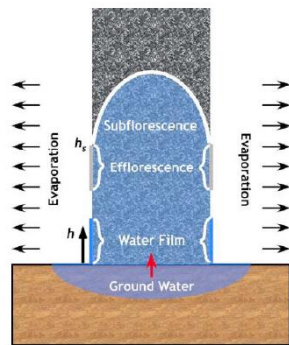


Figure 0-24: Compétition entre la remontée capillaire et l'évaporation de l'eau dans un béton en semi-immersion, d'après l'étude de Scherer (2004) [85].

Par ailleurs, si on s'intéresse uniquement à l'effet d'une semi-immersion sur le processus de transport des ions sulfate, il s'avère que dans de telles conditions, la concentration en sulfate ayant pénétré la matrice cimentaire est plus importante que dans le cas d'une immersion totale [134]. Comme le montrent les [Figure 0-25](#) et [Figure 0-26](#), ce résultat est vrai uniquement pour le cas des pâtes de ciment Portland. En effet, dans le cas du laitier, c'est plutôt l'inverse qui est observé. L'exposition à l'air d'une partie de l'échantillon peut jouer un rôle dans l'échange ionique et dans la fixation des ions sulfate. Les résultats illustrés sur les figures ci-dessous sont obtenus après une exposition à une solution extérieure de sulfate de sodium (3g/l) et dans des conditions de pH non contrôlées.

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

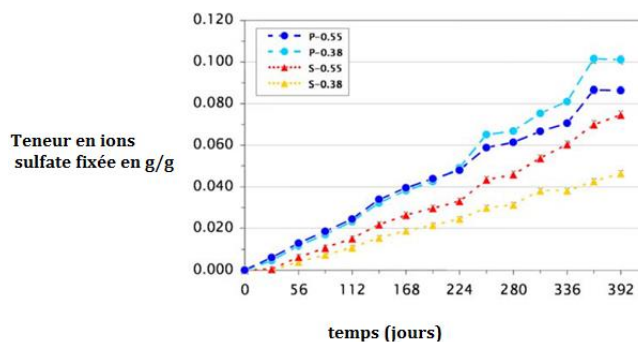


Figure 0-25 : Evolution de la teneur mesurée en sulfate fixée sur la matrice cimentaire, en condition d'immersion totale (P-0.55 et P-0.38 pour pâte de ciment Portland à  $E/C = 0,55$  et  $0,38$  / S-0.55 et S-0.38 pour pâte de ciment au laitier à  $E/L = 0,55$  et  $E/L = 0,38$  [134]

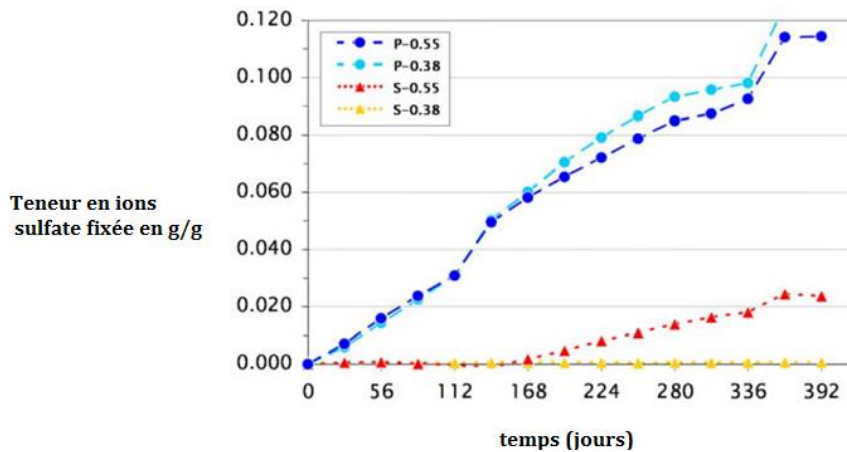


Figure 0-26 : Evolution de la teneur mesurée en sulfate fixée sur la matrice cimentaire, en condition de semi-immersion (P-0.55 et P-0.38 pour pâte de ciment Portland à  $E/C = 0,55$  et  $0,38$  / S-0.55 et S-0.38 pour pâte de ciment au laitier à  $E/L = 0,55$  et  $E/L = 0,38$  [134])

Ainsi, sur les aspects de transport ionique dans le cas de l'ASE, on peut conclure que le transport est piloté à la fois par une lixiviation des ions calcium et hydroxyde dans la solution extérieure et que cette lixiviation dépend de la concentration initiale en sulfate dans la solution environnante et par un transport des ions sulfate vers la matrice cimentaire. La pénétration des ions sulfate dépend quant à elle essentiellement des conditions d'exposition. Le front de réaction dans le cas de l'ASE dépendrait des cinétiques de transport et des profondeurs de lixiviation et de pénétration d'ion sulfate.

### 1.2.2.2 Aspect chimique de l'ASE : Principales réactions chimiques

Comme nous l'avons déjà mentionné, les hydrates de la pâte de ciment sont sensibles à la présence de sulfates en solution. Les différents sulfates présents dans l'eau de mer ou dans les sols sont les sulfates de sodium, de magnésium, de calcium et de potassium. De ce fait, les mécanismes réactionnels dans les matériaux cimentaires dépendent forcément de la nature de ces sulfates. Nous nous intéressons dans cette étude à présenter en détail les principales réactions entre le sulfate de sodium et les hydrates du ciment schématisées à la [Figure 0-27](#), d'après Sarkar et al. [87].

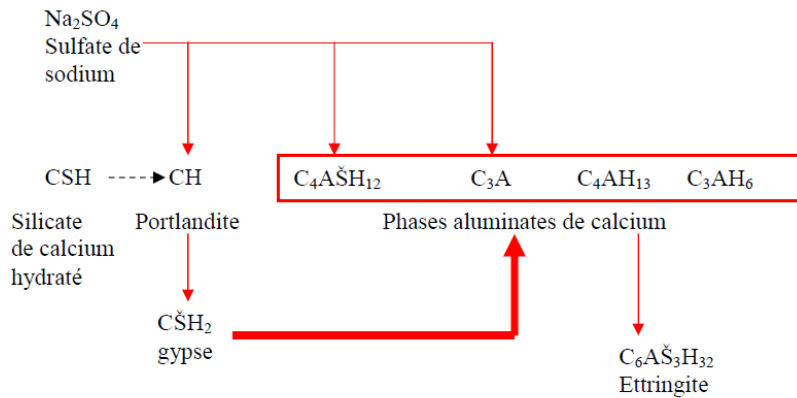


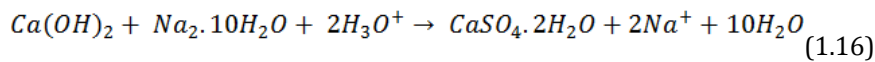
Figure 0-27 : Schéma des réactions chimiques entre les hydrates de la pâte de ciment et les ions sulfate de la solution de sulfate de sodium, d'après Sarkar et al. (2010).

Les sulfates de source externe, réagissent avec la portlandite pour former le gypse et avec les phases aluminates pour former de l'ettringite. Ensuite, le gypse est à son tour dissout pour former de l'ettringite. Initialement, les ions calcium ont pour principale source la dissolution de la portlandite. Après l'épuisement de cette source par la totale consommation de la chaux, les C-S-H sont décalcifiés pour devenir la source de calcium dans le système. La dissolution des C-S-H peut entraîner une perte de cohésion et par la suite une chute de la résistance mécanique. Ce processus est identique dans le cas de sulfate du potassium et d'autres sulfates.

Le sulfate de sodium est très soluble (environ 48.7 g pour 100 g d'eau à 20°C) et entraîne la formation de gypse et d'ettringite dans des proportions relatives qui sont fonction à la fois de la concentration en sulfates et en aluminate du ciment. En revanche, le sulfate de calcium, issu du gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou de l'anhydrite  $\text{CaSO}_4$ , est peu soluble (2.4 g/L dans l'eau et à 20°C), et dégrade le béton surtout par formation d'ettringite. Au cours de ces processus de dégradation, la solubilité des différents précipités, quantifiée en chimie des solutions aqueuses par le produit de solubilité, a un rôle majeur. Ainsi, selon les concentrations présentes, les ions resteront en solution ou précipiteront, si leurs concentrations dépassent la solubilité maximale. Les effets de tels phénomènes peuvent être assez complexes, dans la mesure où un même cation par exemple, peut intervenir dans plusieurs équilibres de précipitation et dissolution. La formation d'un

précipité peut ainsi conduire à la dissolution d'un autre, selon les valeurs de leurs produits de solubilité. Le précipité dont la solubilité est la plus faible se forme préférentiellement à un solide de solubilité plus élevée. Ce qui amène à l'apparition d'un front de réaction qui dépend surtout des concentrations des ions sulfate, aluminium et calcium en solution (Cf. [Figure 0-28](#)~~Figure 0-28~~). Comme indiqué précédemment, on s'intéresse dans cette étude au cas du sulfate de sodium dont les principales réactions chimiques avec la pâte de ciment durcie sont résumées ci-dessous.

Attaque de l'hydroxyde de calcium (la portlandite CH)



Cette attaque est qualifiée d'acide. La chaux peut être complètement lixiviée sous l'effet de cette réaction surtout en surface exposée. Mais, si une accumulation de l'hydroxyde de sodium (NaOH) est assurée en surface, l'équilibre de l'équation ci-dessus est atteint et par conséquent, uniquement une partie du SO<sub>3</sub> précipite sous forme de gypse, comme décrit dans l'étude de A. Neville, 2000 [88].

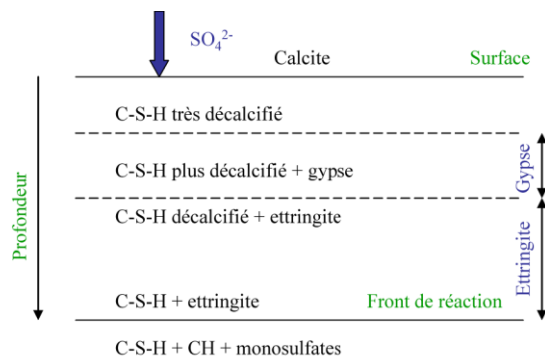
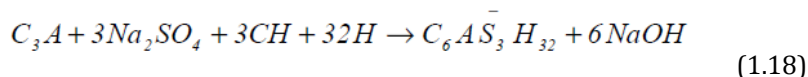
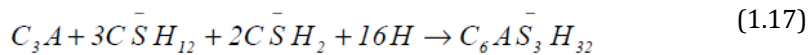


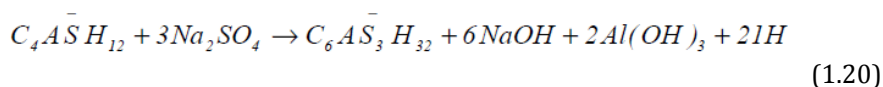
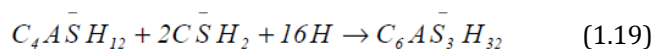
Figure 0-28 : Schéma du processus de l'attaque sulfatique externe, dans le cas du sulfate de sodium [89]

Attaque des tri-aluminates de calcium (C<sub>3</sub>A)



Le C<sub>3</sub>A anhydre résiduel, constitue une réserve d'aluminate de calcium pour la précipitation d'ettringite secondaire dans la matrice. La réaction peut induire la formation de plus d'hydroxyde de sodium dans la solution porale, augmentant ainsi l'alcalinité de la solution.

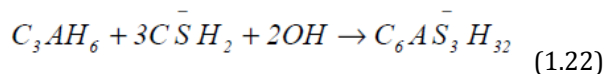
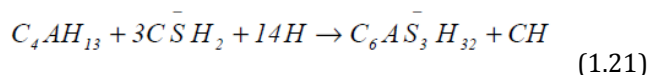
Attaque des phases AFm



Les mono-sulfoaluminate formés lors de l'hydratation, en réagissant avec le sulfate de sodium et/ou le gypse formé, provoquent la précipitation de l'AFt. Cette réaction avec le sulfate de sodium entraîne aussi la formation d'un gel d'aluminium (Al (OH)<sub>3</sub>), détectable par la RMN MAS de l'<sup>27</sup>Al.

Attaque de l'aluminate tetracalcique et de l'hydrogrenat

L'aluminate tetracalcique et l'hydrogrenat peuvent aussi en réaction avec les ions sulfate en provenance du gypse précipiter de l'ettringite selon les deux réactions ci-dessous :



Tant que les sulfates sont absorbés par le matériau cimentaire, ils cristallisent au fur et à mesure que l'eau s'évapore et créent une pression importante. Des dégradations importantes peuvent en résulter. En effet, les réactifs et les précipités ayant une différence de volume considérable, la réaction peut conduire à l'expansion [90].

Les conséquences chimiques dépendent du cation associé au sulfate. Si nous considérons maintenant le cas du sulfate de magnésium, réputé le plus néfaste dans le cas de l'ASE [57, 68], il réagit surtout avec les C-S-H et la CH. Les aluminates de calcium sont attaqués surtout par déstabilisation de l'ettringite, en conséquence de la saturation

de la solution en brucite [91, 92]. La réaction qui le différencie du sulfate de sodium est sa réaction avec les silicates de calcium pour former du gypse et de la brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) et la réaction avec les C-S-H pour former des M-S-H par décalcification des silicates de calcium hydratés.

La brucite étant peu soluble par rapport aux hydroxydes de calcium (0,01 g/l par rapport à 1,37 g/l), l'attaque a lieu en continu jusqu'au bout de la dissolution. C'est pour cette raison que l'attaque par le sulfate de magnésium est la plus sévère des ASE [88]. La conséquence de la réaction du  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  avec les silicates de calcium est la décalcification des C-S-H et la formation des M-S-H, silicates de magnésium hydratés. Il en résulte une perte de cohésion et de résistance mécanique de la matrice. Il est aussi important de rappeler que la formation de brucite permet la formation d'une couche protectrice en surface du béton, limitant donc l'avancée des ions sulfate [93]. Ce qui peut ralentir dans le temps les conséquences de ce type d'attaque, comme observé dans le cas de l'eau de mer (riche en sulfate de magnésium par rapport aux autres formes de sulfate).

Enfin, dans le cas du sulfate de calcium, l'ASE est très lente et seul l'aluminate de calcium est attaqué pour former l'ettringite. La faible solubilité de ce sel explique le caractère lent des réactions chimiques. Selon A. Neville (2000), le sulfate de calcium peut aussi interagir avec les hydroxydes de calcium et de potassium [88].

### 1.2.2.3 Effet de la « maturité » du matériau sur l'ASE

Les conditions de cure avant exposition ou durant l'exposition au milieu agressif influencent le processus de l'hydratation et donc les propriétés physiques finales du matériau cimentaire. C'est pourquoi, dans le cas de l'ASE, la cure peut avoir un effet considérable sur les mécanismes de la dégradation. Cependant, peu d'études existent sur ce sujet et surtout pour le sujet d'une exposition dès le jeune âge (dès le décoffrage du béton)[94]. Les études de Osborne et de Mangat et Khatib [95, 96] par exemple, montrent l'effet bénéfique d'une courte durée de cure à l'air pour mieux résister à l'ASE. A contrario, la cure humide n'a pas les mêmes effets positifs. Les travaux de El-Hachem, confirment que la cure humide longue peut être néfaste dans le cas de l'ASE [97] (Cf. [Figure 0-29](#)~~Figure 0-29~~). En effet, les mortiers ayant subi 6 mois de conservation dans

**Mis en forme :** Vérifier l'orthographe et la grammaire



de l'eau saturée en chaux, montrent une déformation plus rapide que les mortiers conservés dans les mêmes conditions moins longtemps. De plus dans cette même étude, il a été confirmé que le taux de saturation est un facteur important dans l'ASE. Il influence à la fois la cinétique de l'attaque et les mécanismes de dégradation. Dans des conditions de séchage, par exemple, l'Aft serait la phase cristallisée la plus stable (étant donné une lixiviation plus faible dans ces conditions).

En résumé, les études portant sur l'effet de la cure ont des conclusions parfois divergentes et controversées à la fois à cause de la diversité des résultats et des cures adoptées avec des conditions d'expositions différentes systématiquement [98, 99, 100, 101]. D'où l'intérêt de plus d'études avec un essai conventionnel pour étudier l'ASE.

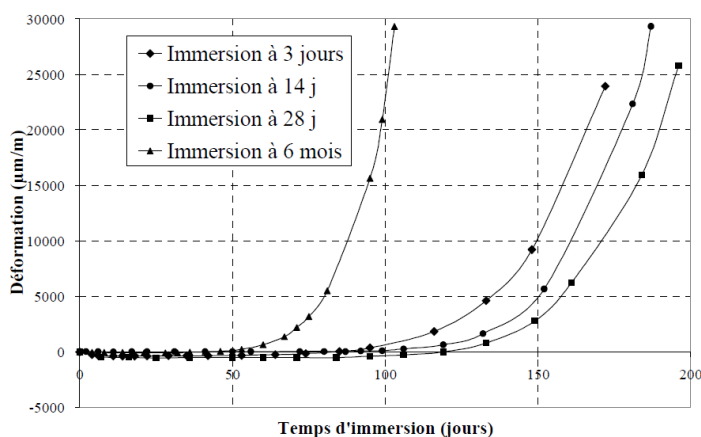


Figure 0-29 : Déformation des mortiers après une cure humide + immersion dans la solution de sulfate de sodium [97]

### 1.2.3 Complexité des mécanismes de dégradation mécanique de la pathologie et paramètres influençant l'ASE

L'ASE est complexe à cause de ses processus physico-chimique et mécanique [102, 103, 104, 105, 106, 5252]. C'est pour cette raison que cette pathologie a longtemps été sujette à controverses sans résoudre les divergences [5252]. Cependant, il est souvent confirmé que la formation de l'Aft et éventuellement du gypse dans la matrice durcie sont les principales causes de détérioration du matériau. En effet, la formation de l'ettringite a fait l'objet de plusieurs travaux sur les mécanismes de dégradation de l'ASE, pour son

comportement réputé expansif [107, 108]. Dans la littérature, plusieurs mécanismes d'expansion sont proposés. Dans la section 1.2.3.1, nous reportons les principaux mécanismes décrits dans la littérature.

### **1.2.3.1 Les différentes théories sur les origines de l'expansion**

Les trois théories d'expansion les plus discutées dans la littérature sont :

- L'ettringite colloïdale :

L'expansion observée dans le cas de l'ASE a longtemps été attribuée par Mehta à la formation de l'ettringite, plus précisément l'Aft précipité après dissolution du gypse initialement formé après réaction entre les ions sulfate et le calcium dissout de la CH. Plusieurs auteurs [56, 108, 107] appuient la théorie de l'ettringite colloïdale. Cette théorie suppose que l'ettringite a une structure colloïdale qui est capable d'absorber une quantité importante d'eau et qu'elle précipite dans la solution en présence de chaux. Ce qui engendre une pression de gonflement conduisant à des forces expansives. Dans le cas inverse (une absence de chaux) les aluminates seraient moins stables et réagissent rapidement en formant des cristaux allongés d'ettringite dont la surface serait petite et ne causerait pas d'expansion. Or, il est clair que cette théorie n'est pas généralisable. Car, dans d'autres travaux, on observe de l'expansion même en absence de chaux (après une dissolution totale de la CH, ou pour des liants à faible teneurs en CH comme les fortes additions de laitier). Cette explication n'est donc pas systématique [74, 75, 67].

- Expansion due à l'augmentation de volume par formation d'Aft :

La deuxième école pense que la réaction entre les ions sulfate et le  $C_3A$  est topochimique. Selon cette théorie, l'Aft précipite directement sur la surface des cristaux de  $C_3A$ . C'est la théorie la plus simple. Elle est expliquée par l'augmentation du volume dans la pâte de ciment, générée par la précipitation d'ettringite. Même si, aucune corrélation directe n'existe entre la quantité d'Aft formée et l'expansion, cette théorie persiste toujours dans la littérature. Malgré les travaux de Brown et Taylor en 1999 [109], confirmant que cette théorie simpliste est fautive, des modèles se basant sur ce principe sont encore utilisés [110, 111]. Ainsi, la formation d'ettringite semble être une condition nécessaire à l'expansion, mais elle n'est sûrement pas suffisante pour l'expliquer. En effet,

l'augmentation de volume se base sur une variation de volume de 1 mole d'une phase sulfatée par rapport au volume de la phase solide initiale. Par exemple le volume molaire d'1 mole de gypse est de 74 cm<sup>3</sup> (donc 2.25 fois plus grand que le volume de 1 mole de Portlandite, 33 cm<sup>3</sup>). De même pour 1 mole d'AFt le volume molaire est d'environ 2,30 fois plus important que le volume d'une mole d'AFm (707 cm<sup>3</sup>/ mol pour 309 cm<sup>3</sup>/mol). Cependant, cette théorie manque d'explication concernant les forces exercées pour causer l'expansion. Surtout que généralement, le volume total généré par la formation de gypse ou d'AFt reste inférieur à la porosité ouverte du système. Théoriquement, l'espace libre permet l'absorption de cette formation [60]. Cette théorie a été récemment reprise par d'autres auteurs [60, 67, 117], qui confirment qu'une augmentation de volume n'induit pas systématiquement à l'expansion. En effet, malgré des résultats prouvant une augmentation du volume des solides dans la pâte de ciment, aucune dégradation n'est observée dans certaines conditions d'exposition à la solution de sulfate de sodium. Ce qui amène ces auteurs à poser la troisième théorie ci-dessous.

- La théorie de pression de cristallisation

Cette théorie est la plus vraisemblable [112, 113], comme discuté par Scherer [114, 115, 116, 117]. Si l'on considère cette théorie, deux conditions sont nécessaires pour atteindre l'expansion. La première est que le cristal doit être en croissance à partir d'une solution sursaturée ce qui lui confère une énergie d'expansion, comme décrit par l'équation ci-dessous :

$$P = \frac{RT}{V_{crystal}} \ln\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (1.26)$$

Où  $P$  est la pression nécessaire pour arrêter la croissance du cristal,  $R$  est la constante des gaz parfait,  $T$  est la température,  $V_{crys}$  est le volume molaire du produit en cristallisation,  $Q$  est l'activité ionique qui peut être écrite ainsi :

$$Q_{\text{Ettringite}} = (a_{\text{Ca}^{2+}})^6 \cdot (a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-})^2 \cdot (a_{\text{OH}^-})^4 \cdot (a_{\text{SO}_4^{2-}})^3 \cdot (a_{\text{H}_2\text{O}})^{26} \quad (1.27)$$

avec :

$\alpha_x$  : les coefficients d'activité ionique relatifs à chaque espèce dans l'ettringite.

Ensuite, le produit en cristallisation doit se former dans un espace confiné et exercer ainsi une pression sur la surface des pores où il précipite. Scherer et al. [115-115] montrent qu'il existe une relation inversement proportionnelle entre la pression exercée par le cristal et la taille de pore.

### 1.2.3.2 Les paramètres influençant l'ASE

#### Paramètres liés à la solution environnante (conditions d'exposition)

Nous avons déjà vu dans la section 1.2.2.2, l'effet du cation associé sur l'ASE. Dans cette section nous nous concentrons sur les effets dus au pH, à la concentration en ion sulfate et au renouvellement de solution. D'autres paramètres influencent l'ASE comme la température [118, 119, 120], l'humidité [88] et les cycles d'humidification-séchage [52].

- **Le pH de la solution**

Mehta [121] a proposé un essai qui utilise une solution de sulfate de sodium maintenue à pH =6,2 par des ajouts d'acide sulfurique. Il a prouvé que dans de telles conditions de milieu acide, le processus de dégradation dominant est la formation du gypse, et que la teneur en C<sub>3</sub>A avait peu d'influence. Ces deux observations sont cohérentes avec le domaine de stabilité prévu pour l'ettringite et les réactions chimiques de formation du gypse. De plus, pour mettre en évidence l'effet du pH sur l'ASE, le même type d'expérimentation a été reproduit par Brown en 1981 avec trois valeurs de pH (6, 10 et 11,5) et une autre solution sans contrôle de pH. L'évaluation de l'attaque se basait sur deux paramètres macroscopiques (la résistance en compression et l'expansion). La conclusion était que la résistance aux sulfates des mortiers testés est réduite par la diminution du pH. Dans la même optique, l'étude de Revertegat et al.[122] confirme l'effet accéléré de l'ASE pour des pH inférieurs à 11, 50 pour des pâtes de ciment Portland comme pour des pâtes de ciment au laitier (Cf. [Figure 0-30](#)~~Figure 0-30~~). Cet effet néfaste se traduit par une augmentation de la porosité en surface, une quantité plus importante de calcium lixivié et à terme, des fissures en surface de l'échantillon, non observées dans le cas de non régulation du pH, qui favorisent une pénétration plus profonde des sulfates dans la matrice cimentaire.

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

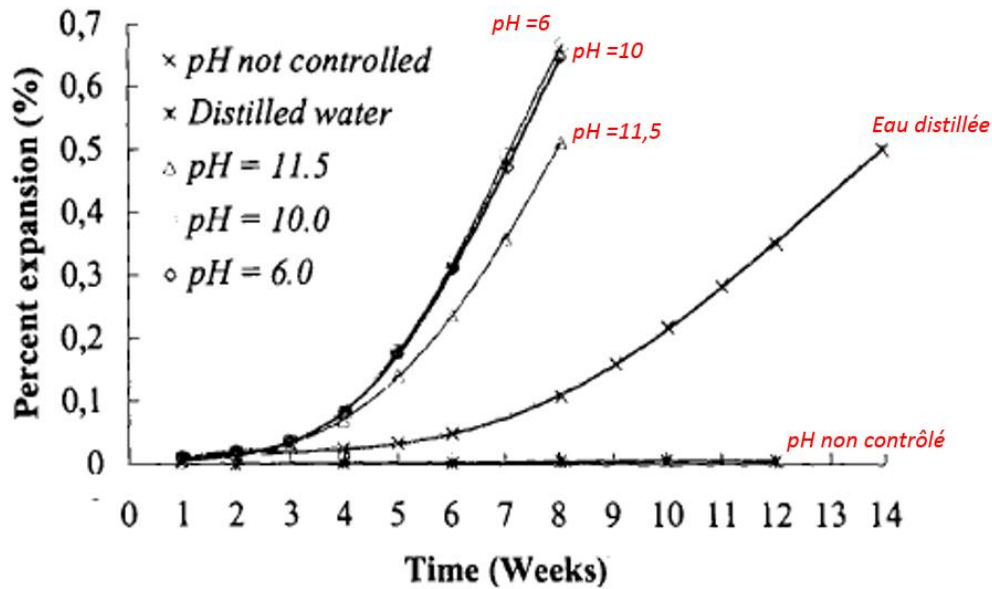


Figure 0-30 : Mise en évidence de l'effet d'un pH contrôlé sur le comportement des pâtes de ciment vis-à-vis de l'ASE

De même, les travaux de Khatri et al [123] montrent que pour une solution à 5% de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , la dissolution de la portlandite peut faire passer le pH de 7 à 12. Or à des pH de 12 à 12,5, la formation d'ettringite prédomine et entraîne un gonflement, tandis qu'entre 8 et 11,5, la formation de gypse et la décomposition des C-S-H engendrent la perte de cohésion. Pour des valeurs de pH inférieures à 8, l'attaque se poursuit par le lessivage des ions sulfate et la décalcification des C-S-H. Ces résultats sont en cohérence avec les travaux de Planel et al. [74] et les travaux de Irassar et al. [124]. Sur la [Figure 0-31](#), il est mis en évidence par E.F Irassar et al. que pour un pH de  $7 \pm 1$ , l'ettringite pouvait alors se décomposer pour former du gypse. Dès lors que la réserve en aluminates est épuisée, la formation d'ettringite cesse, les sulfates réagissent donc avec les ions calcium pour former du gypse.

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

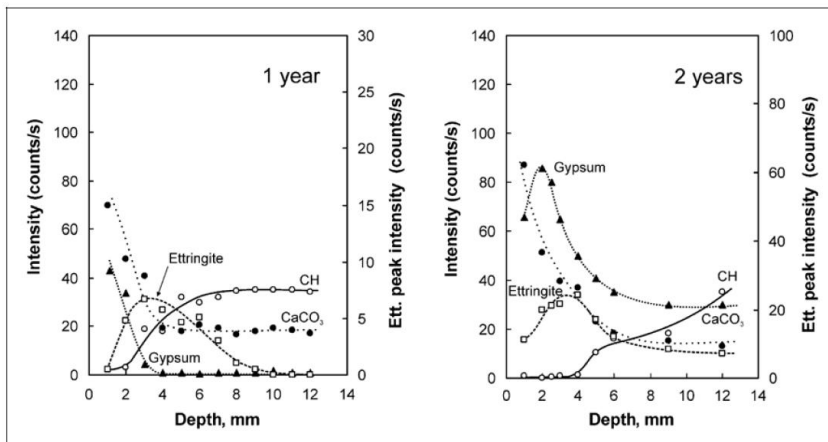


Figure 0-31 : Profils de concentration en gypse, ettringite, portlandite et Calcite déterminés par des mesures de DRX (Irassar et al, 2003).

- **Concentration en sulfate de la solution et effet du renouvellement de solution**

L'ASE est ralentie pour des concentrations en solution faible. En effet cette pathologie est très liée à la teneur en sulfate en solution. Plus la concentration en sulfate augmente, plus la cinétique de l'attaque augmente (Cf. [Figure 0-32](#)) [97, 59, 125].

Le mécanisme de réaction change si la concentration en solution est modifiée ([Tableau 0-3](#)). Ainsi, il est reporté que pour des teneurs importantes en sulfate, la précipitation du gypse est favorisée par rapport à la précipitation d'Aft [59], ce qui est en cohérence avec le domaine de stabilité des phases sulfatés par rapport à la concentration de sulfate en solution.

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

Concentration de $SO_4^{2-}$ (ppm) C	Solution de sulfate de sodium	Solution de sulfate de magnésium
Formation de gypse	$C > 8000$	
Formation d'ettringite	$C < 1000$	$C < 4000$
Formation de gypse et d'ettringite	$1000 < C < 8000$	$4000 < C < 7500$
Décohésion		$C > 7500$

Tableau 0-3 : Formation de gypse et d'ettringite en fonction de la concentration en sulfate

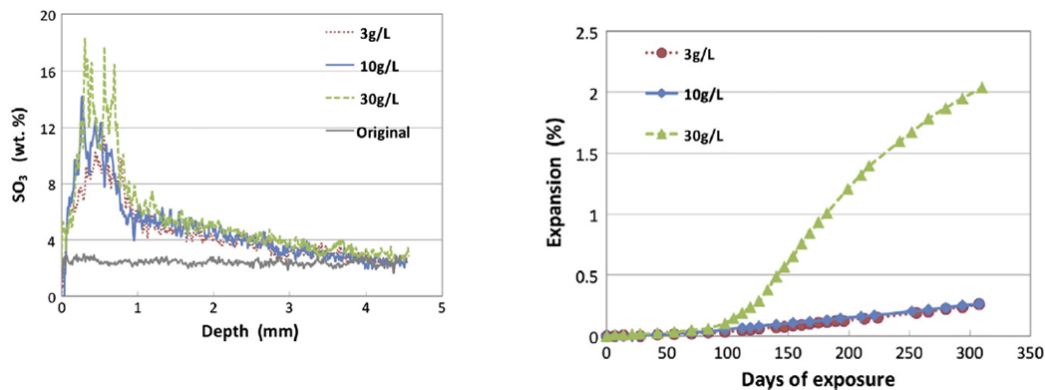


Figure 0-32 : Effet de la teneur en solution de sulfate de sodium mis en évidence dans [Erreur ! Signet non défini.], à gauche les profils de transfert d'ions sulfate et à droite, mesure de l'expansion en fonction du temps, pour des concentrations en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 3 g/l, 10 g/l et 30 g/l.

D'autre part, le renouvellement fréquent de la solution d'attaque permet une source inépuisable de sulfate en solution et par conséquent, elle conditionne les mécanismes de l'ASE. Higgins et Crammond [126] montrent que l'ASE est plus rapide dans le cas des solutions renouvelées. Dans l'essai de Planel [75], le renouvellement fréquent de la solution empêche la précipitation du gypse en surface, où il a observé plutôt une zone poreuse, avec décalcification progressive des C-S-H (Cf. [Figure 0-33](#) ~~Figure 0-33~~).

De plus, selon les équilibres des phases à 25°C, des concentrations élevées en sulfate, environ 300mmol<sup>-1</sup> (ce qui est généralement le cas de la plupart des études sur l'ASE), entraînent la formation du gypse en plus de l'Aft (équilibre chimique dans le système SO<sub>4</sub>-Ca-Al) [127] (Cf. [Figure 0-34](#) ~~Figure 0-34~~). Or les concentrations en sulfate, généralement mesurées sur site sont dans la gamme [0,20-30 mmol<sup>-1</sup>]. Ces concentrations ne permettent pas une stabilisation du gypse et l'ASE serait par conséquent dominée par la précipitation de l'Aft [128].

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

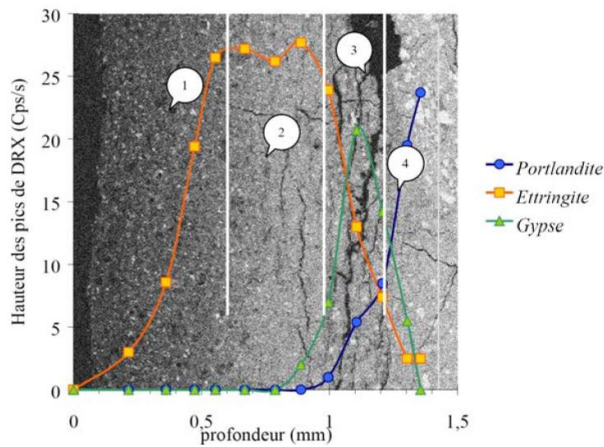


Figure 0-33 : Zonation minéralogique en conséquence de l'ASE, dans le cas d'un pH égal à 7 et pour une solution renouvelée [75]

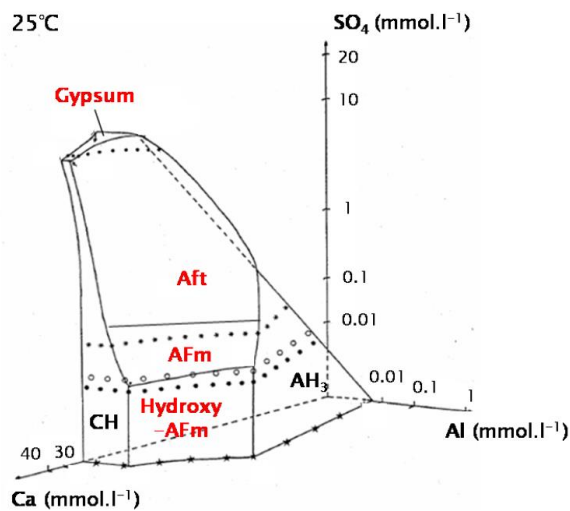


Figure 0-34 : Equilibre des phases dans le système  $SO_4$ -Ca-Al à 25°C [127]

#### Paramètres liés au matériau :

- **Influence du type de liant**

La tendance à utiliser les additions minérales dans les formules des bétons d'ouvrage d'art a abouti à plusieurs études sur l'effet de ces additions sur la durabilité du matériau vis-à-vis d'un milieu riche en sulfate. Certaines études [59, 67] montrent que la substitution du clinker par le laitier améliore la résistance des bétons dans des milieux



riches en sulfate ou que la fumée de silice améliore la résistance du mortier exposé à une solution de sulfate de sodium (Cf. [Figure 0-35](#)~~Figure 0-35~~). Ceci est expliqué par la non coexistence de gypse et d'Aft avec ces types de liants. Dans ces études, l'effet de la porosité plus faible dans le cas des ciments au laitier ou aux fumées de silice est écarté car les variations de volume dues à la précipitation des nouvelles espèces, calculées par le modèle thermodynamique, ne présentait pas de différences considérables. De plus, ce volume n'excédait pas le volume total de la porosité de la pâte de ciment. Par ailleurs, cette amélioration de la résistance vis-à-vis de l'ASE n'est pas valable pour toutes les conditions d'exposition extérieures. En effet, il s'avère que ces liants s'endommagent plus et avec une cinétique plus rapide quand ils sont exposés au sulfate de magnésium [129, 130]. De plus dans le cas des laitiers, la teneur en alumine ( $Al_2O_3$ ) initiale peut jouer un rôle plutôt négatif vis-à-vis de l'ASE. Cependant, la différence de porosité peut avoir un impact sur le transfert des ions sulfate de l'environnement extérieure vers la matrice cimentaire.

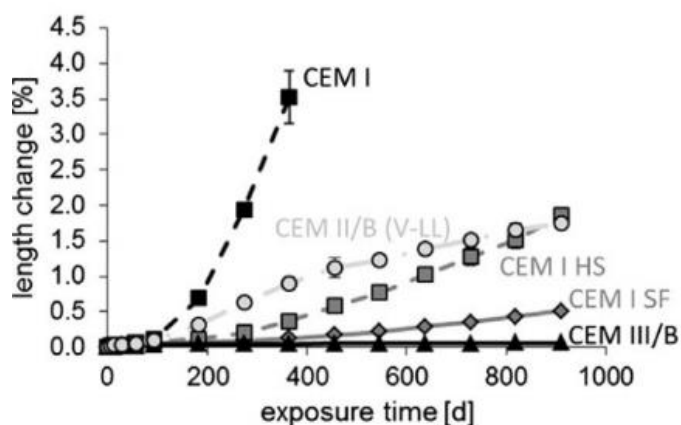


Figure 0-35 : Mise en évidence de l'effet du type de liant vis-à-vis de l'expansion induite par l'ASE [67]

- **Influence du rapport E/L**

L'influence du rapport E/L sur les conséquences de l'ASE est sujette à controverse dans la littérature. En effet, certains auteurs confirment qu'un ratio E/L faible contribue à une meilleure résistance vis-à-vis de l'ASE. Cette meilleure résistance est souvent expliquée par une meilleure densité du matériau, une porosité et une perméabilité plus faible [131, 132]. Dans ce cas, la réponse du matériau vis-à-vis de la dégradation par ASE est la même mécaniquement mais elle est juste retardée dans le temps. Cependant, d'autres écoles pointent justement l'effet néfaste d'un E/L faible [129]. Cet effet est expliqué par le raffinement de la porosité dans de telles conditions. Donc, l'espace disponible pour la précipitation des espèces sulfatées (gypse et Aft) est plus faible. Ce qui engendre des contraintes de pression plus importantes et par conséquent des dégradations plus rapides.

#### 1.2.4 Comment l'ASE est évaluée, différents tests existants

Pour répondre aux besoins des ingénieurs dans l'évaluation de la performance des bétons formulés pour une classe d'exposition donnée, il est nécessaire de normaliser des essais accélérés pour évaluer la résistance aux diverses pathologies connues. Dans le cas de l'ASE, aucune norme d'essai européenne n'est établie. Malgré les travaux des groupes de normalisation sur le sujet, la dispersion importante des résultats d'essais croisés des divers laboratoires est la principale cause d'absence de norme à ce jour (Cf. [Figure 0-36](#)) [133]. De plus, comme vu dans la section 1.2.3.2, les nombreux paramètres influençant les mécanismes de l'ASE contribuent à la difficulté de mettre en place un essai généralisable pour tous types de liants et toutes les formules possibles de bétons.

**Mis en forme :** Vérifier l'orthographe et la grammaire

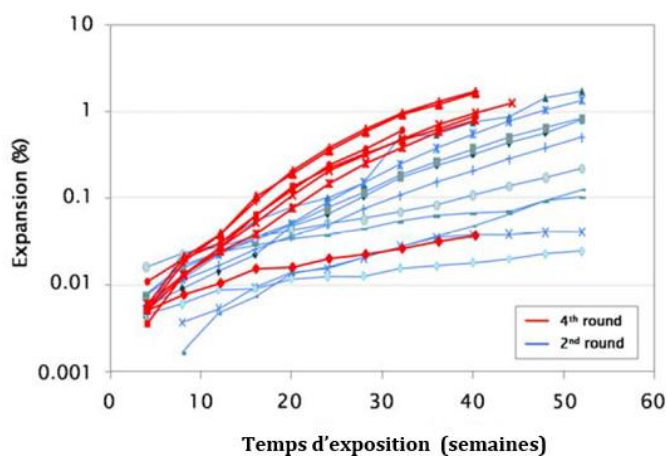


Figure 0-36 : ASE-Tests de résistance au sulfate par mesures d'expansion, réalisés par différents laboratoires [133]

Pour accélérer les tests d'ASE et pour améliorer leur reproductibilité, la plupart des essais existants mis en place pour tester la résistance du béton vis-à-vis de l'ASE ont pour conditions simplifiées :

- l'exposition à une solution liquide parce c'est plus facile à contrôler en termes de composition chimique et processus de transport tandis que l'exposition in situ implique souvent un contact avec un sol,
- l'immersion totale pour sa facilité de mise en place, mais in situ, la plupart des structures sont partiellement immergées dans le milieu sulfaté,
- le cation associé est le sodium, (solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), car il est supposé que les interactions du sodium sont négligeables par rapport à celle du magnésium et du calcium et donc l'effet de l'ion sulfate est mieux isolé,
- aucun contrôle du pH, car cela est plus facile à mettre en place tandis que le pH de l'eau de mer par exemple est dans la gamme de 7 à 8, ce qui impose la mise en place d'un essai de régularisation de pH pouvant être lourd à installer en laboratoire. Dans ce cas, c'est plutôt le renouvellement de solution qui est adoptée (mensuelle d'après l'ASTM C1012),
- une concentration très élevée en solution de sulfate (supérieure ou égale à 30g/l). Or pour ces fortes concentrations en ions sulfate, les mécanismes de dégradation sont significativement différents et ne reflètent pas du tous le cas d'exposition in

situ (eau de mer concentration en sulfate d'environ 2,7 g/l et la concentration dans les sols encore plus faible),

- un ratio E/C élevé, dans la gamme de 0,60 pour avoir une microstructure plus poreuse et augmenter ainsi le débit de transfert. Sauf que ce ratio élevé entraîne une porosité importante et peut donc ralentir l'expansion du matériau.

Pour ce qui est des essais ASTM, deux tests sont développés : l'ASTM C452, non applicable aux ciments composés, relativement rapide (durée de l'essai 14 jours) et l'ASTM C1012 pour tous les types de ciments. Ce deuxième test est plus long et ne fournit des critères de performance qu'après 6 mois. L'accélération dans le test ASTM C452, est atteinte en ajoutant du gypse au ciment avant la fabrication des mortiers pour atteindre au final une teneur de 7% en  $SO_3$ . Les corps d'épreuves sont des prismes de mortier (25X25X285 mm<sup>3</sup>). Ils sont démoulés 24h après coulage. Leur longueur est mesurée avant immersion dans l'eau et pendant les 14 jours suivant l'immersion. Ce test ne peut être validé pour des ciments composés, car la réaction entre le gypse et le ciment sera complète avant que les additions minérales puissent réagir avec les hydroxydes libérés durant l'hydratation du ciment. Le deuxième test est réalisé sur des prismes de mortier (25,4 x 25,4 x 279,4 mm<sup>3</sup>). Ces prismes sont conservés dans de l'eau de chaux après démoulage, jusqu'à atteindre une résistance de 20MPa. Ils sont ensuite immergés dans une solution sulfatée à 50g/l en teneur en sulfate. Le test dure de 6 mois à 1 an. Le ciment qualifié de résistant ne doit pas présenter une expansion excédant 0,1% après 6 mois pour des expositions modérés et 0,05% dans des conditions sévères d'exposition. Ce test est plus représentatif que le premier test ASTM, sauf que les fortes concentrations et la cure ne reflètent pas les cas d'exposition in situ et ne caractérisent pas le béton mais le liant.

Ces essais ne prennent donc pas en compte tous les paramètres influençant l'ASE, ce qui les rend critiquables d'un point de vue représentatif de la réalité sur site [134]. Ainsi, un besoin de mise en place d'un essai de vieillissement mieux représentatif de l'ASE sur site est nécessaire. Des études récentes ont essayé de mettre en place un essai performantiel simple et accéléré pour étudier l'ASE [6464, 9797, 134134]. Par exemple, Messad [64] a défini un essai original qui consiste à saturer les échantillons préalablement séchés avec

une solution de sulfate de sodium, avant de les exposer à une autre solution de sulfate de sodium (avec une concentration de 6 g/l) avec un contrôle de pH à 7. Ce pH est contrôlé par l'ajout d'acide sulfurique grâce à un système semi-automatisé de régulation. L'effet accéléré de l'essai est clairement constaté sur les mesures d'expansion (Cf. [Figure 0-37](#)). Le mécanisme de dégradation est piloté par la formation d'Aft. Sauf, que dans ce cas, un des processus de l'ASE était négligé. Ce processus est celui du transport d'ion sulfate vers la matrice et de lixiviation des ions calcium dans la solution extérieure. Or l'initiation de l'ASE, comme nous l'avons vu se fait par un processus de transport ionique.

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

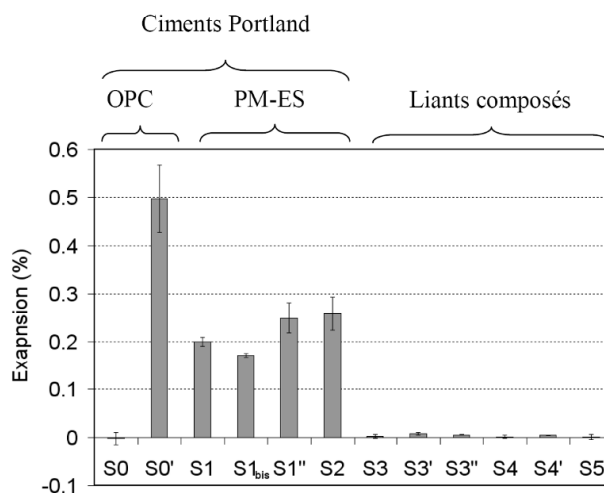


Figure 0-37 : Mesures d'expansion après 3 mois de vieillissement accéléré, pour 3 types de liant [64]

Un autre essai de performance est développé dans la thèse d'A. Chabrelie [134]. Cet essai prend en compte quatre conditions d'exposition différentes (Cf. [Figure 0-38](#)). Il est le plus représentatif des conditions d'exposition réelles vu la teneur en sulfate faible choisie (3g/l de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), les conditions d'expositions variées. Comme le montre la [Figure 0-38](#), ce test est développé dans des conditions d'immersion totale sans régulation de pH, immersion totale avec régulation de pH, semi-immersion et cycles d'humidification-séchage. La fixation du pH n'est donc réalisée que dans un unique cas d'exposition. Les différents résultats d'étude de transfert et d'évolution de la

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

microstructure montrent que les mécanismes d'attaque semblent comparables dans les conditions d'immersion totale avec régulation du pH et sans régulation du pH. L'unique différence est détectée dans les profils de transport ionique. Dans ce cas, la pénétration d'ions sulfate et la lixiviation sont plus importantes dans des conditions de pH régulées. Par ailleurs, le test de semi-immersion semble impliquer des mécanismes globalement similaires de transport ionique au test d'immersion totale. Sauf que l'aspiration capillaire dans le cas du ciment Portland contribue à une fixation plus importante d'ion sulfate sur la matrice. Le laitier montre au contraire une pénétration d'ions sulfate moins forte dans ce cas. Les cycles d'humidification séchage impliquent une oscillation de l'humidité relative dans l'échantillon. Ce qui pourrait expliquer dans une première approche le retard de fixation des ions sulfate observé. Ce dernier test a souligné la sensibilité des hydrates du laitier au séchage (Cf. [Figure 0-39](#) [Figure 0-39](#)).

**Mis en forme :** Vérifier l'orthographe et la grammaire

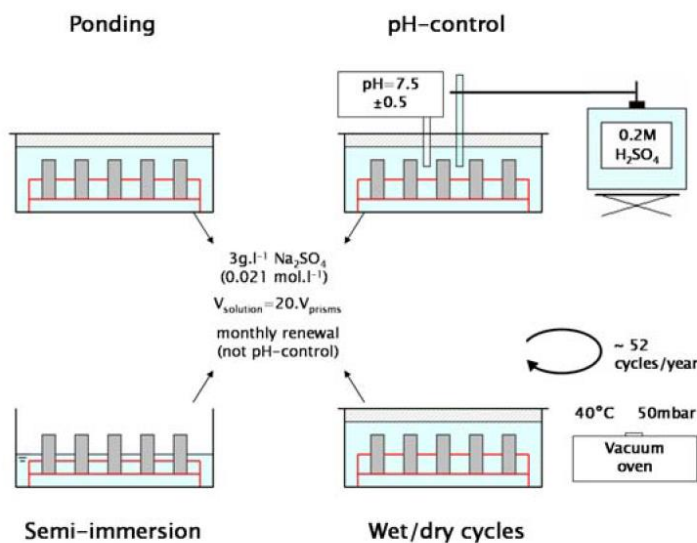


Figure 0-38 : Protocole d'essai de performance vis-à-vis de l'ASE, développé par A. Chabrelié [134]

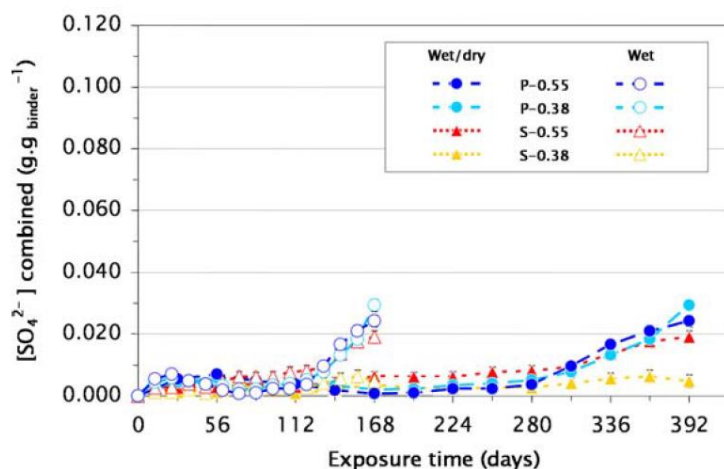


Figure 0-39 : Mise en évidence de l'effet des cycles d'humidification/sécahge sur le transport et la fixation des ions sulfate dans le temps [134] (P : Portland, S : laitier).

Deux études parallèles sont réalisées par R. El Hachem et al. [71]. Dans un premier temps des essais sont réalisés dans des conditions d'immersion totale, de pH régulé à 7,50 (ajout d'acide nitrique à 0,5 mol/L) et à température constante 20°C (Cf. [Figure 0-40](#)). Les solutions de 1,8 L sont renouvelées tous les 15 ml d'acide ajouté. Ce test assure donc une concentration constante des ions sulfate dans le bain. Cet essai semble aussi bien représenter les cas d'exposition in-situ. La deuxième étude est une étude d'effet d'échelle sur les mécanismes de l'ASE. Le test d'ASE développé en première approche, est ensuite réalisé pour différentes dimensions d'échantillons. Les résultats montrent que l'étude avec un renouvellement de solution et un pH régulé n'aboutit pas à une accélération significative des expansions, l'essai pouvant même durer plusieurs années avant de détecter des mesures d'expansion suffisantes pour évaluer la durabilité du matériau. Cependant, dans l'étude de l'effet d'échelle, il a été trouvé un bon compromis entre la durée de l'essai et sa représentativité pour le cas des prismes 2 x 2 x 16 mm<sup>3</sup> (Cf. [Figure 0-41](#)).

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

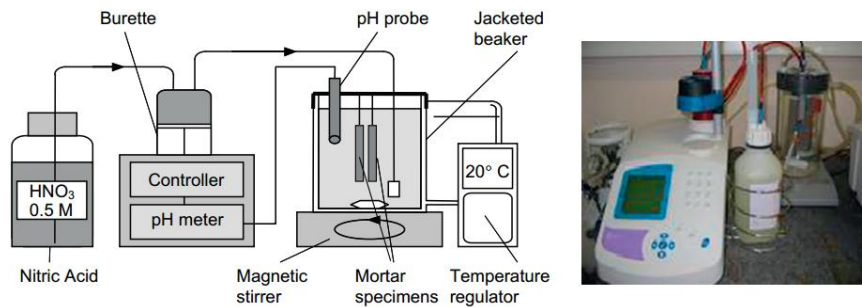


Figure 0-40 : Schéma de l'essai de performance avec régulation de pH pour étudier l'ASE dans des conditions d'immersion totale [71].

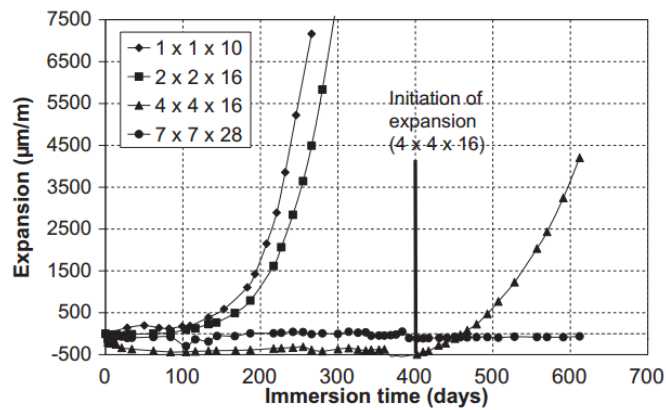


Figure 0-41 : Mise en évidence de l'effet d'échelle dans l'étude de l'ASE [71]

Dans le but d'avancer dans le sens des indicateurs de la durabilité des matériaux cimentaires, il est important de développer un essai performantiel à la fois accéléré et qui tienne compte aussi de la représentativité vis-à-vis des cas d'expositions réels. Le bilan des essais existants prouve encore la nécessité de convergence vers un essai conventionnel. Il n'existe toujours pas d'essai représentatif à la fois des conditions d'immersion, de cure, de pH et de concentration en ions sulfate. Les essais développés par El Hachem et Chabrelie sont un bon compromis mais n'aboutissent toujours pas à des explications similaires sur les mécanismes de l'ASE.



## 1.3 Effet de la présence des chlorures sur l'ASE, compétition chlorure/sulfate

### 1.3.1 Introduction

Dans le système « béton armé », la forte alcalinité de la solution interstitielle contenue dans les pores permet la formation d'une couche passive d'oxyde et d'hydroxyde de fer qui protège les aciers de la corrosion. Cependant, certaines espèces chimiques agressives, provenant du milieu environnant, peuvent franchir la barrière physique assurée par l'enrobage. En perturbant la stabilité chimique du béton d'enrobage, les armatures seront dépassivées progressivement. C'est le cas des ions chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) par exemple. La pénétration de ces ions provenant des eaux de mer, des embruns marins ou des sels de déverglaçage a tendance à modifier la microstructure du matériau et à diminuer son pH par la précipitation de produits à caractère acide.

Le mécanisme de corrosion des armatures du béton, se compose de deux phases comme schématisé sur la figure ci-dessous (Cf. ~~Figure 0-42~~ ~~Figure 0-42~~) [135], une phase d'incubation et une phase de propagation. La phase dite d'incubation est la phase la plus étudiée dans la littérature (objectif de prédiction). C'est aussi le cas de notre projet, nous nous intéresserons à l'initiation des mécanismes expliquant la pénétration des ions chlorure et des ions sulfate et la cinétique de pénétration de chaque espèce, ainsi que la compétition ionique et son impact sur cette période d'incubation.

Mis en forme : Vérifier l'orthographe et la grammaire

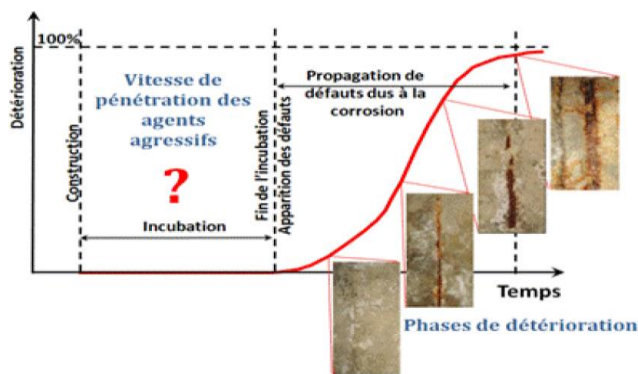


Figure 0-42: Détérioration du béton armé au cours du temps, d'après le modèle de TUTTI [135].

Les deux pathologies de l'ASE et la diffusion de chlorures peuvent être couplées surtout dans le cas de l'eau de mer, riche en ions sulfate et chlorure. La teneur en chlorure de l'eau de mer est d'environ 19g/l et la teneur en sulfate est d'environ 2,77 g/l, pour une salinité de 35 g/l. Ce couplage ionique doit être pris en compte pour prédire la durabilité des bétons armés, en environnement marin. Il est de plus en plus étudié dans la littérature pour répondre aux besoins de l'ingénierie [136, 137, 138]. Mais, dans l'ensemble, peu de conclusions sur le sujet existent dans la littérature, comparées à l'étude des deux phénomènes découplés.

Dans les sections 1.3.2 et 1.3.3, nous exposons les mécanismes de transfert et d'interaction des ions chlorure avec la matrice cimentaire. Ensuite, dans la section 3.4 nous discutons l'effet de la présence de chlorure sur l'ASE et vice-versa, tels que décrit dans la littérature.

### **1.3.2 Description phénoménologique de la pénétration des chlorures**

La pénétration des chlorures nécessite la présence d'une phase liquide. Ce processus dépend à la fois des caractéristiques du matériau cimentaire et des conditions climatiques où il se situe. Par exemple, en milieu saturé, les ions chlorure pénètrent dans le béton par diffusion (Loi de Fick), sous un gradient de concentration (le béton de surface contenant une quantité importante de chlorures, le béton de peau en contient beaucoup moins). Dans le cas où les éléments de structure sont soumis à des cycles d'humidification séchage (zone de marnage et exposition aux sels de déverglaçage), les chlorures pénètrent tout d'abord par absorption capillaire et migrent avec la phase liquide par convection dans la zone concernée (transport d'ions couplé au transport d'humidité). Leur progression se fait ensuite par diffusion dans la partie à saturation constante. Il est à noter que la convection est un phénomène rapide par rapport à la diffusion simple [139].

### 1.3.3 Interaction physico-chimiques entre les ions chlorure et la matrice cimentaire

Lors de la diffusion des ions chlorure dans le béton, une partie réagit avec les hydrates de la pâte de ciment. Il convient de distinguer trois types de chlorures : les chlorures libres sous forme ionique dans la solution interstitielle, les chlorures liés (fixés par la matrice cimentaire) et enfin les chlorures totaux [140] (Cf. [Figure 0-43](#) ~~Figure 0-43~~).

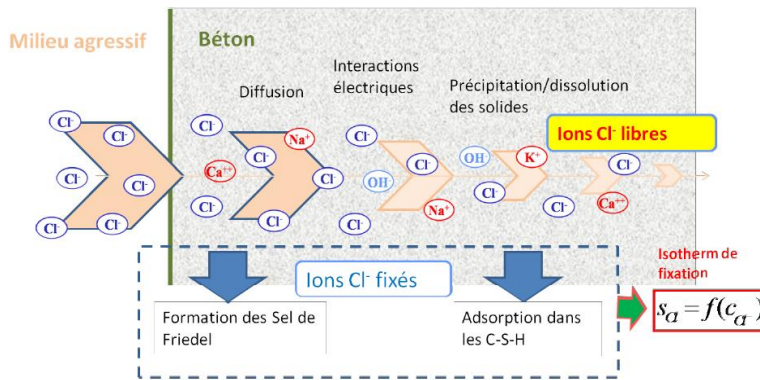
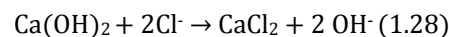


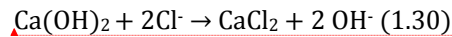
Figure 0-43 schématisation de la pénétration des ions chlorures dans la matrice cimentaire [141].

#### 1.3.3.1 Les chlorures chimiquement liés :

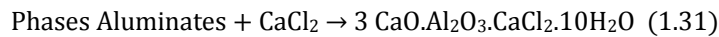
Différentes études ont été menées pour éclaircir le phénomène de fixation des chlorures par interaction des ions  $\text{Cl}^-$  ayant pénétré, avec les phases solides présentes dans la matrice cimentaire. Il a été démontré que les chlorures réagissent principalement avec les aluminates, et surtout le  $\text{C}_3\text{A}$  résiduel de la réaction d'hydratation [142]. Le produit de cette réaction chimique est une phase solide complexe à base de chlorure, qui par la suite modifiera la structure poreuse du matériau initial. Ce produit est le sel de Friedel ( $\text{C}_3\text{ACaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Les premières études s'intéressant à ce type de fixation chimique montraient que le  $\text{C}_3\text{A}$  anhydre est le responsable de la fixation des chlorures, [143]. Et donc l'équation de la réaction chimique définissant cette fixation serait comme suit :



Or, par la suite, il a été démontré que toutes les phases aluminates (se formant à partir du C<sub>3</sub>A et du C<sub>4</sub>AF) ont cette capacité de fixation des chlorures [144]. Les réactions chimiques seraient alors :



Mis en forme : Anglais (États Unis)



En se basant sur l'hypothèse que les phases aluminates sont responsables de la fixation chimique des chlorures, des études ont été menées pour déterminer la capacité d'une matrice cimentaire à piéger des chlorures et donc à diminuer leur progression en profondeur dans le béton d'enrobage [145], [146], [147], [148], [149]. Ces études testaient différentes pâtes de ciment ou de bétons formulés avec des ciments ayant une teneur différente en C<sub>3</sub>A et de C<sub>4</sub>AF. Il a été montré que, plus la teneur en aluminate initiale est importante, plus la quantité de chlorure fixée est conséquente [150, 144]. Sauf, qu'au-delà d'une certaine teneur en aluminate, cette capacité de fixation stagne et devient constante. D'autres expériences montrent que le paramètre limitant la fixation des chlorures est la surface accessible du C<sub>3</sub>A. Cette surface décroît au fur et à mesure de l'hydratation [151].

Par ailleurs, d'autres travaux [142], montrent que la fixation chimique des chlorures (la formation du sel de Friedel) se fait par le biais de deux mécanismes : adsorption ou échange ionique. En effet, les chlorures initialement libres remplacent les ions OH<sup>-</sup>, intercalés dans les feuillettes des AFm. Dans le cas de l'adsorption, les chlorures libres de la solution interstitielle se fixent à la structure des phases AFm pour rééquilibrer les charges du système qui ont été modifiées par le remplacement d'un ion calcium, Ca<sup>2+</sup> par un aluminium, Al<sup>3+</sup> ce qui entraîne la formation des sels de Friedel. Ce mécanisme provoque aussi un déséquilibre dans la solution interstitielle du fait du départ du chlorure. Pour compenser, un sodium de la solution interstitielle s'incorpore dans le réseau de C-S-H pour rétablir l'électroneutralité du système.

Dans les environnements marins (classe d'exposition XS), c'est souvent les liants avec ajout de type laitier ou cendre volante qui sont utilisés dans les formulations des bétons. Concernant la capacité de ces ciments à base d'addition minérale à piéger chimiquement des chlorures, elle serait plus faible pour les liants du type laitier et cendres volantes

(selon les pourcentages en addition) par rapport à un ciment Portland (Cf. [Figure 0-44](#)). Ceci est expliqué par la faible teneur en CH qui contribue à la formation de sel de Friedel, malgré une teneur en aluminium importante dans ce type de matrice cimentaire. Ce manque de capacité de fixation chimique serait compensé par la fixation physique sur les C-S-H [145]. Cependant certaines études [152], suggèrent que les additions minérales de type pouzzolane peuvent participer à la formation de sels de Friedel.

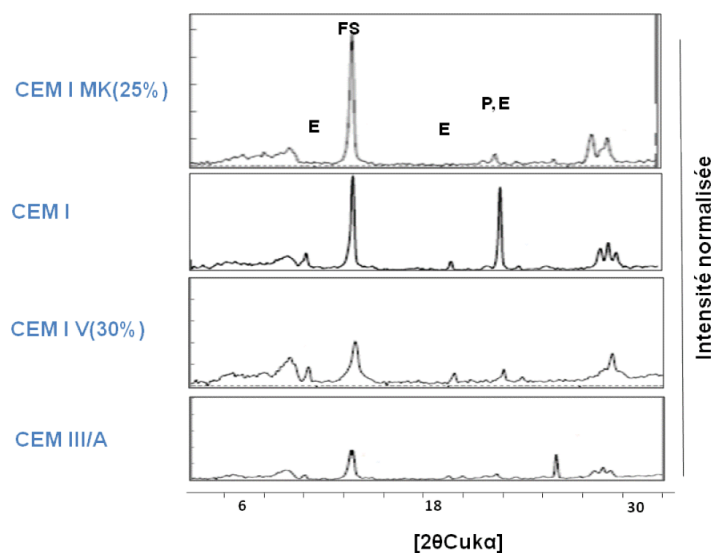


Figure 0-44 : Comparaison des diffractogrammes de DRX pour 4 types de liants après 3 mois d'exposition à une solution de 1,50M de NaCl + 0,10 M de NaOH [145]

### 1.3.3.2 Les chlorures adsorbés physiquement

Le deuxième processus de fixation des chlorures est l'adsorption physique sur les C-S-H. Certains auteurs [153, 154] ont mis en évidence la possibilité de liaison entre les chlorures et silicates de calcium hydratés. C'est par le biais d'une substitution ionique que ce phénomène se produit. En effet, les chlorures ont la possibilité de s'intercaler entre les feuillets de C-S-H. Or la surface des C-S-H est chargée négativement. C'est donc afin de

conserver de l'électroneutralité que les contres-ions comme les alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...) migrent vers les C-S-H (Figure 0-45). Leur mode de fixation est simulé par le modèle de la double ou triple couche [154]. La première serait composée de silicates chargés négativement et adsorberait à sa surface des ions positivement chargés. Une deuxième couche, adsorberait les ions hydroxyde. Ces derniers faiblement liés s'échangeraient donc facilement avec les ions chlorure (jusqu'à là libres) présents dans la solution interstitielle. Certains auteurs affirment que plus de 40% des chlorures ajoutés à l'eau de gâchage peuvent être fixés entre les feuillets des C-S-H. Cependant, d'autres [155] affirment que les chlorures fixés physiquement ne représenteraient qu'une quantité négligeable des chlorures liés. Par ailleurs, cette quantité de chlorure physiquement fixée dépend de la concentration en chlorure dans la solution environnante. Ceci a été validé par la méthode des isothermes d'interaction [145, 156]. Les quantités de chlorure physiquement fixées dépendent de la nature du liant et de la nature de l'addition minérale [145](Figure 0-46). Il semble que les liants avec additions minérales telles que les laitiers ou les cendres volantes ont une capacité de fixation physique plus importante que dans le cas des ciments Portland.

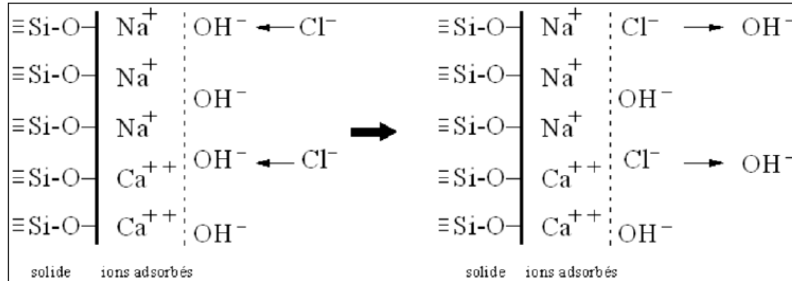


Figure 0-45 : Schéma du modèle du double ou triple couche [154].

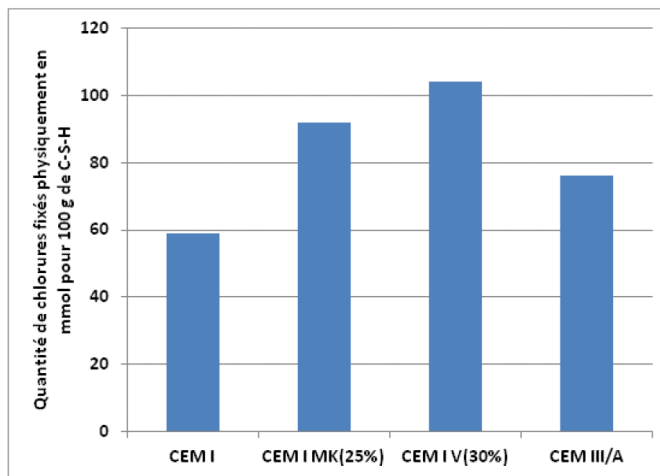


Figure 0-46 : % des ions chlorure physiquement fixés sur les C-S-H pour différents types de liant [145]

D'après cette synthèse sur les deux modes de fixation des ions chlorure, nous pouvons conclure que la teneur en  $C_3A$  et en  $C_4AF$  initialement présents dans le matériau sont des facteurs importants dans le piégeage des chlorures. De plus, la teneur en CH et en C-S-H de la pâte de ciment sont aussi importants pour prédire cette fixation. Les liants avec additions minérales ont une capacité de fixation physique plus importante que le piégeage par réaction chimique. Par conséquent, c'est grâce à leur porosité fine, à la tortuosité et à leur faible perméabilité qu'ils semblent bien résister à la corrosion par les chlorures [157]. C'est pour cette raison que la quantité et le front de propagation des ions chlorure est nettement plus faible dans le cas des matériaux cimentaires avec addition minérales (Cf. [Figure 0-47](#)~~Figure 0-47~~) [158]. En plus de la nature des liants, d'autres facteurs influencent la capacité de fixation de la matrice cimentaire, comme par exemple la température ([Figure 0-47](#)~~Figure 0-47~~).

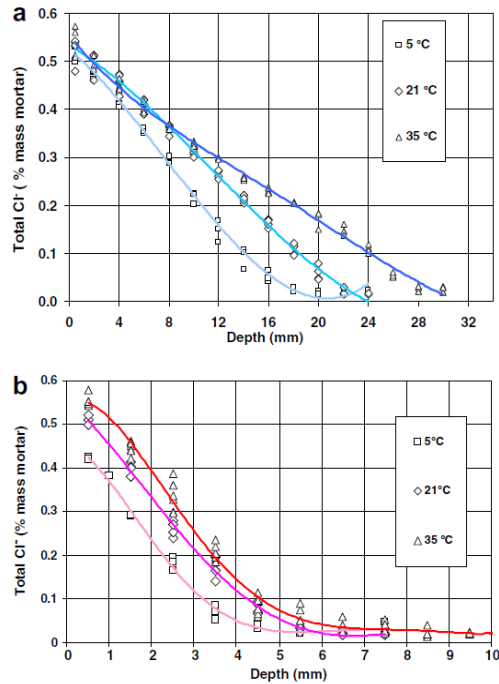


Figure 0-47 : Profils de transfert des ions chlorures après 6 mois d'exposition à une solution de chlorure de sodium (33g/l) + 2 g/l de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et pour trois conditions thermiques différentes. En haut mortier à base de CEM I et en bas mortier à base de CEM V [158].

### 1.3.3.3 Modélisation du transport des ions chlorure dans des conditions saturées

Il est intéressant de poser les principales équations considérées dans les modèles de transport des ions chlorure en conditions saturées, même si ce travail est purement expérimental. Dans la littérature, plusieurs modèles existent [159, 160, 161, 162, 163] et le transport des ions chlorure est considéré généralement purement diffusif en conditions saturées. Dans ce cas, trois approches existent

La première approche se base sur les deux lois de Fick. Les particules sont considérées non chargées et le milieu infiniment dilué. La première loi de Fick s'exprime selon l'équation (1.31).

$$J_{Cl} = -D_e \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1.31)$$



avec

$J_{cl}$  est le flux effectif entrant des ions chlorure

$D_e$  est le coefficient de diffusion effectif des ions chlorure ( $m^2.s^{-1}$ )

$C_{cl}$  est la concentration en ions chlorure dans la solution ( $mol.m^{-3}$ )

$X$  est la position à partir de la surface en (m)

A partir de la première loi de Fick, en écrivant un bilan faisant intervenir l'interaction avec la microstructure, on obtient la deuxième loi de Fick (loi qui décrit la conservation de masse). Il en découle un calcul de coefficient de diffusion apparent ( $D_{app}$ ) qui prend en considération les interactions avec la microstructure (Cf. équation 2.32).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{app} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{avec } D_{app} = \frac{D_e}{\phi + (1-\phi) \cdot \rho_s \frac{\partial C_b}{\partial C}} \quad (1.32)$$

avec

$\phi$  est la porosité du matériau

$\rho_s$  est la masse volumique

La deuxième approche est l'approche multi-espèces. Cette méthode de modélisation prend en compte les interactions électriques entre les principales espèces ioniques dans la solution interstitielle et leur influence sur la diffusion des ions chlorure, en adoptant l'équation de NERNST-PLANCK (1.33). Cette approche permet de décrire globalement les interactions comme les isothermes d'interaction des ions chlorure. Plusieurs modèles existent comme MsDiff [164], BIGAS [165], STADIUM [166].

$$J_i = -D_i \left[ \text{grad } C_i + C_i \text{ grad } (\ln \gamma_i) + \frac{C_i Z_i F}{RT} \text{ grad } \phi \right] \quad (1.33)$$

avec

$J_i$  le flux de l'espèce  $i$  ;

$D_i$  est le coefficient de diffusion de l'espèce  $i$  ;

$C_i$  la concentration de l'espèce  $i$  ;

$\gamma_i$  est le coefficient d'activité chimique ;

$Z_i$  la charge de l'ion  $i$  ;

$\emptyset$  est le potentiel électrique ;

La troisième approche est une approche de point de vue thermodynamique (approche géochimie). Dans ces modèles, les mécanismes d'interactions chimiques sont décrits par des lois thermodynamiques. Elle permet donc de prendre en compte les précipitations de nouvelles phases et aussi l'effet de ces changements de phase sur la porosité du matériau [167].

#### **1.3.3.4 Effet du Couplage chlorure/sulfate sur les mécanismes des deux pathologies**

Dans un environnement contenant des chlorures, une teneur maximale en  $C_3A$  de 5% est requise selon que le ciment est SR1, SR3 ou SR5 (Cf. NF EN 197-1). Ceci serait bénéfique pour la fixation des ions chlorure. Mais ceci pourrait être nuisible du point de vue ASE. De plus dans les environnements marins, les bétons à base d'addition de type pouzzolanique ou avec addition de laitier sont utilisés pour leur caractère riche en aluminium. Sauf qu'aujourd'hui nous avons peu de retour d'expérience sur la durabilité de ces matériaux dans des milieux à la fois riche en chlorure et en sulfate. Dans ce contexte de couplage de transport d'espèce un nombre limité de recherche existent dans la littérature. C'est surtout l'approche transport ionique qui est peu étudiée quand les deux ions sont présents dans la solution extérieure. Cette thématique reste alors un sujet novateur.

Comme déjà précisé la teneur en aluminium dans la matrice joue un rôle important dans l'ASE et dans les mécanismes de fixation des ions chlorure. Quand ces deux ions pénètrent dans la matrice cimentaire simultanément, le piégeage avec le  $C_3A$  jouera certainement un rôle important dans ce transport multi-ionique.

Deux principaux groupes de recherche peuvent être identifiés dans la littérature, avec plus récemment des nouveaux travaux pouvant aboutir à une combinaison plus réaliste de cette approche. Le premier groupe étudie l'effet des ions chlorure sur l'ASE [168, 169, 170] et le second étudie l'effet des sulfates sur les mécanismes de transport et

d'interaction des ions chlorure [171]. Le troisième groupe se focalise sur une étude combinée et simultanée de l'effet des deux ions sur les deux pathologies [172, 173].

Selon certains auteurs, la présence des chlorure dans un environnement riche en sulfate diminue l'intensité des dégradations causées par l'ASE [168]. Par exemple, dans une étude de Al-Amoudi et al. [168], le rôle des chlorures sur les expansions et la perte de résistance causés par l'ASE est étudié. Cette étude est réalisée en ajoutant des chlorures de sodium à forte teneur (15,70 % Cl<sup>-</sup>) à des solutions de sulfate de magnésium ou de sodium (avec une teneur en sulfate de 2,10%). La présence des ions chlorure ralentit et diminue les conséquences de l'ASE en termes d'expansion et de perte de résistance (Cf. [Figure 0-48](#)). Selon cette étude, le liant utilisé a peu d'influence dans les mécanismes observés (avec une variation de 3,50 à 8,50% de C<sub>3</sub>A). Ce résultat est en adéquation avec d'autres études [170].

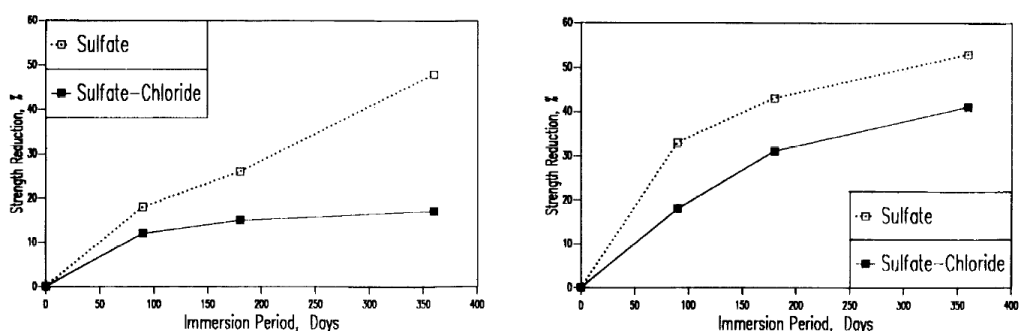


Figure 0-48 : Suivi dans le temps de la réduction en résistance mécanique à la compression pour deux liants (à gauche : ciment type CEM I, à droite liant de type CEM I +20% cendre volante) dans des solutions riches en sulfate seule ou couplées avec des ions chlorure

Par ailleurs, une étude d'Abdalkader [169] montre l'inverse. Cependant, ce travail est réalisé dans des conditions de cure différentes (5°C avec 6g/l de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et 5g/l de Cl<sup>-</sup>). Les résultats montrent que dans ces conditions l'ASE est aggravée en présence de chlorures et, dans de telles conditions de température, l'endommagement causé par la thaumasite est accéléré.

Concernant l'effet de la présence d'ions sulfate sur les mécanismes d'interaction des ions chlorures, la pénétration des ions chlorure est clairement diminuée dans ce cas en termes de concentration et de front de pénétration [171]. La compétition entre les ions chlorure et les ions sulfate a lieu uniquement en zone superficielle étant donné le front de pénétration des ions chlorure plus profond que les ions sulfate. Aussi, il est démontré que dans cette zone la fixation des chlorures est importante et, par conséquent, plus d'ions sulfate sont libres dans la solution interstitielle. Mais les travaux de Brown et Badger [174] montrent que le sel de Friedel se transforme en ettringite en présence d'ions sulfate. Ceci rejoint une récente étude [172] qui montre que la fixation des ions chlorure diminue en surface à cause de la précipitation de l'AFt, ce qui augmente la teneur en chlorures libres et la profondeur du front de propagation de ces ions. La compétition chimique n'est donc pas si simple et dépend des concentrations des différentes espèces mises en jeu dans la solution porale. Il semble aussi que l'influence des ions sulfate sur la diffusion des ions chlorure dépendrait de l'échéance d'exposition [171]. A des temps d'immersion courts, la présence de sulfate diminue la propagation des ions chlorure. Cependant, à plus long terme la présence de sulfate a l'effet inverse.

De récentes études se sont intéressées à l'effet combiné de ce type de couplage [172, 173]. Par exemple, Maes et De Belie [172] sont arrivés à la conclusion que la teneur en chlorure libre augmente en présence de sulfate dans le cas d'un ciment Portland selon l'âge du matériau (effet de la cure). La profondeur du front de propagation des ions chlorure diminue dans le cas du couplage (cf. [Figure 0-49](#)~~Figure 0-49~~). Par contre les ions chlorures ont un effet modérateur sur l'ASE (Cf. [Figure 0-50](#)~~Figure 0-50~~). En effet, la détérioration du sulfate est retardée par la présence de chlorures. Les deux ions réagissent avec les hydrates d'aluminium pour former de l'AFt, du gypse et du sel de Friedel. Or, ce dernier n'est pas stable en présence de sulfate et par conséquent peut à terme se dissoudre pour former encore plus d'AFt. Malgré la fraction importante d'AFt mesurée en présence de chlorure, aucune détérioration n'est observée. L'effet du laitier dans cette étude se traduit par une meilleure résistance à la pénétration des ions chlorure. L'effet du couplage sur le laitier est quant à lui identique à celui observée sur CEM I. Ces résultats sont en cohérence avec la référence [173].

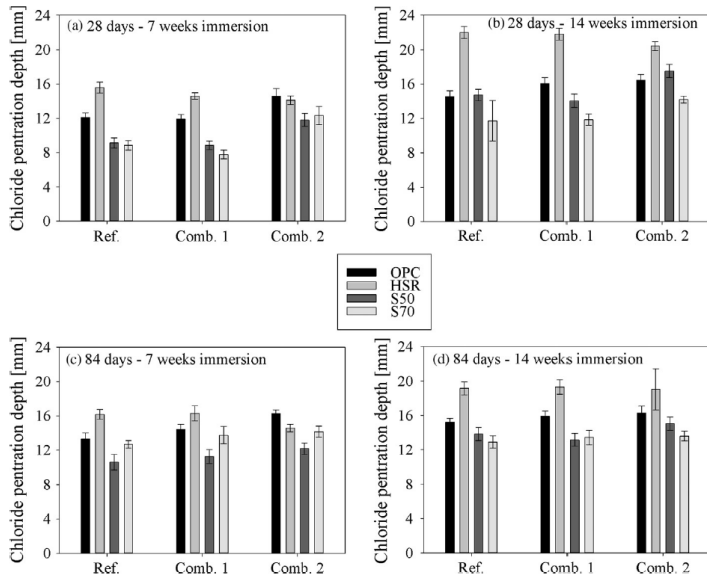


Figure 0-49 : Effet de la compétition ionique chlorure/sulfate sur la profondeur de propagation des ions chlorure. A gauche : Ref: 165 g/l de NaCl ; Comb1 : 165+27.5 g/l NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; Comb2 : 165+55 g/l NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [230]

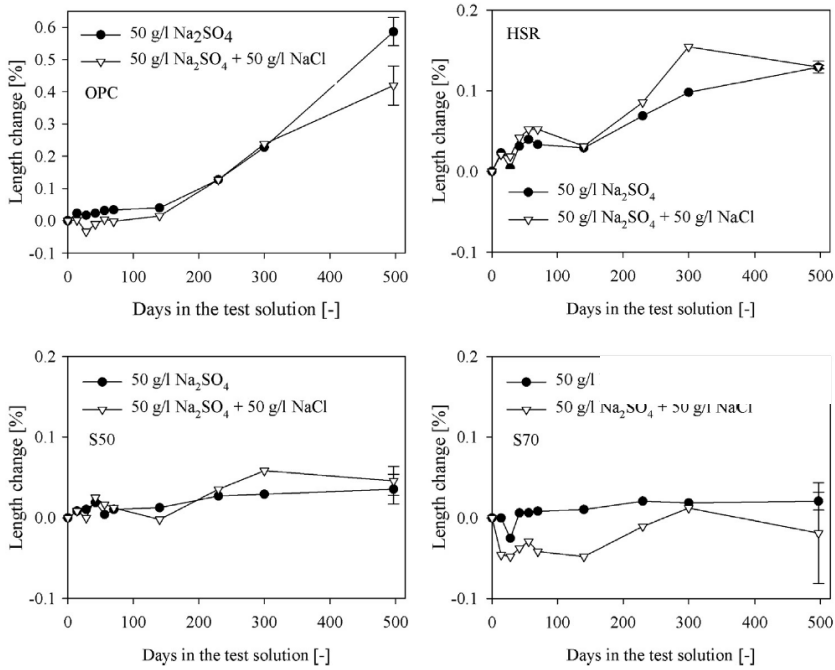


Figure 0-50 : Effet des ions chlorure sur l'ASE, suivi de l'expansion pour les différentes conditions d'exposition

## 1.4 Conclusion

L'attaque sulfatique externe est largement étudiée dans la littérature. Cependant, elle reste encore sujette à controverses. Ce qui semble être l'une des raisons pour lesquelles aucun essai normé en Europe n'existe pour évaluer la résistance des bétons vis-à-vis de cette pathologie. Après cette étude bibliographique, il paraît nécessaire de tenter de mettre au point un essai reproductible pour l'étude de l'ASE dans des conditions contrôlées. Ces conditions doivent à la fois être les plus représentatives possibles des conditions réelles d'exposition et permettre d'accélérer le phénomène.

De plus, les controverses sur les mécanismes de l'ASE, surtout dans le cas des liants à base d'additions minérales comme le laitier, nécessitent des études complémentaires pour trouver un compromis entre les recommandations et les exigences normatives.

Par ailleurs, peu d'études expérimentales ont été réalisées sur l'impact d'une exposition multi-ionique simulant l'eau de mer (essentiellement chlorure+sulfate).

La plupart des études sur l'ASE, le transport des chlorure et l'effet du couplage sont réalisées sur des matériaux matures, ayant subi une cure saine avant contact avec le milieu salin. Par conséquent, presque aucune étude n'existe aujourd'hui sur l'effet du très jeune âge sur les mécanismes de ces phénomènes.

## STRATEGIE EXPERIMENTALE

*L'analyse bibliographie (chapitre 1) confirme le besoin d'étudier l'impact sur la durabilité des bétons en contact avec des milieux chimiquement agressifs, dès le décoffrage. De plus, l'application de conditions d'essai représentatives des classes d'exposition réelles est nécessaire. Une telle approche est importante pour les applications in situ.*

*La stratégie adoptée dans ce travail implique une étude comparative selon l'âge du matériau. La complexité de cette approche réside dans le couplage de trois phénomènes physico-chimiques agissant simultanément sur le matériau à savoir l'hydratation, le transfert ionique et l'interaction avec la microstructure. Dans cette optique, ce chapitre justifie le choix des matériaux, des techniques expérimentales et des techniques d'analyses adoptées pour une corrélation entre les évolutions quantifiées de la microstructure (comme la distribution porale et le changement de phase chimique) avec les évolutions macroscopiques (comme le transport ionique).*

*En premier lieu, le processus de préparation des corps d'épreuve est détaillé. Ensuite nous justifions les conditions d'exposition prises en compte dans cette étude. Ainsi, le protocole développé pour étudier l'attaque sulfatique externe, dans des conditions de pH et de concentration de solution externe contrôlées, est décrit. Enfin, nous exposons les méthodes d'analyses pour les approches micro et macrostructurale.*

## 1.5 Introduction

Notre étude se veut représentative des conditions réelles d'exposition en milieu riche en sulfate (sols gypseux, eau sous-terraines...) et en milieu marin (eau de mer). Dans cette optique, le projet expérimental se compose de deux études de durabilité parallèles. La première étude concerne le comportement de la pâte de ciment après une cure saine en milieu contrôlé comme c'est le cas lors des études en laboratoire. La deuxième étude est une approche appliquée au cas réel de chantier et s'intéresse à l'exposition du matériau au milieu salin agressif dès le jeune âge, c'est-à-dire dès le décoffrage. Dans ces deux cas, les corps d'épreuve sont soumis aux mêmes conditions de dégradation après cure. L'effet d'une exposition dès le jeune âge est étudié pour deux milieux agressifs. Le premier milieu représente le cas de l'ASE. Le deuxième milieu s'approche du cas de l'eau de mer, afin d'étudier l'impact du couplage ionique chlorure/sulfate. Cette dernière configuration simule le cas d'une structure en béton exposée à un environnement marin, où les deux transferts ioniques peuvent coexister.

Afin de suivre l'évolution du matériau, les méthodes d'analyses choisies permettent à la fois de déterminer les profils de concentration d'ions ayant pénétrés dans la matrice et la caractérisation de la microstructure. De plus, en guise de référence, le matériau sain est caractérisé à l'issue des mêmes échéances d'exposition aux milieux agressifs.

A travers ce programme expérimental, nous visons à apporter des réponses aux problématiques suivantes :

- Quel est l'impact d'une exposition dès le jeune âge sur le comportement d'une pâte de ciment vis-à-vis du transfert des ions sulfate et chlorure ?
- Quel est l'impact du degré d'hydratation (matériau jeune âge / matériau mature) de la matrice cimentaire sur l'interaction ion-matrice ?
- Quelle est l'influence des ions sulfate sur la cinétique de transfert et la fixation des ions chlorure et/ou vice-versa (cas du milieu marin) ?

De plus, l'état de l'art (cf. chapitre 1) montre un intérêt à la mise en place d'un essai simplifié et représentatif de l'attaque sulfatique externe. L'enjeu tel que défini est de



combiner un environnement à teneur en sulfate raisonnable et à pH adéquat. Nous avons pris en considération cet enjeu dans ce programme expérimental.

## 1.6 Matériaux et conditions d'exposition

### 1.6.1 Matériaux utilisés

Pour cette étude, deux ciments issus du même clinker sont étudiés : un ciment type Portland CEM I 52,5 N CE CP2 NF et un ciment au laitier de haut fourneau CEM III/A-LH CE PM ES CP1 NF. Le ciment CEM III/A choisi est constitué de 62 % de laitier de haut fourneau. La composition chimique des différents liants a été mesurée par les analyses chimiques élémentaires (Tableau 0-1). Pour obtenir la composition minéralogique du clinker (Tableau 0-2) nous avons eu recours à la formule de Bogue [5]. Les différentes analyses réalisées sur les ciments de cette étude, ainsi que la fiche technique des ciments sont exposées dans l'annexe A.

Pour mieux comprendre les interactions ions-matrice cimentaire et donc s'affranchir de l'effet des granulats, nous avons eu recours à des pâtes de ciment. Celles-ci seront désignées par PCO (pâte de ciment ordinaire, CEM I) et PCL (pâte de ciment au laitier, CEM III/A). Deux rapports massiques eau/ciment (E/C) sont choisis : 0,60 et 0,45.

Le protocole de malaxage adopté après des tests de faisabilité est schématisé ci-dessous ([Figure 0-1](#) ~~Figure 0-1~~).

Après le malaxage et l'obtention d'une pâte de ciment homogène, les corps d'épreuve sont confectionnés pour la suite de l'étude. Des moules cylindriques, en PVC, lisses et rigides sont fabriqués à cet effet. Ces moules ont pour dimensions :  $\phi_{\text{int}} = 10$  cm et  $h = 15$  cm. L'étanchéité est assurée par des couvercles en plastiques. Ces moules ont l'avantage de limiter les risques de dessiccation durant l'hydratation. Afin d'évacuer les bulles d'air durant le coulage, les moules sont remplis en trois étapes espacées d'un relâchement vertical et ordonné du moule 10 fois, sur une surface rigide, comme procédé par [175].

Constituants %		CEM I	CEM III/A
Oxyde de calcium	CaO	62,81	49,46
Silice soluble	SiO <sub>2</sub>	20,22	29,58
Oxyde d'aluminium	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,85	8,93
Oxyde de titane	TiO <sub>2</sub>	0,32	0,60
Oxyde ferrique	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,92	1,51
Oxyde de magnésium	MgO	0,84	4,57
Anhydride sulfurique	SO <sub>3</sub>	2,88	1,46
Soufre des sulfures	S	0	0,58
Oxyde de potassium	K <sub>2</sub> O	0,77	0,62
Oxyde de sodium	Na <sub>2</sub> O	0,34	0,48
Cl	Chlorures	0,07	0,20
Oxyde de Manganèse	MnO	0,08	0,20
Perte au feu (ATG) à 1170°C	PAF	2,59	1,12
Résidu insoluble	RI	0,89	0,60
Total des éléments dosés	Σ	99,58	99,91
Chaux libre	CaO l	1,58	-

Tableau 0-1 : Composition chimique des deux ciments utilisés en % par unité de masse de ciment anhydre, obtenue par les analyses élémentaires et thermogravimétriques.

Composant	Teneur massique de Bogue %
C <sub>3</sub> S	65,2
C <sub>2</sub> S	8,8
C <sub>3</sub> A	7,9
C <sub>4</sub> AF	8,9

Tableau 0-2 : Composition minéralogique potentielle du ciment Portland utilisé CEM I, d'après la formule de Bogue [5].

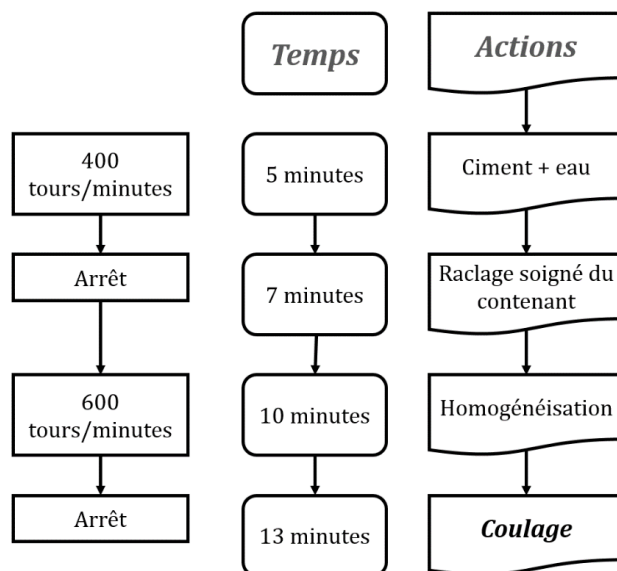


Figure 0-1 : Schéma du processus de malaxage des pâtes de ciment PCO et PCL.

Pour éviter la perte d'eau par ressuage dans le cas des pâtes de ciment à  $E/C = 0,60$  et pour une meilleure homogénéisation des coulis de ciments, un dispositif de rotation, inspiré de celui utilisé dans une précédente étude [175] (~~Figure 0-2~~ Figure 0-2) est utilisé à faible vitesse (1 tour/min), pendant 16 heures de prise, après coulage.



Figure 0-2 Dispositif anti-ressuage et anti-ségrégation utilisé pour la confection et des pâtes de ciment obtenues après démoulage.

Les différents choix de conservation des corps d'épreuve débutent 24 heures après le coulage. C'est pour cette raison que les éprouvettes cylindriques sont démoulées 16h après prise. Ensuite, elles sont sciées (~~Figure 0-3~~~~Figure 0-3~~) en deux disques de 5 cm d'épaisseur.

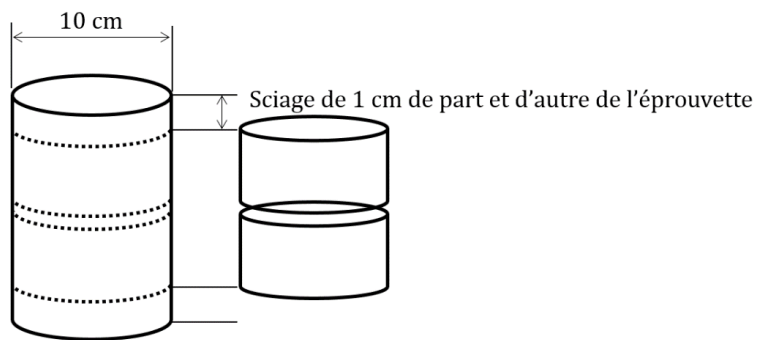


Figure 0-3. Sciage des pâtes de ciment durcis.

La scie utilisée est une scie rotative avec une lame de 2 mm d'épaisseur. Le sciage se fait sous eau pour éviter tout dégagement de poussière et toute dégradation des éprouvettes à cause de la chaleur dégagée. Avant et après chaque sciage, la hauteur de l'éprouvette et l'épaisseur des disques sont mesurés.

Après sciage,  $\frac{2}{3}$  des disques sont conservés dans l'eau. Ils sont destinés à la fois à la caractérisation du matériau sain et à l'étude du matériau à hydratation avancée.

Pour assurer un transfert unidirectionnel des ions présents dans la solution extérieure, nous appliquons une résine époxy en périphérie des disques. De plus, une face unique est exposée à la solution saline (~~Figure 0-4~~~~Figure 0-4~~). Pour l'approche jeune âge, cette méthodologie est appliquée directement après sciage. Pour l'approche matériau mature, la résine est appliquée à l'issue de l'échéance de 1 an de cure dans l'eau.



*Figure 0-4 Disques confectionnés à partir des pâtes de ciment, avant mise en contact avec le milieu salin, périphérie protégée par une résine époxy.*

### **1.6.2 Conditions d'exposition**

Les tests de durabilité sont très dépendants des conditions expérimentales. Comme nous avons pu le voir dans l'état de l'art, l'attaque sulfatique externe est dépendante de l'environnement extérieur d'exposition. En effet, le pH environnant, la teneur en sulfate et le cation associé sont des variables importantes dans l'étude de ce type de pathologie. La norme NF EN 206 classe les milieux riches en sulfate en 3 sous classes d'exposition, selon la teneur en ion sulfate et l'acidité du milieu (Tableau 0-3).

Au début de ce chapitre nous avons insisté sur nos motivations pour une étude représentative du cas d'exposition réel, tout en restant lucides vis-à-vis de la faisabilité de l'étude en laboratoire.

[Tableau 0-4](#)

~~Tableau 0-4~~ et aux études antérieures sur l'ASE (~~Figure 0-4~~~~Figure 0-4~~), la teneur en ions sulfate est fixée à 10 g/L (soit 15 g/L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Cette teneur semble être un optimum dans le déclenchement de l'ASE (~~Figure 0-5~~~~Figure 0-5~~). Le pH des solutions de toute l'étude est régulé à une valeur proche de celle de l'eau de mer 8,0 ±0,1. Cette teneur en ions sulfate correspond à une classe d'exposition d'une agressivité modérée (XA2) à une agressivité forte (XA3) (Cf. Tableau 0-3). Le choix du pH se justifie d'abord par l'approche eau de mer étudiée dans le chapitre 6. Il est également retrouvé dans certains sols peu alcalin ou alcalin.

Eaux de surfaces et souterraines		
Sous-classes XA	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] g/L	pH
XA1 faible agressivité	[0,2; 0,6]	[5,5 ; 6,5]
XA2 Agressivité Modérée	[0,6 ; 3]	[4,5 ; 5,5]
XA3 Agressivité forte	[3 ; 6]	[4 ; 4,5]
Sol		
Sous-classes XA	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] g/L	-
XA1 faible agressivité	[2 ; 3]	
XA2 Agressivité Modérée	[3 ; 12]	
XA3 Agressivité forte	[12 ; 24]	
<i>NF EN 206-CN ; classes d'exposition XA</i>		

Tableau 0-3 : Les sous classes XA, correspondant aux agressions chimiques en milieu riche en sulfate, tels que définit dans la norme NF EN 206-CN.

Références	[Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] g/L	pH
EL HACHEM, 2010	3-10 et 30	7
MESSAD, 2009	6 et 34	7
ROZIERE, 2007	30	7
NEVILLE, 2004	21	NC
HIGGINS, 2003	23 g/L + 1,3 % SO <sub>3</sub>	NC
PLANEL, 2006	2,1	7
CHABRELIE 2010	3	7,5 ±0,5

Tableau 0-4 : Conditions d'exposition retrouvées dans des études antérieures de l'ASE, selon la teneur en sulfate et selon le pH de la solution

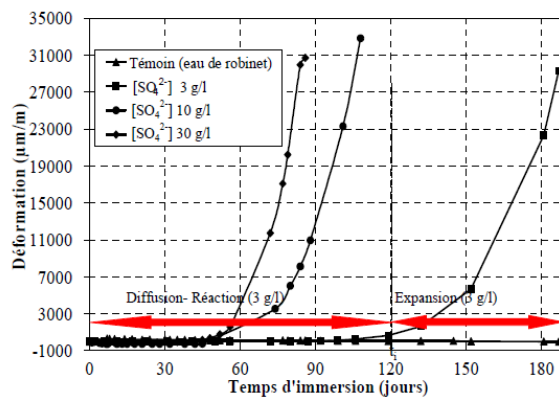


Figure 0-5. Déformations mesurées pour 3 teneurs différentes en sulfates, le pH est maintenu à 7 [97]

Nous adoptons la même stratégie pour le choix de la teneur en chlorure. Dans l'optique de se placer en milieu marin, la concentration en chlorure de sodium est de 30 g/L (la teneur équivalente en ions chlorure est de 19 g/L). De même pour la solution saline destinée à l'étude du couplage, les teneurs en sulfate de sodium et chlorure de sodium seront respectivement égales à 15 g/L et 30 g/L. Il est important de noter ici que la teneur en ion sulfate fixée est 5 fois supérieure à la teneur en milieu marin (en moyenne cette teneur est à 2,7 g/L pour une salinité de 35 g/L). Néanmoins, ce choix a pour finalité d'étudier l'effet du couplage sur la cinétique de transfert des anions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  ainsi que leur interaction avec la matrice cimentaire. C'est pour cette raison que nous optons pour des concentrations identiques dans les deux approches. Le pH est maintenu à  $8,0 \pm 0,1$  dans les 3 cas d'exposition.

	Etudes			
	ASE	Chlorure seul	Couplage	cure saine
$[\text{SO}_4^{2-}]$	10 g/L	-	10 g/L	Eau du réseau
$[\text{Cl}^-]$	-	19 g/L	19 g/L	Eau du réseau
pH	$8,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	Non contrôlé

Tableau 0-5 : Synthèse des concentrations en ion étudié et du pH des solutions salines.

### 1.6.2.1 Conditions de cure avant et après exposition aux solutions salines

Les pâtes de ciment sont conservées et séparées selon le type de liant, dans tous les cas de cure.

Après la confection des éprouvettes et après 24 h d'hydratation endogène,  $\frac{2}{3}$  sont conservés dans un volume d'eau (eau du réseau) non renouvelée pour assurer l'alcalinité et la basicité de la solution, limiter la lixiviation et assurer une hydratation saine. Le ratio entre le volume de l'eau et le volume de pâte de ciment est de 10 dans ce cas. Pour les cures en solutions salines, les pâtes de ciment (disques) sont mises en semi-immersion (~~Figure 0-6~~ ~~Figure 0-6~~). Le ratio entre les surfaces exposées et le volume de solution est de 25 respectant ainsi la NT BUILD 443.





Figure 0-6. Photographie des éprouvettes en semi-immersion, dans les bacs contenant les solutions salines.

### 1.6.2.2 Dispositif de contrôle du pH des solutions

Le développement d'un dispositif automatisé pour le contrôle et le maintien du pH des solutions salines a été nécessaire. En effet, une régulation manuelle du pH s'est avérée difficile durant l'étude de faisabilité. L'alcalinité forte d'une pâte de ciment conduit à la lixiviation des ions alcalins dans le bain augmentant considérablement et rapidement le pH de la solution à 12,5, surtout pour le cas des pâtes jeunes. Ce pH est proche de l'équilibre avec la solution interstitielle et il retarde donc la pénétration des ions délétères, puisqu'il joue un rôle dominant sur les équilibres de dissolution/précipitation des phases hydratées. La Figure 0-7 met en évidence la fluctuation du pH de la solution d'immersion en absence de régulation automatique. Les mesures du pH exposées dans cette figure sont faites à chaque renouvellement journalier de la solution de sulfate de sodium durant deux semaines.

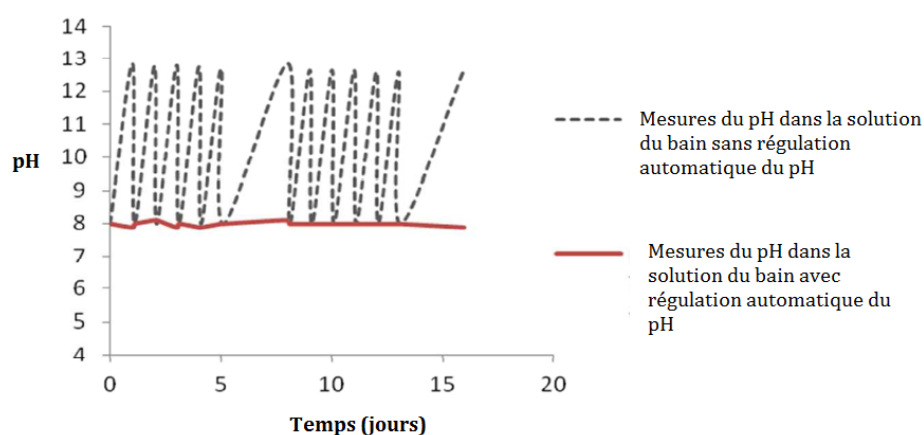


Figure 0-7. Suivi de l'évolution du pH de la solution d'immersion durant deux semaines avec et sans dispositif de régulation automatique du pH.

Le dispositif automatisé se compose d'un grand réservoir contenant environ 80 litres de solution (Figure 0-8Figure 0-8). Une pompe avec un débit maximal de 750 L/h a été immergée dans ce grand réservoir afin de débiter la solution saline dans les six bacs contenant le volume ajusté à 10 litres par exemple pour le cas de la semi-immersion. (Figure 0-6Figure 0-6 et Figure 0-8Figure 0-8). Le pH de la solution en amont des bacs est mesuré en permanence à l'aide d'un pH-mètre. La sonde du pH-mètre est étalonnée régulièrement avec trois solutions tampons (pH : 4 ; 7 et 10). Le pH est ainsi, maintenu à  $8,0 \pm 0,1$  par injection d'une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  à 0,02 M. Outre le maintien du pH constant, ce type d'acide permet également de réguler au maximum la concentration en sulfates dans la solution saline puisqu'une partie de ces ions diffuse dans le matériau.

Pour maintenir les concentrations des solutions constantes, celles-ci sont renouvelées à fréquence hebdomadaire. De plus ce renouvellement permet de fournir une source infinie en ions sulfate/chlorure, comme c'est le cas dans les conditions d'exposition réelles.

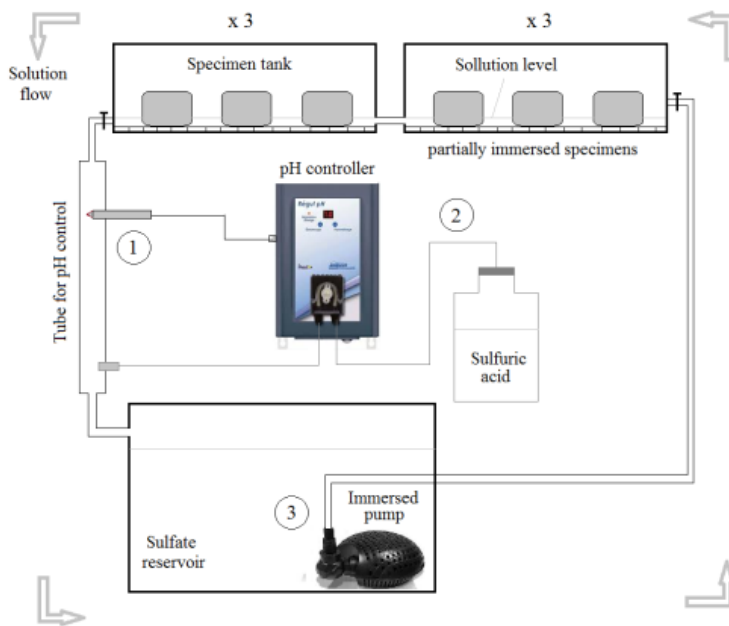


Figure 0-8. Schéma (en haut) et photo (en bas) du dispositif de contrôle et de régulation du pH développé dans le cadre de cette étude.

## 1.7 Méthodes d'analyse et de suivi de l'évolution de la microstructure

A l'issue de chaque échéance de cure saine (référence), ou de contact avec la solution saline, nous procédons à un grignotage (broyage) des corps d'épreuve à partir de la surface tous les 1 mm. Ce broyage est réalisé à l'aide de l'outil *profil Grinder*, de *Germann Instruments* ([Figure 0-9](#)~~Figure 0-9~~). Cet instrument consiste en une meule de 18 mm de diamètre, permettant de réduire en poudre fine béton, mortier ou pâte de ciment, par broyage de précision à de petits incréments de profondeur avec une incrémentation de 0,5 mm à 2 mm. Ainsi, il permet la détermination avec une grande précision des profils en teneurs ioniques. La zone de grignotage est cylindrique de diamètre 73 mm (ce qui justifie notre choix de disque de 100 mm de diamètre). Ce diamètre permet d'obtenir environ 9 grammes de poudre pour 1 mm de profondeur. La finesse moyenne de la poudre est de 300  $\mu\text{m}$ . La poudre est ramassée soigneusement entre chaque profondeur et la surface est aspirée pour éviter toute contamination entre les couches.

Les poudres obtenues par cette méthode d'extraction sont destinées à la quantification du transfert ionique, sulfate/chlorure, vers le réseau poreux de la matrice cimentaire (méthode des profils). Ces poudres serviront aussi d'échantillons pour le suivi de l'évolution des phases.



Figure 0-9. Profile Grinder utilise pour le broyage des pâtes de ciment

Comme illustré sur la (Figure 0-10), nous prélevons aussi des morceaux solides d'environ 5 mm de profondeur pour des essais de porosimétrie par intrusion de mercure et des investigations au MEB.

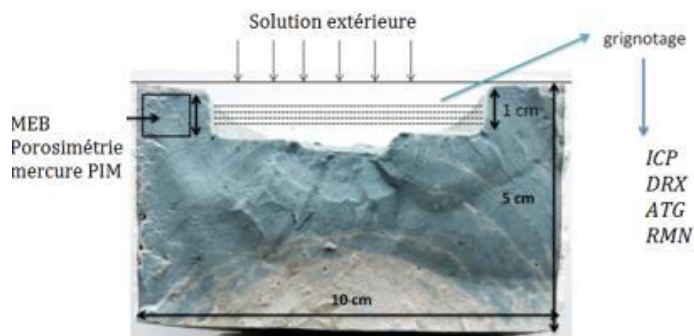


Figure 0-10. Pâtes de ciment après les prélèvements pour analyses

Pour les essais d'analyse thermogravimétrique (ATG), de diffraction aux rayons X (DRX), de résonance magnétique nucléaire (RMN), de porosimétrie accessible par intrusion de mercure (PIM) et de microscopie électronique à balayage (MEB), les échantillons sous forme de poudre ou de solide sont séchés par lyophilisation (cryosublimation) pour éliminer l'eau libre dans les pores. Ce prétraitement de séchage assure aussi l'arrêt de l'hydratation à chaque échéance d'analyse. La cryosublimation est réalisée en sublimant l'eau liquide contenue dans les pores [176].

Les morceaux de pâtes de ciment prélevés depuis la surface exposée et les poudres (conservés dans des sachets de type filtre à thé) sont plongés dans l'azote liquide pendant environ 5 minutes. Une fois l'équilibre thermique atteint, l'eau libre dans les pores se solidifie. Les morceaux et sachets de poudre sont ainsi conservés sous vide et à  $-46\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour une durée minimum de 72 heures. A la sortie du lyophilisateur, les échantillons sont stockés dans des enceintes climatiques en présence de gel de silice. L'humidité relative à l'intérieur de ces enceintes est maintenue contrôlée en dessous de 3 %, afin de limiter la carbonatation des échantillons.

## 1.7.1 Transport ionique, méthodes de quantification

### 1.7.1.1 Transport des ions sulfate, ICP-AES

La spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma (ICP) est la méthode choisie pour quantifier les ions sulfates transportés dans la matrice cimentaire ([Figure 0-11](#)). Les résultats obtenus permettent de tracer les profils de teneurs en  $\text{SO}_3$  en g/g de poudre de pâte de ciment.

Les poudres préalablement grignotées ont une granulométrie voisine de  $300 \mu\text{m}$ . Une attaque acide, suivi d'une filtration selon les méthodes LCPC [177] sont réalisées sur ces poudres. Le filtrat obtenu est dosé par l'ICP pour quantifier la teneur en  $\text{SO}_3$  en ppm dans la prise d'essai. Un calcul simple permet de ramener ces données en % de g/g de poudre de pâte de ciment :

$$\%[\text{SO}_3] = \frac{100}{\text{PE}} \times t_e \times \frac{M_0}{M_e} \quad (3.1)$$

avec :

PE, est la prise d'essai (en g),  $M_0$ , est la masse moléculaire de l'oxyde,  $M_e$ , la masse atomique de l'élément S et  $t_e$ , la teneur en élément dosée à l'ICP en ppm.



Figure 0-11. Spectrométrie par torche à plasma ; laboratoire CPDM-IFSTTAR

### 1.7.1.2 Dosage des chlorures

Les chlorures libres et liés ayant diffusés à travers la structure poreuse des échantillons sont dosés suivant le protocole décrit dans GrandDuBé [178]. L'appareil utilisé est un appareil de titration par potentiométrie, automatisé à 60 positions de la marque Metrohm comme illustré sur la [Figure 0-12](#)~~Figure 0-12~~. Pour quantifier les chlorures libres, une attaque à l'eau déionisée est réalisée sur poudre directement après grignotage, afin d'éviter que ces derniers ne se refixent sur la matrice. Les chlorures totaux sont obtenus après une attaque acide sur la poudre. Les résultats obtenus permettent de tracer les profils de teneurs en chlorures en g/g de poudre de pâte de ciment.

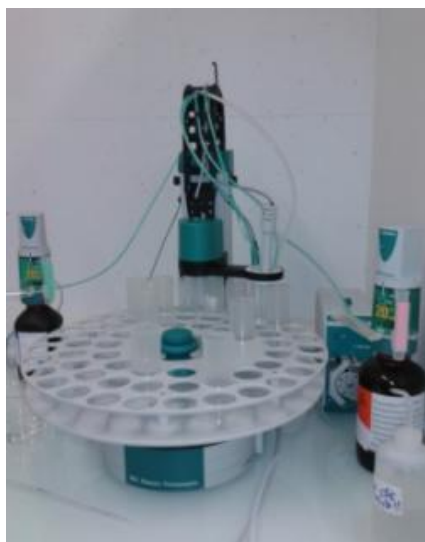


Figure 0-12 Appareil de dosage par potentiométrie, laboratoire FM2D-IFSTAR

## 1.7.2 Méthodes d'analyse microstructurale

### 1.7.2.1 Porosimétrie au mercure

L'objectif de cet essai est de déterminer la porosité accessible au mercure et la distribution porale.

L'essai consiste à mettre le matériau sous vide, en présence de mercure (fluide non mouillant). Ensuite une pression de mercure  $P(\text{Hg})$  est appliquée. Elle est augmentée de façon incrémentale. Nous mesurons alors le volume cumulé de mercure (égal au volume poreux  $V_p$ ) entrant dans les pores (de plus en plus fins) à chaque incrément. La relation suivante est ainsi tracée:

$$V_p = V_p(P(\text{Hg})) \quad (3.2)$$

Cette information donne directement la porosité totale accessible au mercure et, par modélisation la distribution des tailles de pores.

Pour modéliser la structure poreuse par une loi de distribution statique, le réseau des pores interconnectés est assimilé à un ensemble de capillaires cylindriques qui représentent le même volume et la même surface que le réseau poreux réel. On suppose aussi que le régime est stationnaire et que le nombre de Reynolds est bas ( $Re < 1$ ). Le rayon moyen ( $r_p$ ) de la gamme de pores envahis par le mercure est alors calculé par l'équation de Washburn en fonction de la pression moyenne appliquée  $P_{\text{Hg}}$ , de la tension superficielle ( $\sigma_{\text{Hg}}$ ) entre le mercure et le solide et de l'angle ( $\theta$ ) de contact entre la surface solide et le mercure :

$$r_p = r_p(P_{\text{Hg}})$$

$$r_p = -\frac{2\sigma_{\text{Hg}}\cos\theta}{P_{\text{Hg}}} \quad (3.3)$$

avec  $\theta = 141,3^\circ$ , l'angle de contact entre la surface solide et le mercure et  $\sigma_{\text{Hg}} = 0,474 \text{ N/m}$ , la tension superficielle du mercure.

La courbe d'intrusion totale du mercure qui représente le volume cumulé de mercure introduit (i.e. le volume poreux) en fonction du rayon des pores directement accessibles  $V_p = V_p(r_p)$  est ainsi obtenue. Par différentiation logarithmique, la distribution des volumes poreux en fonction des rayons des pores ( $\Delta V_p / \Delta r_p = f(r_p)$ ), plus communément appelé distribution des tailles de pores, est calculée.



La porosité mesurée par intrusion de mercure (PIM) est un paramètre pertinent pour caractériser l'évolution de la microstructure. Cependant, il ne faut pas négliger les limites de cet essai [179]. En effet, une différence significative est constatée entre la taille des pores déduite par porosimétrie par intrusion de mercure et celle obtenue par imagerie par électrons rétrodiffusés sur surface polie. Outre l'effet du prétraitement et de la forte pression appliquée sur la microstructure, ces différences sont surtout dues à l'effet dit de la bouteille d'encre, où les pores internes ne sont accessibles que par des pores plus fins, et sont ainsi comptabilisés comme plus petits qu'ils ne le sont réellement.

Le porosimètre de l'étude est un AUTO-PORE de Micromeritics. Il permet la montée en pression de 0 à 0,1 MPa (pour une taille de pore comprise entre 60 et 1,8  $\mu\text{m}$ ) sur le poste basse pression et la montée en pression jusqu'à 400 MPa (pour un rayon de pore compris entre 7,5  $\mu\text{m}$  et 1,8 nm) sur le poste haute pression.

Un prétraitement est nécessaire sur les prises d'essai afin d'évacuer l'eau libre et empêcher la réhydratation. Nous avons choisi la lyophilisation, comme détaillé précédemment. Pour quantifier l'erreur de mesure de la PIM et l'erreur sur le prélèvement (profondeur), des essais de reproductibilité sont réalisés sur divers échantillons de l'étude ([Figure 0-13](#)~~Figure 0-13~~). La variabilité de mesure des porosités est estimée à 2 %.

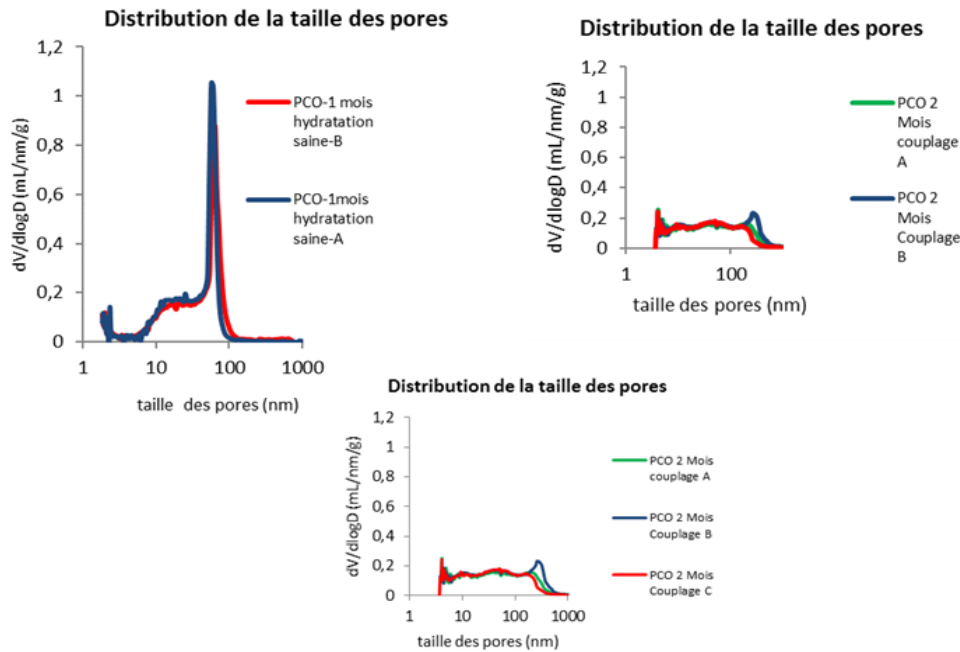


Figure 0-13. Essais de reproductibilité sur les mesures de la porosité accessible au mercure

### 1.7.2.2 La diffractométrie des rayons X (DRX)

La diffraction aux rayons X (DRX) est une méthode fiable pour l'identification des hydrates de la pâte de ciment et surtout les phases cristallographiques comme la portlandite, l'ettringite, ou le sel de Friedel. Cette technique, dans le cadre de notre étude, n'est pas quantitative. Ceci est dû à l'absence de référence fixe interne au matériau. Il faudrait pour de telles mesures, pouvoir comparer l'intensité des raies (en coups par seconde) à une hauteur de pic constante dans le temps et référencée par une quantité de matière, préalablement connue présente dans le matériau. La méthode Rietveld est développée sur ce principe et elle est beaucoup utilisée dans les récentes études ([2], [6]). L'analyse des résultats de DRX dans la suite de ce mémoire sera qualitative, par comparaison des intensités de raies « normalisées ». Les poudres, préalablement grignotées, sont broyées manuellement et passées au tamis pour obtenir une granulométrie homogène inférieure à 80  $\mu\text{m}$ . Ces poudres sont ensuite, analysées

pour tracer un profil d'évolution minéralogique et pour identifier l'évolution des différentes phases minéralogiques selon le type d'exposition.

La source du diffractomètre utilisé (PHILLIPS PW3830) est le cobalt, avec un rayonnement  $K\alpha$  entre 40 MV et 30 mA. La méthode utilisée est une méthode conçue pour les matériaux cimentaires. Le diagramme est enregistré entre 4 et 76 ° /2 $\theta$  avec un pas de 0,02 ° /2 $\theta$  et un temps de comptage de 2 secondes.

Grâce à un logiciel de traitement, les phases cristallines sont identifiées sur les diffractogrammes. Les analyses sont faites au moyen d'un comparateur proportionnel, piloté par ordinateur. Les diagrammes obtenus sont traités par informatique sur une station de travail SUN à l'aide d'un ensemble de logiciels réalisés sous GKS à l'IFSTTAR.

### **1.7.2.3 Analyses thermogravimétriques ATG/ATD/DTG**

L'ATG consiste à enregistrer en continue les variations de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température de 35 °C à 1150 °C dans une ambiance gazeuse donnée. L'eau liée aux hydrates est ainsi quantifiée pour différentes plages de températures. Par exemple, elle permet de mettre en évidence la déshydroxylation des C-S-H et de la portlandite CH ainsi que la décomposition des carbonates de calcium. L'interprétation des résultats est facilitée par la courbe dérivée DTG. Cette analyse distingue les différents paliers de pertes d'eau mesurées par l'ATG (perte d'eau libre et liée). L'enthalpie des réactions durant la loi de chauffe est mesurée sur la courbe ATD. Celle-ci se caractérise par les pics endothermiques et exothermiques des réactions ([Figure 0-14](#)). Ainsi, la quantification des pertes de masse des différents hydrates permet la détermination du degré d'hydratation du matériau à tout instant d'exposition.

Ces analyses ont été effectuées avec l'analyseur thermique simultané NETZSCH STA 409E de l'IFSTTAR (CPDM) avec une montée de température de 25 °C à 1150 °C à une vitesse de 10 °C/min. La prise d'essai est de 180,5 mg dans un creuset en platine [176]. Les échantillons sont issus des poudres de pâtes de références saines ou contaminées par la solution saline. Des profils de teneur en CH sont ainsi tracés pour évaluer l'effet de la lixiviation depuis la surface.

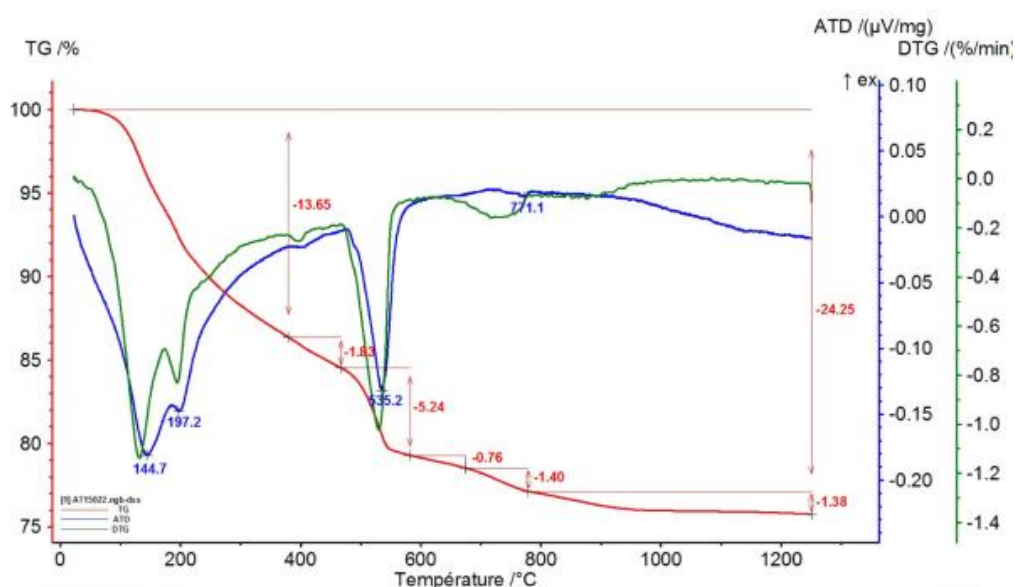


Figure 0-14. Courbes d'analyse ATG/ATD/DTG sur une pâte de ciment CEM I de Lumbres (PCO) après une hydratation saine de 1 mois et pour une profondeur de 1 mm

La courbe ATD (Figure 0-14) permet l'identification des phases à l'origine des pics endothermiques ou exothermique, par la température maximale caractéristique de ces pics [176] comme par exemple :

- 110-130 °C: C-S-H + ettringite,
- 175-190 °C: monocarboaluminate de calcium hydraté,
- 230-240 °C : aluminat de calcium hydraté,
- 250-270 °C : géhlénite hydraté,
- 390-400 °C : brucite
- 460-510°C : portlandite,
- 575-579 °C : quartz,
- 650-750 °C : calcite de carbonatation,
- 780-800 °C : partie magnésienne de la dolomite,
- 850-920 °C : calcite,
- 900-930 °C : cristallisation de la wollastonite,

#### 1.7.2.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Dans cette étude, la microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée comme technique de caractérisation qualitative sur les pâtes de ciment pour obtenir des informations sur la distribution spatiale des différentes phases de la pâte de ciment (porosité, anhydres et hydrates). Cette technique consiste à déplacer un faisceau d'électron de haute énergie et très focalisé (environ 50 nm de diamètre) suivant une série de lignes parallèles sur la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction du faisceau d'électron avec la surface induit différents phénomènes.

Les observations sont réalisées sur un MEB conventionnel (Figure 0-15), avec utilisation de la technique des électrons rétrodiffusés (BSE). Les observations sont réalisées sur surface polie. Cette technique permet de visualiser un contraste de composition ou de numéro atomique de la cible. Couplée à l'EDS nous avons la possibilité de confirmer la composition chimique élémentaire des phases. Cette technique reste qualitative. Cependant, les images MEB nous donnent la possibilité de dissocier les phases se cristallisant dans des pores confinés comme l'ettringite compressée, de celles bien cristallisées, ne causant pas d'endommagement à l'échelle de la microstructure.



Figure 0-15. MEB, Microscopie électronique à balayage, laboratoire CPDM-IFSTTAR

### 1.7.2.5 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN MAS)

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique d'analyse chimique et structurale non destructive. Le formalisme de la résonance magnétique nucléaire est exposé dans la référence [110].

Brièvement, la RMN exploite le couplage du moment magnétique des noyaux de spin non nul avec un champ magnétique extérieur  $B_0$ . Ce couplage, appelé effet Zeeman, se traduit par des énergies différentes selon les orientations relatives du spin nucléaire par rapport à  $B_0$ . La mesure RMN consiste à induire des transitions entre ces niveaux d'énergie par absorption/émission des photons d'une impulsion radiofréquence. Macroscopiquement, cette impulsion a pour effet de basculer l'aimantation des spins nucléaires. On calibre donc la durée de cette impulsion en termes d'angle de rotation parcouru par l'aimantation nucléaire.

Cependant, le champ magnétique extérieur n'est pas directement perçu par le noyau considéré car son environnement magnétique est perturbé par la présence des autres noyaux et des électrons. Il en résulte un déplacement en fréquence très sensible à l'environnement chimique des noyaux. Ce déplacement est exprimé en partie par million (ppm). La mesure de ces « ppm » constitue donc une signature spectroscopique caractéristique de l'environnement chimique local.

L'environnement chimique n'est pas forcément isotrope et la fréquence RMN dépend donc de la répartition des cristallites dans l'espace et notamment de leurs orientations par rapport au champ magnétique extérieur. Or, dans un solide polycristallin, comme le cas des pâtes de ciment, les molécules peuvent occuper toutes les orientations dans l'espace. Ceci induit un élargissement des spectres préjudiciable à leurs interprétations. D'où la notion de l'angle magique ( $54,74^\circ$  par rapport à la direction du champ statique  $B_0$ ) qui permet de moyenniser cet élargissement par un mouvement de rotation rapide autour de la diagonale du cube. Cette technique est nommée RMN MAS (pour Magic Angle Spinning). Concrètement, l'échantillon sous forme de poudre est tassé dans un rotor en zircone. Selon l'amplitude de l'élargissement à moyenniser, différentes vitesses de rotation sont nécessaires et différents diamètres de rotor sont utilisés.

Finalement, les fréquences RMN étant basses, la mesure est peu sensible. C'est pour cette raison qu'il faut répéter l'expérience pour améliorer le rapport signal sur bruit. Entre chaque répétition, il est nécessaire d'attendre un temps nécessaire au retour des spins dans leur orientation d'équilibre thermodynamique.

Dans l'étude des matériaux cimentaires, depuis les travaux de Zanni [180], cette technique est de plus en plus exploitée, surtout pour le suivi quantitatif de l'hydratation. Les noyaux sondés par la RMN sont souvent le  $^{29}\text{Si}$  et l' $^{27}\text{Al}$ . Ce sont aussi les noyaux étudiés dans le cadre de ce travail.

L'appareil utilisé est un Bruker ASX Avance 3 500 MHz (champ magnétique de 11,7 T) du laboratoire ESPCI-Paris. Le  $^{29}\text{Si}$  étant un noyau de spin  $\frac{1}{2}$ , une impulsion de  $\pi/2$  lui est appliquée. Cependant, le  $^{27}\text{Al}$  est un noyau de spin  $5/2$ . Dans ce cas l'impulsion est plus courte  $\pi/12$ , pour n'exciter que la transition centrale afin de rester quantitatif (P. P. Man et al. 1988, [181]). De plus l'isotope  $^{27}\text{Al}$  possède une abondance de 100%. A contrario, le  $^{29}\text{Si}$  est peu abondant (4,7%). Le nombre de répétition nécessaire est donc plus important en RMN du  $^{29}\text{Si}$  qu'en RMN de l' $^{27}\text{Al}$ . Par ailleurs, il relaxe plus lentement. Ceci explique les temps d'acquisition de spectre très long (48 heures), dans ce cas. Les conditions des essais RMN sont précisées dans le Tableau 0-6.

Le degré d'hydratation des silicates dans une pâte de ciment Portland est directement quantifiable par RMN du  $^{29}\text{Si}$ . En effet, la fréquence de résonance (ppm) dépend directement de l'enchaînement des tétraèdres de silicium (Figure 0-17). Or, dans les anhydres, les tétraèdres de silicium sont isolés alors qu'ils forment des dimères ou des chaînes dans les C-S-H. Plus précisément, la structure des C-S-H peut être précisée par cette technique. Ainsi, la longueur moyenne des chaînes de C-S-H peut être déduite des spectres (Figure 0-17). Ceci permet d'identifier l'impact des différentes agressions chimiques sur la structure des C-S-H. Par exemple, dans sa thèse Faucon [182] a pu identifier l'effet de la lixiviation sur la structure des C-S-H.

Le deuxième noyau sondé est l' $^{27}\text{Al}$ . Il permet de quantifier la spéciation de l'aluminium. Les proportions de phases AFm et AFt (octaédrique) ainsi que la proportion des aluminiums inclus dans la structure des C-S-H, en substitution au calcium ou au silicium (tétraédrique, Al(IV)) sont quantifiable après décomposition des spectres (Figure

~~0-16~~~~Figure 0-16~~). Les récentes recherches [183] ont permis d'identifier et de nommer la phase TAH (Third Aluminium Hydrate). Cet hydrate correspond à un hydrate d'aluminium amorphe et désordonné, contenant de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{O}_x \text{Al}[(\text{OH})_{6-x}]^{(3+x)-}$ . La formation de cet hydrate est liée à la formation des C-S-H à température ambiante. L'aluminium, Al(V) correspond à l'aluminium substitué au calcium entre les couches de C-S-H.

Les interactions chimiques étudiés dans le cadre de notre étude se traduisent à la fois par des changements des hydrates d'aluminium (par réaction avec les ions sulfate ou chlorure disponibles) et par une évolution structurale des hydrates de silicium (effet du faible pH).

La décomposition des spectres RMN est réalisée par un logiciel libre, Dmfit 2015, développé par Massiot et al. [116]. Le principe adopté pour cette décomposition sera détaillée dans le paragraphe des résultats RMN. Elle permet de remonter à l'intensité relative,  $I$ , de chaque pic qui est directement proportionnelle à la proportion de noyaux dans l'environnement considéré. Les conditions d'analyses sont exposées dans le Tableau 0-6.

Noyau	Diamètre des rotors	Durée de l'impulsion	Fréquence de rotation à l'angle magique	Nombre de répétitions par spectre	Temps entre chaque répétition
$^{27}\text{Al}$	4 mm	$\pi/12$	5 kHz	1000	5 s
$^{29}\text{Si}$	7 mm	$\pi/2$	10,5 kHz	2000	50 s

Tableau 0-6 : Conditions d'essais en RMN MAS

Un exemple de spectre RMN du  $^{29}\text{Si}$ , est illustré sur la ~~Figure 0-17~~~~Figure 0-17~~. Les différents types de silicium observés dans la littérature sont exposés. On considère en général que les tétraèdres isolés,  $\text{Q}^0$ , ne sont présents que dans les phases anhydres. A l'inverse, les  $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$ ,  $\text{Q}^{2p}$  représentent les C-S-H formés. Quand un aluminium est substitué au silicium sur les C-S-H, un shift de 5 ppm peut être observé et le pic est connu par les chaînes  $\text{Q}^{2p}$  (1Al). Les  $\text{Q}^3$  et  $\text{Q}^4$  sont attribuées à la polymérisation de chaîne. On peut déduire de la quantification de ces espèces un certain nombre de grandeurs Tableau 0-7[113]:



$1 - I(Q^0)$	taux d'hydratation des phases anhydres. Ce taux d'hydratation calculé, représente l'avancement de la formation des C-S-H (issus du CEM I ou des additions)
$I(Q^1) + I(Q^2)$	quantité de C-S-H dans la pâte où taux d'hydrates de calcium dans la pâte.
$2 + 2 \frac{I(Q^2)}{I(Q^1)}$	longueur moyenne des chaînes (LMC) de C-S-H.

Tableau 0-7 : Calculs de la proportion des phases silicates, par exploitation de la décomposition des spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$

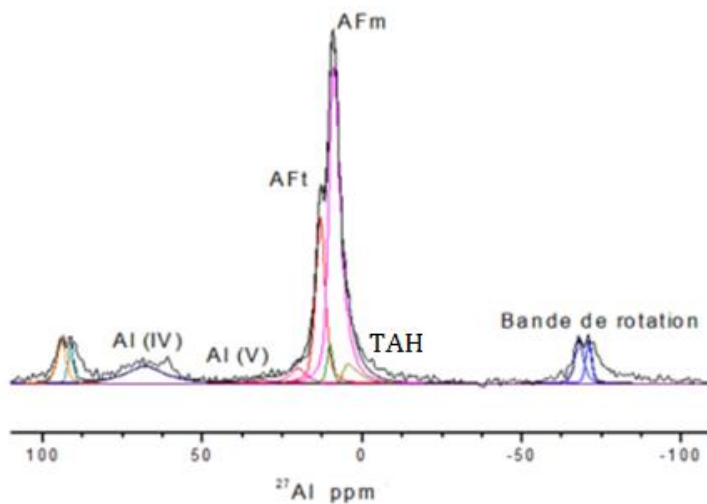


Figure 0-16. Spectre de RMN de l' $^{27}\text{Al}$  sur pâte de ciment après 1 an d'hydratation saine, mise en évidence des différentes distributions, Al(IV) : aluminium substitué au silicium dans les C-S-H ou dans le ciment anhydre, Al(V) : aluminium substitué au calcium entre les couches de C-S-H, TAH : hydrate d'aluminium amorphe.

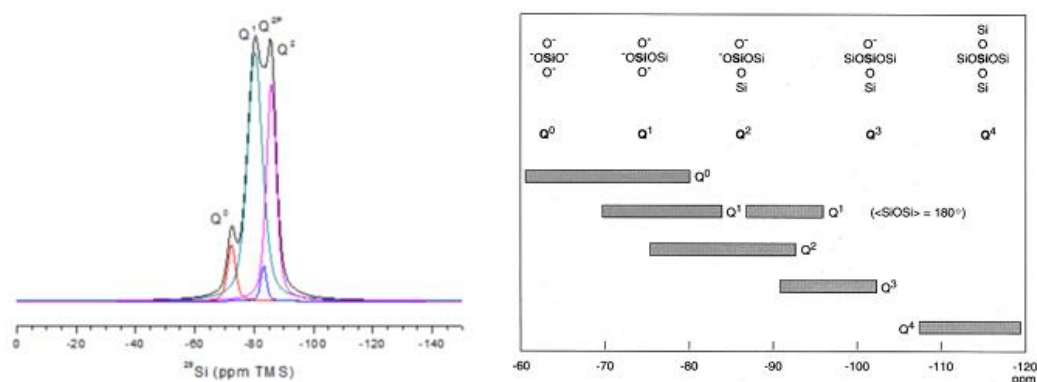


Figure 0-17. Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  obtenue sur un prélèvement en surface de pâte de ciment après 1 an d'hydratation saine (à gauche). Nomenclature et structure des  $Q_n$  (à droite) [184].

## 1.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exposé nos choix de matériaux. L'utilisation des pâtes de ciment a pour avantage de faciliter les différentes techniques. De plus nos motivations sur les conditions d'agression du matériau sont justifiées.

Par ailleurs, les méthodologies d'analyse sont décrites. Cette stratégie a pour objectif de définir deux approches majeures de cette étude. La première est l'étude du transfert et l'initiation de la contamination du matériau. La deuxième est la quantification et la caractérisation de l'interaction ions-matrice cimentaire. L'intérêt dans le couplage de plusieurs techniques d'investigation de la microstructure réside dans la complémentarité de ces techniques. Ceci d'autant plus qu'elles sont nécessaires pour analyser les résultats obtenus et justifier les hypothèses exposées dans les chapitres suivants.



# **ETUDE DE L'ATTAQUE SULFATIQUE**

## **EXTERNE SUR PATE DE CIMENT PORTLAND**

### **MATURE**

*Dans ce chapitre, nous décrivons les résultats de l'exposition des pâtes de ciment mures (ayant subi une cure à l'eau « longue » avant exposition à un environnement riche en sulfate) à la solution de sulfate de sodium avec un maintien du pH de la solution à  $8,0 \pm 0,1$ , dans des conditions de semi-immersion. L'objectif de ce travail est de caractériser l'éventuelle zone altérée et d'identifier les mécanismes de dégradation dans de telles conditions.*

*En premier lieu nous exposons les résultats concernant le transport ionique, à savoir le transfert des ions sulfates vers la matrice cimentaire et la lixiviation des ions calcium dans la solution environnante. Ensuite, l'analyse de la microstructure des échantillons sains et contaminés (le long du profil de sulfate) est détaillée dans le but de suivre son évolution en fonction des apports en sulfate et de la lixiviation. Les échantillons « sains » de référence sont stockés dans l'eau du réseau comme décrit dans le chapitre II.*

## 1.9 Etude du comportement macroscopique : le transport ionique

### 1.9.1 Profils de transport des ions sulfate

#### 1.9.1.1 Pâte de ciment à $E/C = 0,60$ (PCO-0,60)

Deux approches sont proposées dans la littérature pour étudier l'aspect physique de transport d'ions sulfate dans le cas de l'ASE. La première approche, consiste à mesurer à une fréquence donnée, la quantité de sulfate consommée de la solution du bain, comme proposés par Planel et Chabrelie [75, 134]. La deuxième approche se base sur la méthode de profils en mesurant la quantité de sulfate dans la matrice cimentaire, en fonction de la profondeur [60, 75, 125, 134, 185]. La technique la plus utilisée est l'analyse des spectres de rayons X de la composition chimique élémentaire par énergie dispersive (EDS). L'intérêt de la méthode de profils réside dans la possibilité de délimiter le matériau par zones selon la contamination par les ions sulfates. La zone altérée peut être mieux caractérisée et les mécanismes de réactions dans cette zone mieux étudiés. C'est pour cette raison que nous avons eu recours à cette deuxième approche. Mais, dans notre cas d'étude, nous avons choisi d'exploiter l'ICP, pour mesurer la quantité de sulfate, comme décrit dans le chapitre 2, section 2.3.1.

Sur la ~~Figure 0-1~~ [Figure 0-1](#), nous traçons la teneur massique en sulfate (teneur en sulfate dans la matrice cimentaire), en  $g/g_{\text{pâte de ciment}}$ , en fonction de la profondeur pour deux échéances d'exposition à la solution de sulfate de sodium et pour le cas des pâtes de ciment Portland (PCO) à  $E/C = 0,60$  (PCO-0,60).

Les profils de sulfate comprennent à la fois les sulfates de la phase solide et les sulfates en solution. Notre méthode de dosage (après attaque acide de la poudre de pâte de ciment) ne permet pas de différencier la part des sulfates libres en solution de la part des ions sulfates fixés en phase solide.

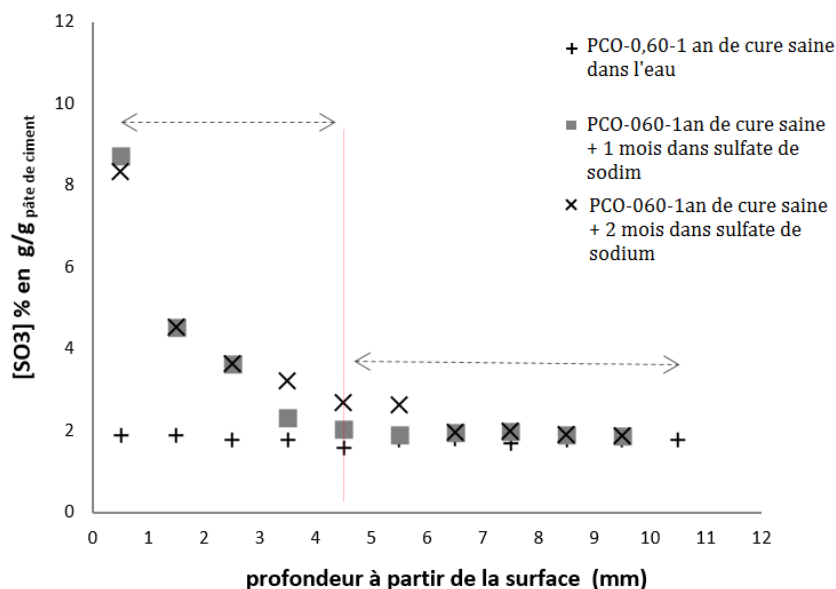


Figure 0-1 : profils de pénétration des ions sulfate mesurés par ICP, pour deux échéances d'exposition dans le cas des pâtes de ciment à E/C = 0,60 (PCO-0,60)

Les profils tracés sur la [Figure 0-1](#) ~~Figure 0-1~~ montrent l'existence de deux zones clairement distinctes. La première est caractérisée par un front de pénétration des ions sulfate correspondant à 4,5 mm à partir d'un mois d'exposition à la solution sulfatique (zone contaminée ou altérée). La deuxième zone est la zone au-delà de ce front (zone saine) où la concentration de sulfate correspond à la quantité de sulfate présente dans la pâte de ciment de référence (de l'ordre de 1,9 % en g/g<sub>pâte de ciment</sub>), à savoir la pâte de ciment en cure dans l'eau du réseau pendant 1 an. Cependant, de 5 à 6 mm de la surface, la quantité de sulfate mesurée est plus élevée après 8 semaines d'exposition. Cette valeur peut être due à la difficulté de précision lors du grignotage, en raison des fissures apparues à cette échéance. En effet, dans ce cas d'étude, des fissures en surface de l'échantillon sont apparues à partir de deux mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium. Par conséquent, l'incertitude de mesure sur la profondeur augmente et pourrait donc expliquer l'erreur de mesure possible sur le point entre 5 et 6 mm, pour le profil tracé après 2 mois d'exposition à la solution sulfatée. Ainsi, la dégradation observée est le facteur limitant pour cet essai. En effet, au-delà de deux mois, l'état très dégradé des éprouvettes rend impossible la poursuite des essais au laboratoire. De plus, les

fissures apparues peuvent conduire éventuellement à une pénétration plus grande des ions sulfate et donc influencer l'interprétation des résultats.

L'initiation de l'ASE se fait donc par un processus de transport d'ions sulfate vers la matrice cimentaire.

De plus, nous notons que la teneur en sulfate moyenne, à partir de la surface (de l'ordre de 9 % en g/g<sub>pâte de ciment</sub>) est bien au-dessus de ce qu'on pourrait attendre d'un simple équilibre entre la solution interne de pores et la solution de sulfate de sodium externe (de l'ordre de 0,2 % en g/g<sub>pâte de ciment</sub>, soit 0,4 % en g/g<sub>ciment anhydre</sub>). Ainsi, la teneur en sulfate mesurée ne reflète pas la concentration de sulfate consommée de la solution mais, elle représente plutôt la teneur en phase solide contenant du sulfate dans la matrice ( $C\bar{S}H_2$  ;  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$  ;  $C_3A\bar{S}H_{12}$ ), comme démontrée dans des études antérieures [185]. Ceci suggère que les sulfates physiquement ou chimiquement liés dominent les sulfates libres en solution [125]. En outre, ce rapport très élevé entre le contenu des sulfates dans la matrice cimentaire et sulfates libres en solution (en considérant que les sulfates libres en solution doivent être au plus de l'ordre de la concentration en sulfates de solution externe) suppose que l'énergie impliquée dans le processus de fixation est extrêmement élevée. La nature des liaisons serait donc essentiellement chimique. En effet, ce rapport est trop élevé pour correspondre à une simple adsorption physique réversible des ions sulfate. Ceci est en accord avec la relation entre la concentration en sulfate et la teneur en sulfate adsorbée sur les C-S-H, proposée dans la thèse de Barbarulo et dans d'autres travaux de recherche sur le sujet [120, 125, 186, 187]. En effet, cette teneur est faible, surtout en présence d'aluminium dans le système (formation préférentielle d'Aft), en conditions normales de température et d'humidité relative. Le ratio S/Si est établi, comme étant de l'ordre de 1 %, pour des ratios Ca/Si au-dessous de 1,2. Au-delà, le ratio S/Si peut atteindre les 3 %, ce qui reste bien inférieur à la teneur en sulfate totale mesurée ici. De ce point de vue, le paramètre limitant de l'adsorption est le ratio Ca/Si, plus que la teneur en sulfate libre. Cette analyse est d'autant plus importante à rappeler dans notre cas d'étude que ce ratio est directement affecté par le phénomène de lixiviation.

Par ailleurs, nous pouvons également observer que les profils de sulfate sont similaires en zone proche de la surface, pour les deux échéances, au bout d'un mois et de deux mois d'exposition. Ainsi, la part importante du transfert des ions sulfate vers la matrice cimentaire est faite lors du premier mois de contact. Par conséquent, cette observation suggère que la cinétique de fixation de sulfate est supérieure à la pénétration des ions dans le réseau poreux. En outre, même si un processus de diffusion dû à un gradient de concentration est initialement à l'origine de la pénétration des ions sulfate vers la matrice cimentaire, l'interaction physico-chimique avec les hydrates de la pâte de ciment semble avoir une cinétique plus élevée. Il en découle que l'ASE se caractérise par la coexistence de la diffusion et de la fixation physico-chimique des ions sulfate dans la matrice cimentaire. Dans ce processus couplé chimie-transport, la diffusion est donc le phénomène qui pilote, puisqu'il est le plus lent. De plus, le phénomène de transport des ions sulfate vers la matrice cimentaire ne serait donc pas un simple phénomène de diffusion. La validité ou non de cette hypothèse dépend de la teneur en sulfate libre par rapport à la teneur en sulfate fixée, à chaque profondeur de mesure.

#### 1.9.1.2 Pâte de ciment à $E/C = 0,45$ (PCO-0,45)

Pour étudier la durabilité des matériaux cimentaire face à une pathologie donnée, différentes formules sont souvent testées en variant surtout les indicateurs de durabilité, comme la porosité. Dans cette optique, nous avons réalisé les mêmes mesures précédentes sur des formules de pâtes de ciment avec un  $E/C$  plus faible (0,45), ayant par conséquent une porosité totale plus faible et une résistance mécanique plus forte.

La ~~Figure 0-2~~~~Figure 0-2~~, illustre l'effet du ratio  $E/C$  sur les profils de transport des ions sulfates. En plus des profils de la ~~Figure 0-1~~~~Figure 0-1~~, les profils de pénétration de sulfate dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,45 sont tracés.

Ici, la teneur en sulfate mesurée est ramenée à des  $g/g_{\text{ciment anhydre}}$ . Ce choix vise à prendre en compte la différence en teneur massique en ciment initiale.

Les deux zones distinctes sont aussi observées pour une pâte de ciment à plus faible  $E/C$  ( $E/C = 0,45$ ). De plus, les profils de transfert sont quasi-similaires en termes de profondeur de migration pour les deux pâtes de ciment. En effet, le front de pénétration est d'environ 4 mm (zone altérée) et seule l'accumulation des ions sulfates en surface



[0 mm - 2 mm] présente des différences entre les deux formules de pâte de ciment. Cette variation est de respectivement 4 % en  $\text{g/g}_{\text{ciment anhydre}}$  et 2 %  $\text{g/g}_{\text{ciment anhydre}}$  entre le premier et le deuxième mois d'exposition.

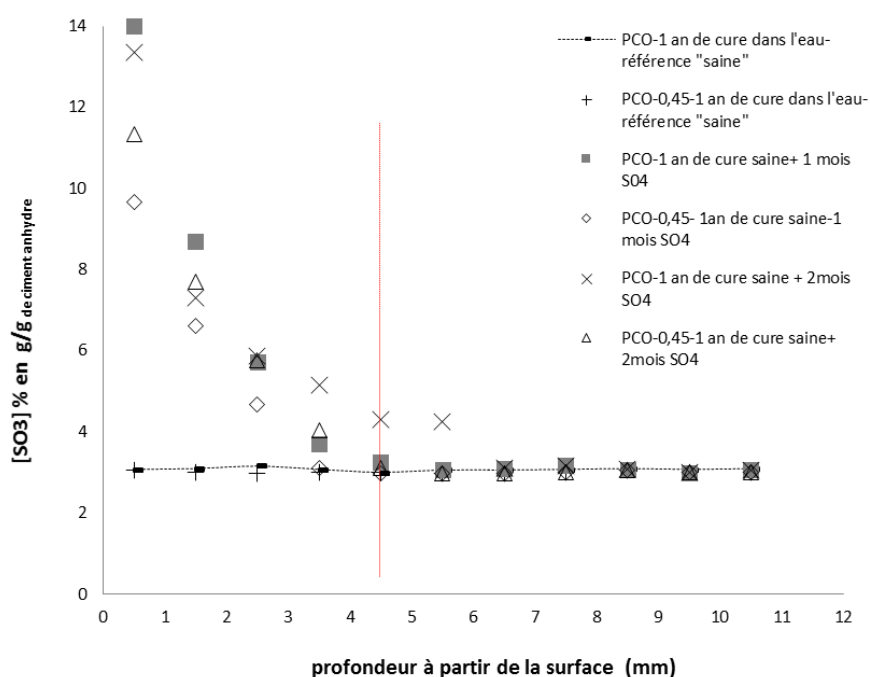


Figure 0-2 : profils de pénétration des ions sulfate mesurés par ICP dans le cas des pâtes de ciment à  $E/C = 0,60$  (PCO) et des pâtes de ciment à  $E/C=0,45$  (PCO-0,45)

Comme pour le cas des pâtes de ciment à  $E/C = 0,60$ , nous notons ici que l'initiation du phénomène de transport est faite dès le premier mois d'exposition. Cette pénétration est juste caractérisée par une accumulation plus forte en surface pour les échéances qui suivent. Ce qui suggère, encore une fois l'hypothèse que le phénomène étudié n'est pas simplement un phénomène de diffusion « pure » et qu'il serait retardé par l'interaction avec la microstructure.

En effet si l'on considère le cas de la diffusion d'une espèce qui interagit avec le solide poreux (coefficient de diffusion apparent), la migration serait en général retardée par des phénomènes de « fixation » par sorption sur les parois des pores. Dans ce cas, un coefficient  $K_d$  est souvent utilisé dans les modèles pour tenir compte de l'interaction. Mais ce coefficient ne permet pas une description exacte du phénomène réel. L'équation (3.1) prise en compte ici est l'équation de conservation de la masse à partir de laquelle on peut se ramener à une équation (3.3) analogue à la deuxième loi de Fick, avec un coefficient de diffusion apparent  $D_a$ . Ce coefficient dépend du coefficient de diffusion effectif, de la porosité, de la masse volumique sèche du matériau et de la capacité de fixation  $K_d$ .

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} = D_x \cdot \frac{\partial^2 C_l}{\partial x^2} - \rho \cdot \frac{1-\emptyset}{\emptyset} \cdot \frac{\partial C_f}{\partial t} \quad (3.1)$$

avec :

$C_l = C_l(x,t)$  la concentration en espèces libres rapportée au volume de matériau (en  $\text{mol.m}^{-3}$ )

$C_f = C_f(x, t)$  la concentration en espèces fixées sur le solide rapportée au volume de matériau (en  $\text{mol.m}^{-3}$ )

$\rho$  la masse volumique sèche du solide en  $\text{kg.m}^{-3}$

$\emptyset$  la porosité ouverte du matériau

Si on note  $K_d$  un facteur de proportionnalité entre la concentration de l'espèce dissoute et la concentration de l'espèce fixée et si l'on suppose la cinétique de réaction nulle dans le cas où l'équilibre est atteint rapidement devant la diffusion :

$$K_d = \frac{C_f(x,t)}{C_l(x,t)} = \text{constante} \quad (3.2)$$

En reportant cette hypothèse dans l'équation (3.1), on peut se ramener à l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_x}{1 + \rho \cdot \left(\frac{1-\phi}{\phi}\right) \cdot K_d} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = \frac{D_x}{\tau} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

avec :

$$\tau = 1 + \rho \cdot \frac{1-\phi}{\phi} \cdot K_d \quad (3.4)$$

L'équation (3.2) est alors valide si le coefficient de diffusion apparent  $D_a$  est constant et si les interactions sont linéaires. Ce qui ne semble pas correspondre à nos résultats de profils de transport des ions sulfate.

Par ailleurs, malgré une différence de porosité totale (44 % dans le cas des PCO-0,60 et 36 % dans le cas des PCO-0,45) et une différence notable dans la distribution de tailles de pores, les profils de transfert sont très peu sensibles à cette différence (cf. [Figure 0-3](#) et [Tableau 0-1](#)).

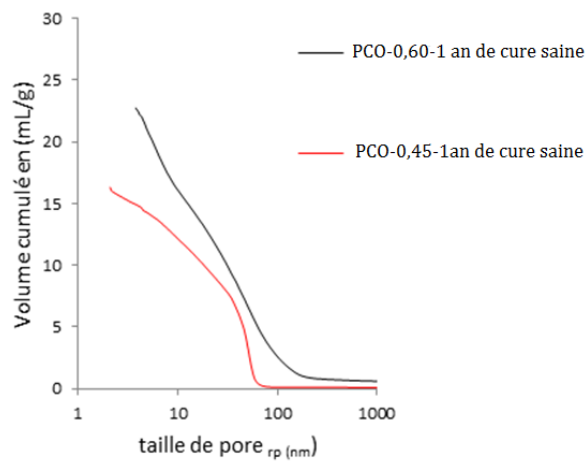


Figure 0-3 : Distributions des tailles de pores obtenues par intrusion de mercure pour les deux pâtes de ciment de référence, après 1 an de cure saine

	PCO-0,60	PCO-0,45
Porosité accessible au mercure (%)	33	25
Ecart type (%)	1	1
Porosité accessible à l'eau (%)	44	36
Ecart type (%)	0,5	1
Masse volumique apparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,96	2,07

Tableau 0-1 : Récapitulatif des pourcentages de porosité et les valeurs des masses volumique apparentes mesurées, issus des essais de porosimétrie au mercure et de porosité accessible à l'eau.

Sur les ~~Figure 0-1~~ ~~Figure 0-1~~ et ~~Figure 0-2~~ ~~Figure 0-2~~, il est clair que la cinétique de propagation du front de pénétration des ions sulfate est rapidement ralentie après 1 mois d'exposition à la solution environnante. Cette observation est valable pour les deux cas de pâte de ciment.

Cette diminution de la cinétique suggère qu'un *auto-ralentissement* se produit. En effet, l'interaction chimique avec les hydrates de la pâte de ciment peut induire la formation de produits sulfatés dans la porosité disponible de la pâte de ciment. Ceci pourrait freiner la diffusion des ions dans la solution interstitielle tant que la fixation chimique est possible. Cette interaction se produit tant que les concentrations en calcium, en aluminium et en sulfate (source extérieure inépuisable avec le renouvellement de solution) dans la porosité le permettent. Une fois ces éléments épuisés, les sulfates peuvent migrer vers les profondeurs suivantes. Ainsi, le transfert des ions sulfate même s'il est initialement piloté par un gradient de concentration, serait finalement freiné par l'interaction avec la microstructure. Ces résultats sont en cohérence avec des études antérieures dans la littérature [125, 185].

### 1.9.1.3 Estimation des distributions théoriques possibles des ions sulfate

Nous utilisons les équations empiriques de travaux antérieurs (Cf. annexe B) [188,189], pour quantifier approximativement la quantité maximale théorique de sulfate libres et celle qui peut être fixée chimiquement si l'on considère que tous les C<sub>3</sub>A et tous les C<sub>4</sub>AF

(7,9 % et 8,9 % respectivement en pourcentage massique dans le ciment) réagissent pour former l'ettringite (en négligeant la réaction avec le calcium dissout pour former du gypse), pour les pâtes de ciment à  $E/C = 0,60$ . Par ailleurs, nous considérons que la quantité maximale de sulfate libre en solution résulte d'un simple équilibre entre la solution interne de pores et la solution de sulfate externe. Ces estimations approximatives sont comparées à la quantité totale des sulfates mesurée en surface de l'échantillon, par ICP sur la [Figure 0-1](#)~~Figure 0-1~~ (environ 9 %  $g/g_{\text{pâte de ciment}}$ ). Ces quantités théoriques et mesurées des sulfates sont données dans les [Figure 0-4](#)~~Figure 0-4~~ et [Figure 0-5](#)~~Figure 0-5~~. Les calculs ayant permis de déterminer les valeurs théoriques sur ces deux figures sont détaillés dans l'annexe B.

Sur la [Figure 0-4](#)~~Figure 0-4~~, nous supposons que le  $C_3A$  réagit totalement pour former l'AFt. Par ailleurs, sur la [Figure 0-5](#)~~Figure 0-5~~, nous supposons qu'à la fois le  $C_3A$  et le  $C_4AF$  réagissent pour former l'ettringite en réaction avec l'apport en sulfate. Nous concluons de la [Figure 0-4](#)~~Figure 0-4~~ qu'au maximum environ 6 % en  $g/g_{\text{pâte de ciment}}$  de sulfate pourrait être fixé chimiquement sous la forme d'ettringite, si tous le  $C_3A$  réagit. Cela signifie que la quantité de sulfate adsorbée physiquement est d'environ 3 % en  $g/g_{\text{pâte de ciment}}$  ou que le sulfate peut être fixé sous forme de gypse ou aussi que de l'aluminium peut provenir de la phase  $C_4AF$  et permettre une fixation chimique supplémentaire d'ions sulfate, allant jusqu'à environ 9,5% en  $g/g_{\text{pâte de ciment}}$  (Cf. [Figure 0-5](#)~~Figure 0-5~~). Cette dernière valeur correspondrait, à la valeur maximale mesurée par ICP en surface. Cependant, cette approximation dépend des équilibres locaux et de la thermodynamique du système. En zone très proche de la surface par exemple, le pH est faible favorisant la dissolution de l'AFt (le pH d'équilibre de l'ettringite est autour de 11) et la formation plutôt du gypse si les concentrations en ions calcium et sulfate le permettent [121, 123, 124, 190]. Par exemple Mehta [121] a proposé un essai qui utilise une solution de sulfate de sodium maintenue à  $pH = 6,2$  par des ajouts d'acide sulfurique. Il a prouvé que dans de telles conditions, le processus de dégradation dominant est la formation du gypse, et que la teneur en  $C_3A$  avait peu d'influence. Ces deux observations sont cohérentes d'après ces analyses avec le domaine de stabilité prévu pour l'ettringite et les réactions chimiques de formation du gypse. Comme évoqué dans le chapitre 1, dans des études antérieures [56, 122], les auteurs confirment qu'une fois que le pH de la solution interstitielle des pâtes de ciment hydratées est autour de 11,5, elle s'appauvrit

en hydroxyde de calcium et par conséquent, l'ettringite n'est plus stable et se décompose en gypse. Cependant, le pH de la solution interstitielle est piloté par la teneur en CH qui impose un pH à environ 12,6. La décomposition de la CH n'a pas la même cinétique en toute zone de l'échantillon. Il est difficile de définir la valeur du pH précisément dans le matériau et la zone où la décomposition de la CH s'effectue. Le sulfate de calcium ne peut précipiter sous forme de gypse « primaire » que pour des concentrations en sulfate élevées. En revanche, l'ettringite n'est pas stable pour des valeurs de pH inférieur à 11. Dans notre cas où le pH est de  $8,0 \pm 0,1$ , l'ettringite pourrait alors se décomposer pour former du gypse. Dès lors que la réserve en aluminates est épuisée, la formation de l'ettringite cesse, les sulfates pourraient donc réagir avec les ions calcium pour former du gypse.

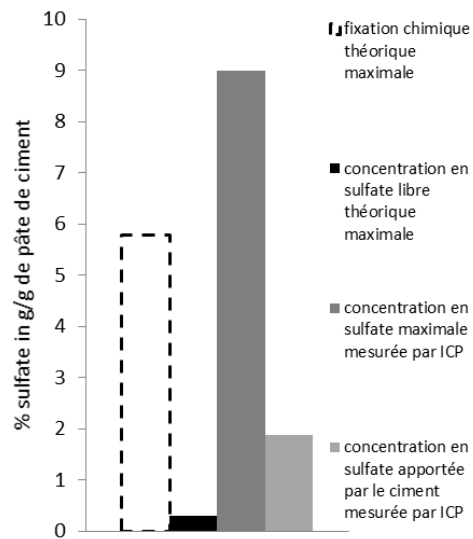


Figure 0-4 : Différentes teneurs en sulfate pour les échantillons PCO-0,60-1an de cure saine, après 1 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium, teneurs théoriques (si tout le  $C_3A$  réagit) et mesurées

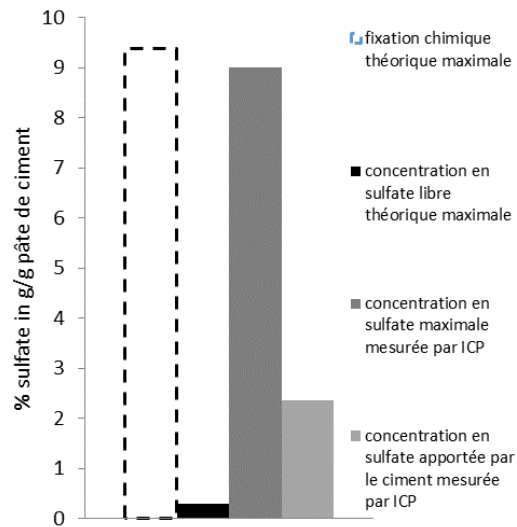


Figure 0-5 : Différentes teneurs en sulfate pour les échantillons PCO-0,60-1an de cure saine, après 1 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium, teneurs théoriques (si tous le  $C_3A$  et le  $C_4AF$  réagissent) et mesurées

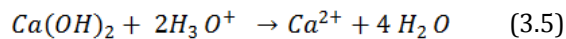
Revenons maintenant aux approximations théoriques faites sur la répartition des ions sulfates fixés. Ici, notre objectif est surtout d'estimer la capacité de fixation des sulfates en AFt avec les espèces aluminiums disponibles, et donc de prédire dans quel cas le gypse pourrait se former une fois les espèces aluminium épuisées. D'après les [Figure 0-4](#) et [Figure 0-5](#), pour des valeurs de sulfate mesurée par ICP en surface dépassant les 7 % en g/g<sub>pâte de ciment</sub>, ces teneurs correspondraient soit à des ions sulfates fixés autrement que sous forme d'AFt (formation de gypse), soit à des ions sulfates libres dans la solution porale.

## 1.9.2 Lixiviation des ions calcium

### 1.9.2.1 Mesure de la teneur en calcium en solution extérieure pour les pâtes de ciment, PCO-0,60 et PCO-0,45

Comme vu dans la section 1.1, le pH de la solution porale de la pâte de ciment est tamponnée par la portlandite ( $pK_a = 12,60$ ). Or, en réalité, le pH peut dépasser la valeur connue de 12,60, en raison de la présence alcaline forte dans la solution interstitielle. Dans notre étude et tout au long de l'exposition à la solution de sulfate de sodium

renouvelée, le pH (8,0 ±0,1) reste inférieur au pH de l'équilibre de la solution interstitielle et la concentration en ions calcium n'atteint pas les valeurs du domaine de stabilité de la CH (solubilité de la portlandite est d'environ 1,1 g.L<sup>-1</sup> à 20 °C). Ainsi, ces conditions stimulent la dissolution de la CH entraînant l'augmentation des ions Ca<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup> en solution environnante selon l'équation (3.5). Ce phénomène est connu comme le phénomène de lixiviation de la portlandite. Il est important de rappeler qu'une décalcification des C-S-H est aussi possible à un pH égal à 8. La teneur en calcium lixivié en solution extérieure est donc probablement due à la fois du à la dissolution de la CH et la décalcification des C-S-H.



Dans le but de quantifier le flux de calcium lixivié dans la solution avant son renouvellement (une fois par semaine), nous avons effectué des mesures d'ICP de concentration en calcium dans les bains. Les résultats sont tracés sur la [Figure 0-6](#) ~~Figure 0-6~~. La mesure en calcium en mmol/dm<sup>2</sup> est tracée en fonction de la racine du temps (jours<sup>1/2</sup>). On constate que les flux de lixiviation des ions calcium sont quasi proches pour les deux cas de pâtes de ciment. Il est à noter que les incertitudes sur le volume de la solution dosée et sur les prélèvements peuvent légèrement influencer les résultats des mesures. L'allure des courbes traduit un phénomène diffusif de la matière à l'exception de la courbe correspondant au cas des PCO-0,60 qui présente deux régimes diffusifs avec des cinétiques différentes. Un premier régime avec une cinétique plus lente et un deuxième avec une cinétique plus grande. Ceci suggère une augmentation de la quantité de calcium lixivié dans la solution et de la cinétique de lixiviation, dès 6 semaines d'exposition. Ce fait laisse penser qu'à cette échéance, en plus de la lixiviation des ions calcium de la CH, des ions calcium peuvent provenir de la décalcification des C-S-H ou éventuellement du gypse dissout.

Selon la réaction chimique (3.5), la lixiviation des ions calcium est concomitante à celle des ions hydroxydes. Dans cette étude, nous n'avons pas réalisé ces mesures. Mais, dans la littérature [71, 97, 191], des mesures d'ions hydroxydes en solution sont en cohérence entre les valeurs mesurées et la réaction (3.5). En effet la concentration en hydroxyde est égale environ à deux fois à celle des ions calcium. Sauf que ce résultat est limité par la



concentration en sulfate dans la solution. Pour des concentrations élevées dépassant les 10 g/L, la concentration en ions hydroxyde augmente [97]. Ce qui suggère qu'un apport supplémentaire en ions hydroxyde provient de la dissolution du gypse éventuellement précipité en surface.

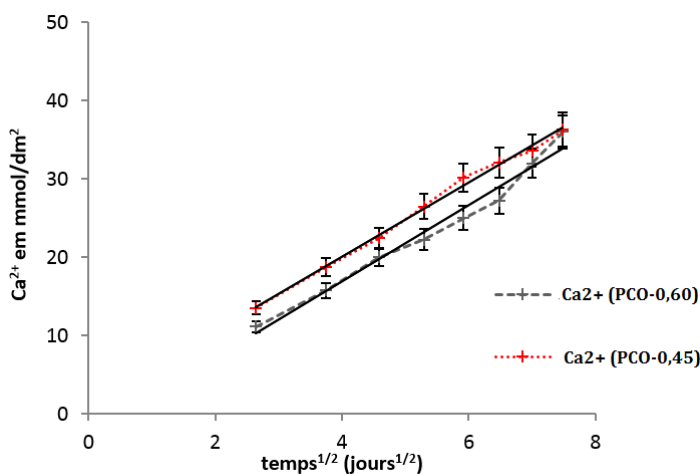


Figure 0-6 : Cumul d'ions calcium lixivié dans la solution environnante (10 litres) mesurés par ICP, à partir des prélèvements de solution à chaque renouvellement (cas des pâtes de ciment à  $E/C = 0,60$  et des pâtes de ciment à  $E/C = 0,45$ )

Revenons maintenant au deuxième régime enregistré sur la courbe des PCO-0,60, à partir de 6 semaines d'exposition. Rappelons, qu'à partir de deux mois (8 semaines), les pâtes de ciment PCO montrent un début de dégradation en surface et l'essai était par conséquent arrêté à cette échéance. Cette augmentation dans la teneur en ion calcium lixivié peut être aussi due à la dégradation observée sur le matériau et donc le début de perte de masse accélérée à cette échéance. Ce qui nous amène à aller plus loin dans l'analyse de ce régime pour le cas des pâtes de ciment PCO-0,60.

### 1.9.2.2 Etude complémentaire sur la lixiviation pour le cas des pâtes de ciment PCO-0,60

La teneur en CaO de la pâte de ciment PCO-0,60, après 2 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium est mesurée pour les 6 premiers mm de profondeur. Les résultats sont exposés sur la [Figure 0-7](#). Ces résultats reflètent à la fois la teneur en CaO solide et la teneur en calcium libres dans la solution. Ces derniers mettent en évidence la diminution de la teneur en CaO pour les 4 premiers mm, en adéquation avec le front de

sulfate mesurée dans la section 1.1. Or, la teneur en CaO pour la première profondeur (0-1 mm), bien qu'elle soit plus faible que la teneur en cœur de l'échantillon, est supérieure à la teneur pour les autres profondeurs « altérées ». Ce fait s'explique par l'éventuelle interaction entre les ions calcium et sulfate pour la formation du gypse en surface et aussi pour la formation de l'Aft, ce qui entraîne une surconcentration en ions calcium nécessaire pour ces réactions. Ceci peut aussi expliquer l'augmentation de la lixiviation à cette échéance, puisqu'une concentration supplémentaire en ions calcium est nécessaire pour interagir avec le surplus d'ions sulfate en surface.

Sur la ~~Figure 0-8~~ ~~Figure 0-8~~, nous traçons la quantité de calcium lixivié en solution en g/g<sub>pâte de ciment</sub> en fonction de la teneur en sulfate totale mesurée. La courbe montre que la valeur mesurée en surface d'environ 9 % (à partir d'un mois d'exposition et qui reste inchangée à deux mois) correspond à une valeur de saturation en ions sulfate. En effet, à cette valeur, seule la lixiviation des ions calcium augmente sans fixation supplémentaire de sulfate pour précipitation d'espèces sulfatées.

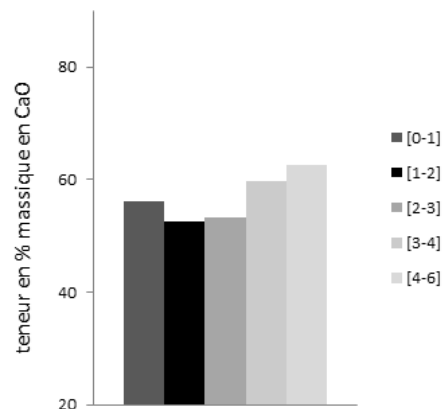


Figure 0-7: Teneur en oxyde de calcium selon la profondeur prélevée dans la zone « altérée », pour le cas de la pâte de ciment PCO-0,60-1an de cure saine + 2 mois SO<sub>4</sub>, mesurés par ICP.

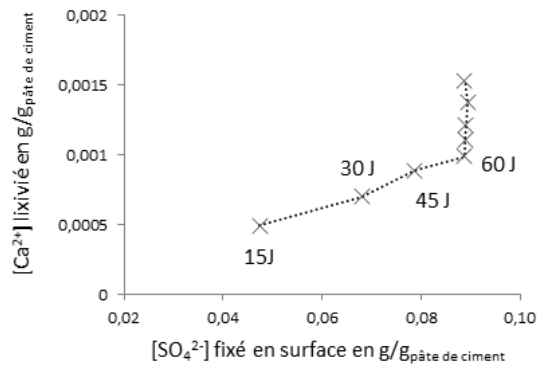


Figure 0-8 : Flux d'ions calcium lixivié dans la solution en fonction de la teneur en sulfate combinée en surface, mesurés par ICP, dans le cas de la pâte de ciment PCO-0,60-1an de cure saine + 2 mois SO<sub>4</sub>.

Dans les sections 3.1.1 et 3.1.2, l'aspect physique de l'attaque sulfatique est mis en évidence. Celui-ci peut être considéré comme l'origine de cette pathologie. En effet, l'initiation de l'ASE est pilotée par un phénomène de transport ionique, couplant une migration des ions sulfate vers la matrice cimentaire et une diffusion des ions calcium et hydroxyde vers la solution environnante. Ces phénomènes de transport sont initialement provoqués par des gradients de concentrations et dans notre cas par le pH inférieur au pH de l'équilibre de la solution interstitielle.

A ce stade, cet aspect physique de l'ASE laisse penser que ce phénomène se fait par zone dans le matériau. Une zone proche de la surface fragilisée par une perte de matière (lixiviation de la CH et décalcification des C-S-H, éventuellement), une zone où des nouveaux produits sulfatés se forment avec l'apport supplémentaire en ions sulfate et une zone saine derrière le front de l'attaque, correspondant au cœur de la pâte de ciment. Ces suggestions restent à confirmer par des analyses chimiques de la microstructure du matériau. C'est l'objectif des sections 3.3 et 3.4.

## 1.10 Observation visuelle et monitoring de la dégradation de la pâte de ciment

Dans le cas d'exposition étudié dans ce chapitre, après une cure saine d'un an, les pâtes de ciment à base de CEM I ont montré des dégradations rapides. Les pâtes de ciment PCO avec un  $E/C = 0,60$  correspondent à des bétons ordinaires (sans exigence importante sur la résistance mécanique). Le ratio  $E/C = 0,45$  utilisé pour les PCO-0,45 correspond plus à des ratios utilisés pour des bétons de structure avec une exigence de résistance mécanique importante.

Sur les [Figure 0-9](#) et [Figure 0-10](#), les images illustrent un suivi visuel mené sur les pâtes de ciment (PCO-0,60 et PCO-0,45). Des dégradations sont apparues dans les deux cas. La fissuration des cylindres apparaît en plusieurs étapes qui se développent rapidement. Le même processus se reproduit sur toutes les éprouvettes de même  $E/C$ . La fissuration apparaît de manière différente pour des  $E/C$  différents. Cette observation sera discutée plus loin.

### 1.10.1 Cas des pâtes de ciment PCO-0,60

La [Figure 0-9](#) illustre la dégradation observée pour ces pâtes de ciment à fort rapport  $E/C$  (PCO-0,60). Tout d'abord, tout au long de l'exposition à la solution de sulfate de sodium, la surface est devenue de couleur orange (rouille), suggérant la formation d'une couche fragile fine en surface. Cette zone est d'ailleurs observée dans des travaux sur l'effet de l'attaque acide sur la minéralogie des pâtes de ciment [192].

Ensuite, comme l'illustrent les photos, des fissures longitudinales et transversales sont apparues dès deux mois de contact avec la solution de sulfate de sodium. Des fines fissures longitudinales sont d'abord apparues (non illustrées) en périphérie du cylindre et rapidement ces fissures se sont développées pour former un ensemble de fissures partant toujours des bords de l'échantillon. Un léger faïençage se distingue d'abord en surface, puis des fissures prépondérantes se forment depuis le bord extérieur et se

propagent vers le centre des éprouvettes de pâte de ciment. Enfin, après uniquement 3 mois d'essai, la pâte de ciment a perdu toute cohésion et l'endommagement est total. La dégradation s'est faite en périphérie du cylindre de pâte de ciment alors que le cœur est resté intact. Les fissures transversales sont des fissures non profondes suggérant que des contraintes de traction importantes sont plutôt à l'origine de cette dégradation.

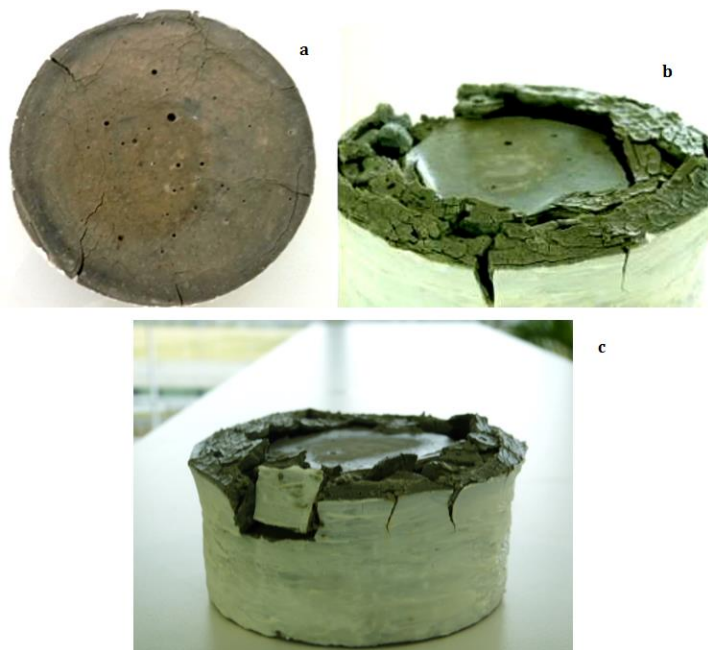


Figure 0-9 : Suivi visuel par photographie de l'évolution de la dégradation de la pâte de ciment PCO-0,60-1an de cure saine + 2 mois SO<sub>4</sub>, (b, c) PCO-0,60-1an de cure saine + 3 mois SO<sub>4</sub>

### 1.10.2 Cas des pâtes de ciment PCO-0,45

Le suivi visuel des pâtes de ciment PCO-0,45 est exposé sur la [Figure 0-10](#).

Dans ce cas, la même couleur orange/rouille est observée. Notons ici que ce changement de couleur en surface est aussi observé dans des études similaires [192, 193]. Cette couleur s'explique par l'incorporation de l'aluminium dans les C-S-H pour former des C-A-S-H, contribuant aussi à la formation d'un gel de silice dans la couche dégradée [192]. En effet, le milieu relativement acide entraîne la décalcification des C-S-H et conduit à une polycondensation qui augmente la longueur moyenne des chaînes de C-A-S-H

d'environ 3,6 à des valeurs aussi élevée que 22 tétraèdres. En plus de la présence des C-A-S-H à dominance tétraédrique, dans cette zone dégradée de transition, de l'hydroxyde d'aluminium faiblement cristallisé et un gel amorphe d'hydroxyde de fer sont détectés. Ce qui suggère à ce stade que les phases aluminates ferriques ( $C_4AF$ ) ne sont pas insensibles à ce type de milieu acide et riche en sulfate et peuvent donc interagir avec les ions sulfate apportés par la solution extérieure.

Une dégradation est aussi observée dans le cas des PCO-0,45, mais elle est différée dans le temps. En effet, le début de la pathologie est observé avec l'apparition d'une fissure et un gonflement au bord de l'échantillon, à partir de 3 mois d'essai (*Figure 0-10*~~*Figure 0-10.b*~~). Ensuite, la fissuration est suivie d'un écaillage entraînant une perte de matière importante et rapide. Après 8 mois d'exposition, la pâte de ciment est totalement endommagée. La photo de la *Figure 0-10*~~*Figure 0-10.c*~~ illustre cette perte de matière. La profondeur de la couche endommagée est approximativement estimée à 1,50 cm.

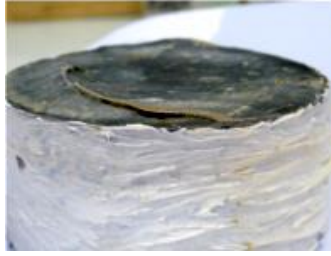
Mis en forme : Police :10 pt, Italique

Mis en forme : Police :10 pt, Italique

Ainsi, la dégradation est plus rapide dans le cas des pâtes de ciment à fort E/C. Ce résultat est logique compte tenu de la résistance mécanique plus faible pour les PCO. Ce qui est plus marquant dans ces observations est le comportement mécanique différent des deux pâtes de ciment. Dans le cas des PCO-0,60, la dégradation est engendrée par l'apparition de fissures longitudinales (fissures parallèles au front de l'attaque) et ensuite transversales partant du bord vers le cœur du cylindre. Le cœur est resté intact, séparant le matériau en deux zones distinctes. Dans le cas des PCO-0,45, la dégradation est entraînée par un écaillage, un gonflement (détecté visuellement) et une perte de matière sur toute la surface, suivi d'un endommagement brutal. Cette différence suggère que la réponse mécanique du matériau se produit différemment en fonction de la porosité du matériau. Le comportement est éventuellement lié au processus de l'interaction de la microstructure avec les ions sulfate. Le champ de contrainte dépend des efforts mis en jeu. Ici la pression exercée par des matériaux néoformés serait différente, selon où se forme (gamme de porosité) le cristal exerçant cette pression.



*a*



*b*



*c*



*d*

*Figure 0-10 : Suivi visuel par photographie de l'évolution de la dégradation de la pâte de ciment, (a) pâte de ciment PCO-0,45-1an de cure saine + 2 mois SO<sub>4</sub>, (b) PCO-0,45-1an de cure saine + 6 mois SO<sub>4</sub>, (c et d) PCO-0,45-1an de cure saine + 8 mois SO<sub>4</sub>*

Les observations visuelles décrites ci-dessus montrent qu'au moins trois zones peuvent être distinguées en fonction de l'altération du matériau :

Zone 1 : proche de la surface, couche mince avec une couleur rouille, surface écaillée, zone mécaniquement fragilisée.

Zone 2 : zone fissurée avec un état de fissuration parallèle au front d'attaque, en bordure du cylindre. Les fissures semblent dissocier le cylindre en deux parties à cet endroit.

Zone 3 : cœur du matériau « sain », non décalcifié.

### 1.10.3 Les différentes théories possibles pour expliquer les dégradations

Différentes théories sur les mécanismes de dégradation des matériaux cimentaires par l'ASE existent. Les deux principales théories sont :

- ✓ Les volumes molaires des éventuels précipités (gypse et ettringite) se formant dans une pâte durcie sont environ deux fois plus importants que les volumes molaires des phases initiales (portlandite et AFm). Cette théorie, simpliste, implique qu'un matériau avec une porosité faible devrait se dégrader plus rapidement (moins d'espace disponible pour contenir le volume supplémentaire d'hydrates). Or une comparaison des dégradations observées sur les deux cas de pâte de ciment de notre étude élimine cette hypothèse.
- ✓ La deuxième théorie est basée sur le principe de pression de cristallisation. Selon cette théorie, deux conditions sont nécessaires pour induire des mécanismes d'expansion au sein du matériau durci. La première est que le cristal se développe à partir d'une solution sursaturée entraînant une énergie suffisante pour induire l'expansion. La deuxième condition obéissant à la mécanique des milieux poreux est que le cristal se développe dans un espace confiné (taille de pore suffisamment petite), et qu'il exerce une force expansive dans une gamme de taille de pore assez fine pour induire des contraintes supérieures aux contraintes de rupture par le matériau. Cette théorie peut se résumer en ces deux équations ci-dessous :

$$P_x = \frac{RT}{V_m} \ln(S) \quad (3.11)$$

avec :

$P_x$  la pression exercée par la croissance d'un cristal dans une solution sursaturée



$R$  la constante des gaz parfaits

$T$  la température

$V_m$  le volume molaire (estimé à 707 cm<sup>3</sup>/mol, pour l'Aft par exemple)

$S$  la sursaturation égale à  $Q/K$ , où  $Q$  est le produit d'activité ionique et  $K$  est la constante d'équilibre

L'équation (3.11) montre que la différence en volume molaire entre produit et réactif n'est pas le moteur de la pression de gonflement. La force motrice est la saturation chimique [194,195].

Selon la mécanique des milieux poreux, pour fissurer un matériau de porosité  $\phi$ , il faut que:

$$R_t \leq \sigma = P_x \left( \frac{\phi}{1-\phi} \right) \quad (3.12)$$

avec :

$R_t$  la résistance à la traction du matériau

$\sigma$  la contrainte de traction circonférentielle à la surface d'un pore, exercé par un cristal isolé sur cette surface (Cf. [Figure 0-11](#) ~~Figure 0-11~~).

Mis en forme : Police :10 pt

$\phi$  la porosité du matériau

$\sigma = P_x \left( \frac{\phi}{1-\phi} \right)$  est vrai en prenant l'hypothèse que le cristal se développe dans un pore sphérique [196,197, 198]

Dans notre cas et pour les porosités mesurées :

$$R_t \leq 0,8 P_x \text{ pour les PCO-0,60}$$

$$R_t \leq 0,6 P_x \text{ pour les PCO-0,45}$$

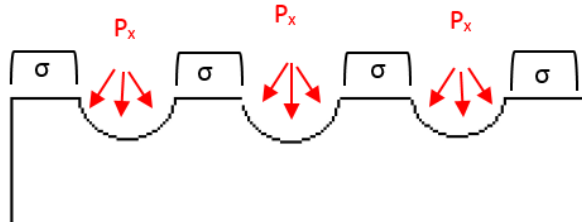


Figure 0-11 : schéma des hypothèses de la théorie considérée dans l'équation 9

Par conséquent, la teneur en ettringite ou en gypse précipitée suite à l'apport permanent en ion sulfate n'est pas la seule cause de la dégradation observée sur les pâtes de ciment. Celle-ci semble être liée à la gamme de pore et à l'énergie libérée par le développement du minéral précipité pour expliquer les fissures observées.

Pour l'étude de la composition chimique du matériau sain et du matériau contaminé (section 3 et 4) par la solution de sulfate de sodium, nous avons fait le choix de continuer l'étude uniquement sur les pâtes de ciment PCO-0,60 ( $E/C = 0,60$ ). Ce choix est fait pour des questions de faisabilité expérimentale. L'objectif est donc de comprendre le phénomène qui pilote la dégradation précoce observée.

#### 1.10.4 Caractérisation générale du matériau sain

Dans le cas des pâtes de ciment matures, la cure saine est une cure dans l'eau du réseau non renouvelée durant 1an. Il est ainsi nécessaire de caractériser la microstructure du matériau avant son exposition à la solution de sulfate de sodium. Pour cerner l'effet de la cure longue sur le matériau de référence, nous avons eu recours aux analyses thermogravimétriques pour quantifier l'éventuelle lixiviation en surface, à la RMN du  $^{29}\text{Si}$  pour déterminer le degré d'hydratation et la structure des chaînes C-S-H. Des essais de DRX et de RMN de  $^{27}\text{Al}$  sont aussi réalisés pour un suivi plus complet de la composition chimique du matériau.

D'autre part, les essais de diffraction aux rayons X (DRX) ont été réalisés sur des pâtes de ciment PCO-0,60 après 1 mois et 1 an de cure saine, pour des profondeurs différentes à partir de la surface de l'échantillon. Les résultats sont illustrés dans la [Figure 0-12](#).

Les courbes d'analyse thermique obtenues pour le cas des cures « saines » dans l'eau sont tracées, sur les [Figure 0-13](#) et [Figure 0-14](#) respectivement pour l'échéance de 1 mois et 1 an. Dans un ordre croissant d'augmentation de la température, les pertes d'eau sont caractéristiques des pertes d'eau relatives aux C-S-H+Aft, AFm, CH et CC. L'interprétation des courbes ATG/ATD est décrite dans l'annexe A.

La phase cristallisée principale est la portlandite (raie à 4,93 Å) bien visible sur le diffractogramme, dont les pics deviennent plus intenses avec la profondeur. La teneur en CH est ensuite quantifiée par ATG/DTG ([Figure 0-13](#), [Figure 0-14](#) et [Figure 0-15](#)). Des traces d'ettringite sont aussi détectées (raie à 9,73 Å), avec une présence supplémentaire de pics d'Aft dans le cas des pâtes de ciment PCO, après 1 an de cure saine. Une raie à 7,60 Å est présente sur le diffractogramme mais la comparaison des cartes ASTM montre que la phase responsable est le mono-carboaluminate de calcium hydraté et non pas le gypse. Une raie à 3,03 Å, correspond à la présence de traces de calcite, pour toutes les profondeurs analysées, issues d'une faible carbonatation des échantillons malgré les précautions prises pour l'éviter. La teneur en calcite est évaluée par ATG/DTG ([Figure 0-13](#) et [Figure 0-14](#)). Enfin, une raie mal définie est apparue à 10,65 Å, pour toutes les poudres testées, signalant la présence de C-S-H du type jennite.

Les analyses par DRX nous permettent de caractériser la composition cristalline globale du matériau pour détecter la présence des différentes phases. Ainsi, cette caractérisation simplifie l'interprétation et l'analyse des résultats obtenus par les autres méthodes, à savoir l'ATG/DTG, la RMN du  $^{29}\text{Si}$  et la RMN de  $^{27}\text{Al}$ .

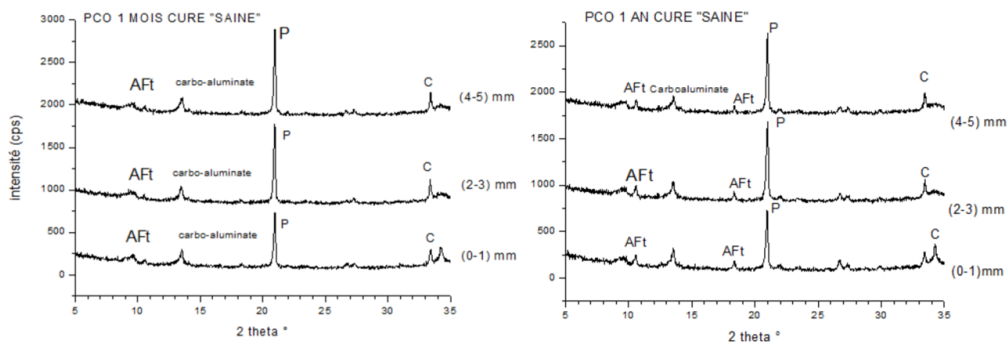


Figure 0-12: Diffractogrammes de DRX des pâtes de ciment CEM I (PCO-0,60) après 1 mois de cure saine (en haut) et après 1 an de cure saine (en bas), pour différentes profondeurs à partir de la surface. P : Portlandite, AFt : ettringite, C : calcite, carbo-aluminate de calcium hydratée.

Les courbes d'analyse thermique obtenues pour le cas des cures « saines » dans l'eau sont tracées, sur les [Figure 0-13](#) et [Figure 0-14](#) respectivement pour l'échéance de 1 mois et 1 an. Dans un ordre croissant d'augmentation de la température, les pertes d'eau sont caractéristiques des pertes d'eau relatives aux C-S-H+AFt, AFm, CH et C. L'interprétation des courbes ATG/ATD est décrite dans le recueil des méthodes 58 du LCPC [199].

Nous nous intéressons en premier temps, à la décomposition de la portlandite (maximum des pics endothermique d'ATD respectifs, à 530,8 °C et à 527,7°C) pour la cure saine (après 1 mois et après 1 an). Les courbes d'ATG montrent une légère différence dans les pertes thermiques entre les deux échéances de référence de 0,76 %, correspondant à 3,13 % de CH (4,113 x 0,76 %), en pourcentage massique. Ainsi, une dissolution de la portlandite se produit entre 1 mois et 1 an de cure saine. Mais, cette dissolution est négligeable et s'explique par la durée longue de la cure. A contrario, dans le cas de la perte d'eau relative à celle des C-S-H et de l'AFt (maximum des pics endothermiques d'ATD respectifs, à 144,7 °C et à 140,7 °C), une différence plus importante est mesurée entre les deux échéances de cure. En effet, une augmentation de 8 % dans cette perte d'eau est mesurée après 1 an de cure ([Figure 0-13](#) et [Figure 0-14](#)). Cette augmentation suggère à la fois une éventuelle

décalcification des C-S-H et une augmentation de la teneur en AFt en surface. Il est difficile de cerner la dominance de l'un ou de l'autre mécanisme, en s'appuyant uniquement sur l'analyse thermique. A contrario, les pertes massiques relatives à l'eau absorbée par les phases AFm (maximums des pics endothermiques d'ATD, respectivement de 199,1°C et de 198,7°C) semblent enregistrer une légère différence de 0,17 %, ce qui pourrait suggérer que la forte augmentation dans la perte d'eau correspondant aux (C-S-H + AFt) est plutôt pilotée par une décalcification des C-S-H. Finalement, une stabilité de masse est mesurée dans le cas des pertes d'eau liées à la calcite (pics endothermiques respectifs de 807,8°C et de 814,5°C). En effet, cette perte est de 2,61 % et de 2,64 % entre 1 mois et 1 an de cure dans l'eau. La teneur en calcite en surface de l'échantillon est donc estimée à environ 6 % en pourcentage massique pour le matériau de référence.

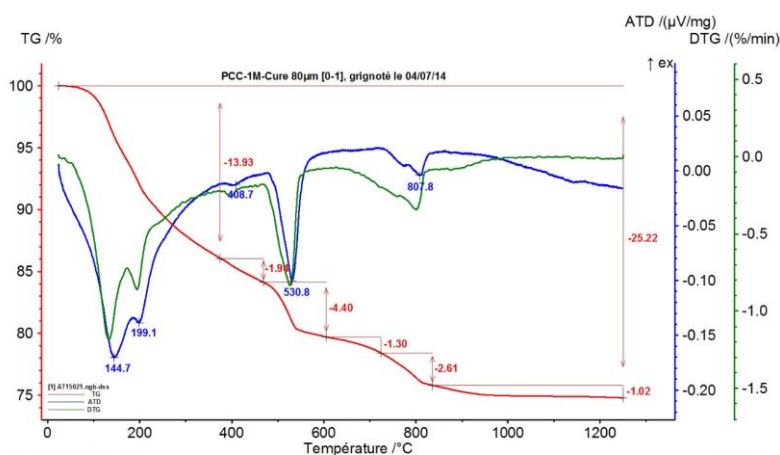


Figure 0-13 : Courbes ATG et ATD correspondant à l'analyse de la poudre récupérée sur la première zone à partir de la surface [0-1] de la pâte de ciment PCO-0,60, après 1 mois de temps de cure saine dans l'eau.

Jusqu'à ici, nous avons décrit des résultats des analyses thermiques concernant la première profondeur à partir de la surface, en mettant en évidence la décomposition de la portlandite et éventuellement des C-S-H. Cette analyse confirme le phénomène de lixiviation des ions calcium. Par ailleurs, le suivi par ATG/ATD est aussi réalisé sur des profondeurs différentes à partir de la surface, pour tracer un profil de teneur en CH. Certains résultats bruts d'ATG/ATD sont exposés dans l'annexe A pour alléger le manuscrit.

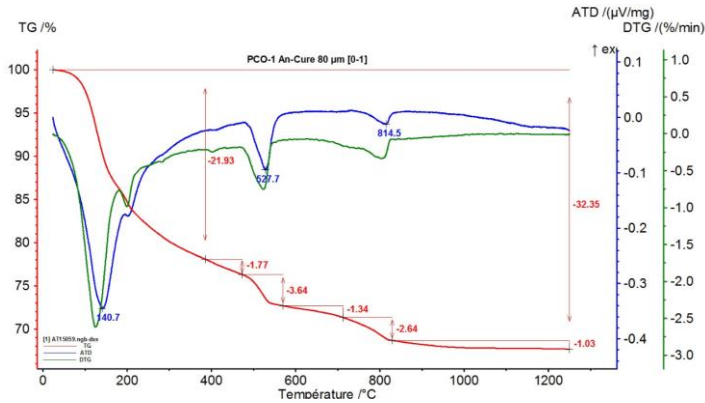


Figure 0-14 : Courbes ATG et ATD correspondants à l'analyse de la poudre récupérée sur la première zone à partir de la surface [0-1] de la pâte de ciment PCO-0,60, après 1 an de temps de cure saine dans l'eau.

Le choix des profondeurs est fait à partir du front de sulfate obtenu par ICP (Cf. section 1.1), dans le but de comparer par la suite (Cf. section 4.3.1) le profil du matériau « sain » aux profils de portlandite du matériau contaminé par la solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Sur la ~~Figure 0-15~~ [Figure 0-15](#), la teneur en pourcentage massique en portlandite, déduite à partir des essais ATG/ATD, est tracée en fonction de la profondeur (mm) pour les deux cas de cure saine.

Les courbes mettent en évidence la dissolution de la CH dans les deux cas de cure. Cette dissolution est évidemment plus importante sur les 4 premiers mm dans le cas d'un an de cure dans l'eau, étant donnée la continuité de lixiviation dans le temps.

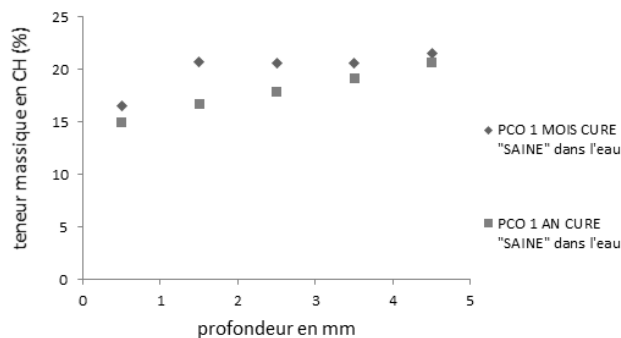


Figure 0-15 : profils de teneurs en CH pour les pâtes de ciment PCO-0,60, après 1 mois et 1 an de cure saine dans l'eau, résultats acquis à partir des analyses thermiques ATG/ATD

### 1.10.5 Analyse quantitative par RMN du $^{29}\text{Si}$ du degré d'hydratation et de la structure des C-S-H

Les C-S-H peuvent former des liaisons électrostatiques à leur surface avec des ions comme les chlorures. Or, le pH faible et la contamination par les sulfates pourraient affecter les C-S-H en modifiant les ratios C/S par changement des longueurs de chaîne [200]. Il est donc nécessaire de quantifier les C-S-H, afin d'observer l'évolution du réseau avant et après contamination par la solution environnante agressive.

Les résultats d'ATG/ATD/DTG exposés ci-dessus, nous renseignent qualitativement sur cette évolution. Cependant, il est nécessaire de connaître préalablement les quantités d'ettringite pour une synthèse quantitative. C'est pour cette raison que la RMN du  $^{29}\text{Si}$  est particulièrement adaptée dans ce cas pour caractériser et quantifier le réseau de C-S-H [201]. En effet, cette technique permet de déterminer la longueur moyenne de chaîne dans les C-S-H, leur quantité et le taux d'hydratation des phases anhydres. Le taux d'hydratation est utile lorsque l'on observe les matériaux à différents temps de cure à l'eau ou à différents temps de cure dans la solution agressive. De plus, la proportion d'aluminium incorporée dans le réseau de C-S-H est aussi détectée par la RMN de l' $^{27}\text{Al}$  [202].

Ensuite, par combinaison de ces techniques, il sera possible de calculer le pourcentage massique des C-S-H dans les échantillons de pâte de ciment. Ce calcul est détaillé dans l'annexe B.

En guise de rappel, le « taux d'hydratation des phases anhydres » mentionné dans cette partie concerne uniquement l'avancement de la formation des C-S-H (représenté par les  $Q^1$  et  $Q^2$  en RMN du  $^{29}\text{Si}$ ) issus des phases anhydres (représenté par les  $Q^0$ ).

Les résultats de RMN du  $^{29}\text{Si}$ , présentés dans la [Figure 0-16](#) et le

Mis en forme : Normal

concernent uniquement la première profondeur de l'échantillon (0-1 mm), broyée à partir de la surface. L'évolution de la structure des C-S-H ( $Q^1+Q^2$ ) obtenue par la RMN du  $^{29}\text{Si}$  des pâtes de ciment dès 24 h de prise, après 3 mois et après 1 an de cure saine est présentée par les différents spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  sur la ~~Figure 0-16~~~~Figure 0-16~~. D'après ces spectres, l'hydratation de la pâte de ciment est quasi-complète après 1 an de cure dans l'eau (à 3 mois un pic relatif aux anhydres  $Q^0$  n'est plus présent). La structure des C-S-H montre une augmentation du pic des chaînes  $Q^2$  (les longues chaînes) due à une condensation de ces hydrates après cure saine. Ce résultat confirme une décalcification (lixiviation) des C-S-H par une longue cure dans l'eau, ce qui est en adéquation avec les résultats d'ATG/ATD observés précédemment. Cette augmentation des longues chaînes se traduit au niveau de l'équilibre chimique par une diminution du rapport C/S dans la stoechiométrie des C-S-H [200].

Mis en forme : Police :10 pt, Italique,  
Couleur de police : Noir

Les résultats de décomposition des spectres et le calcul des taux d'hydratation et des longueurs moyennes de chaînes de C-S-H sont exposés dans le

Mis en forme : Police :10 pt, Italique,  
Couleur de police : Noir

. L'évolution du taux d'hydratation des phases anhydres ( $1 - Q^0$ ) est présentée sur la ~~Figure 0-17~~~~Figure 0-17~~. Les résultats de calcul montrent bien une augmentation dans la longueur moyenne de chaîne (LMC) des C-S-H. Cette valeur est de 2,83 après 3 mois de cure saine, contre 3,23 après 1 an. Dès 24h d'hydratation endogène (sans cure), environ 50 % de l'hydratation est atteint. Cette hydratation est à presque 95 % après 1 an de cure saine.



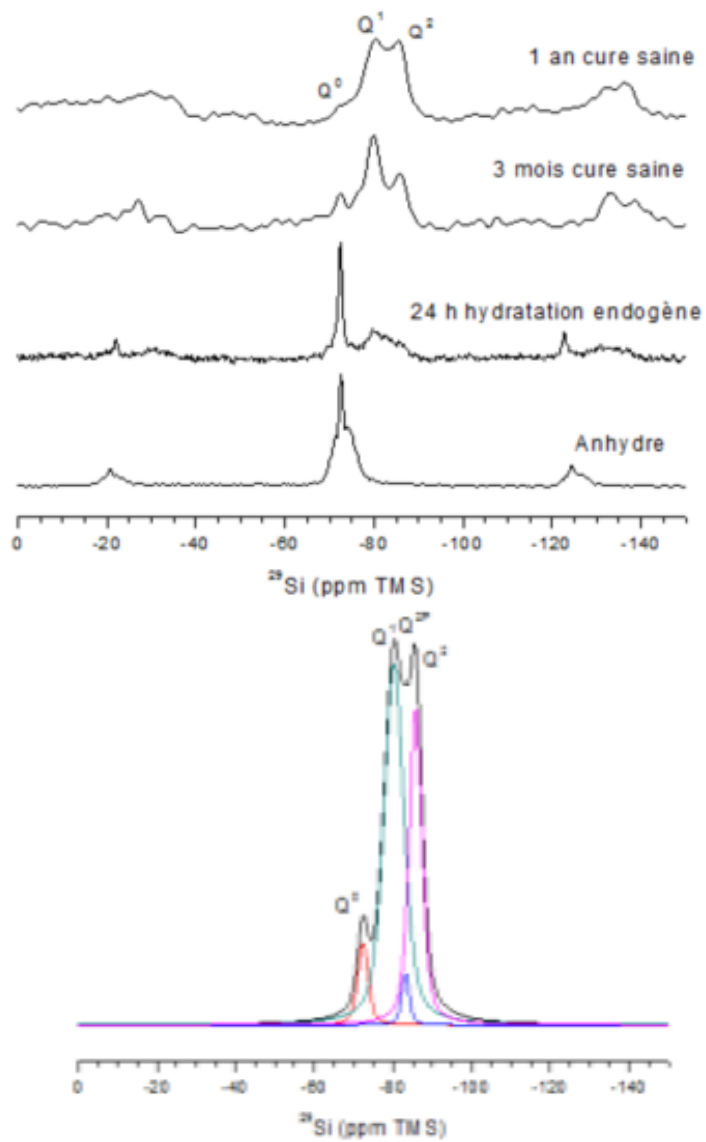


Figure 0-16 : En haut, spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  de la pâte de ciment PCO-0,60 sur la première profondeur des échantillons (0-1mm), partant du ciment anhydre avec un suivi à l'âge de 24 h (sans cure) et après 3 mois et 1 an de cure saine, en bas un exemple de décomposition des spectres pour quantification de la distribution de phases

Espèce	Position (ppm)	%	C-S-H (%)	
			Q <sup>1</sup> +Q <sup>2</sup>	longueur moyenne de chaîne 2+2(Q <sup>2</sup> /Q <sup>1</sup> )
<b>PCO-0,60 24 h sans cure saine</b>				
Q <sup>0(H)</sup>	-72,13	26,5	52,7	3,7
Q <sup>0</sup>	-72,46	20,81		
Q <sup>1</sup>	-80,11	28,4		
Q <sup>2</sup>	-86	13,7		
Q <sup>2p</sup>	-82,7	10,59		
<b>PCO-0,60 3 mois cure saine</b>				
Q <sup>0(H)</sup>	/	/	92,6	2,8
Q <sup>0</sup>	-72,46	7,39		
Q <sup>1</sup>	-80,77	65,39		
Q <sup>2</sup>	-86,8	27,22		
Q <sup>2p</sup>	-84,33	0		
<b>PCO-0,60 1 an cure saine</b>				
Q <sup>0(H)</sup>	-72,13	—	95,0	3,2
Q <sup>0</sup>	-72,46	5,03		
Q <sup>1</sup>	-80,11	57,35		
Q <sup>2</sup>	-85,78	33,56		
Q <sup>2p</sup>	-82,7	2,55		

Tableau 0-2 : résultats des décompositions de spectre RMN du <sup>29</sup>Si, avec un calcul du taux d'hydratation et des longueurs moyennes de chaînes de C-S-H.

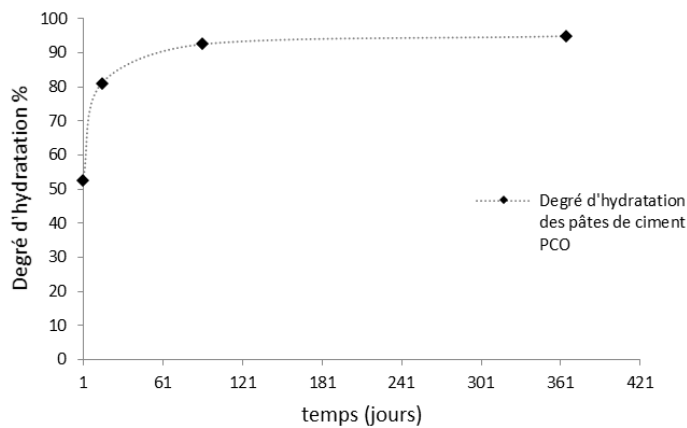


Figure 0-17: Evolution du degré d'hydratation relatif au C3S et C2S (% Q1+Q2) des pâtes de ciment PCO-0,60 à différents temps de cure saine, résultats acquis à partir de la RMN du <sup>29</sup>Si

### 1.10.6 Distribution des espèces aluminium dans la pâte de ciment saine quantifiée par RMN de $^{27}\text{Al}$ :

Les résultats de DRX et d'ATG/DTG exposés précédemment, apportent des informations sur la présence des phases aluminates. Mais, ces techniques ne permettent pas de quantifier la distribution de ces phases. C'est pour cette raison que nous avons eu recours à la RMN de  $^{27}\text{Al}$ .

L'évolution des proportions des phases aluminates est décrite sur les ~~Figure 0-18~~[Figure 0-18](#) et ~~Figure 0-19~~[Figure 0-19](#). D'une manière générale, nous observons que l'hydratation du CEM I donne une majorité de phases AFm. Le taux d'Aft diminue avec le temps de cure en faveur de la formation d'AFm et par conséquent le ratio Aft/AFm diminue dans le temps. L'aluminium substitué au silicium dans les C-S-H (Al (IV)) et l'aluminium substitué au calcium dans les C-S-H sont rééquilibrés au cours du temps de cure à l'eau avec une légère augmentation après 1 an de cure. Cette augmentation suggère une modification dans la structure et l'équilibre chimique des C-S-H. Ce qui est en cohérence avec les observations des résultats de RMN du  $^{29}\text{Si}$ . En effet, la décalcification des C-S-H engendre une augmentation du taux de calcium en solution. Par conséquent, le rapport C/S et le ratio C/Al sont modifiés ainsi que la structure des C-S-H.

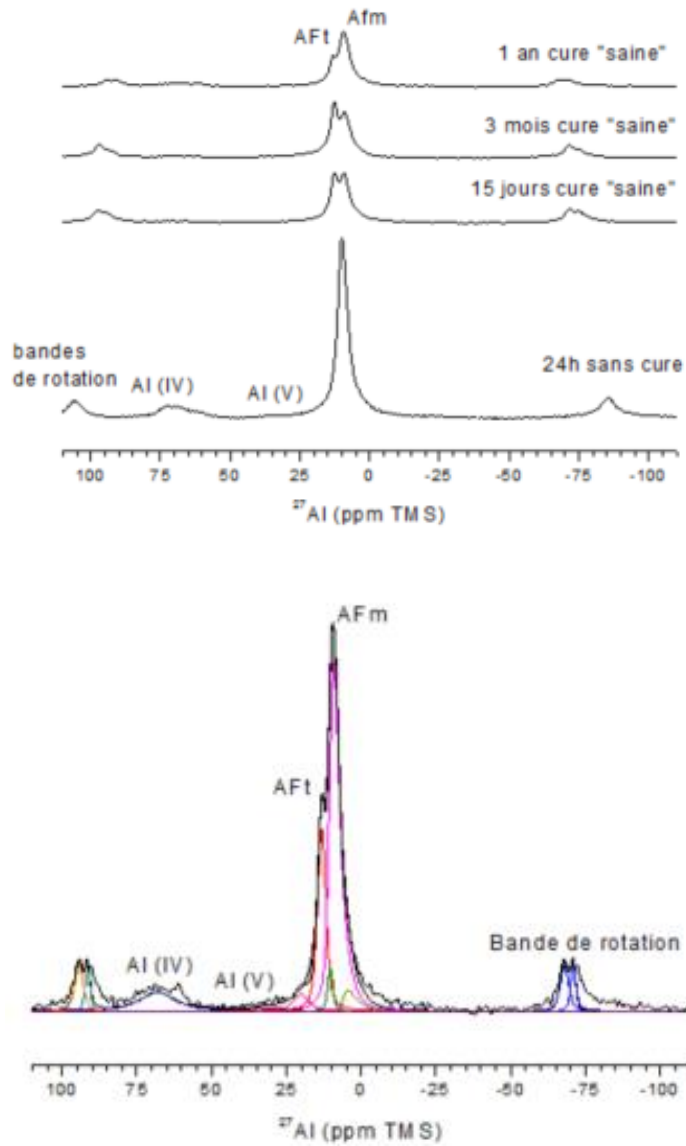


Figure 0-18 : En haut, spectres de RMN du  $^{27}\text{Al}$  de la pâte de ciment PCO-0,60 sur la première profondeur des échantillons (0-1mm), avec un suivi à l'âge de 24 h (sans cure) et après 15 jours, 3 mois et 1 an de cure saine. En bas, un exemple de décomposition des spectres pour la quantification de distribution de phases aluminium

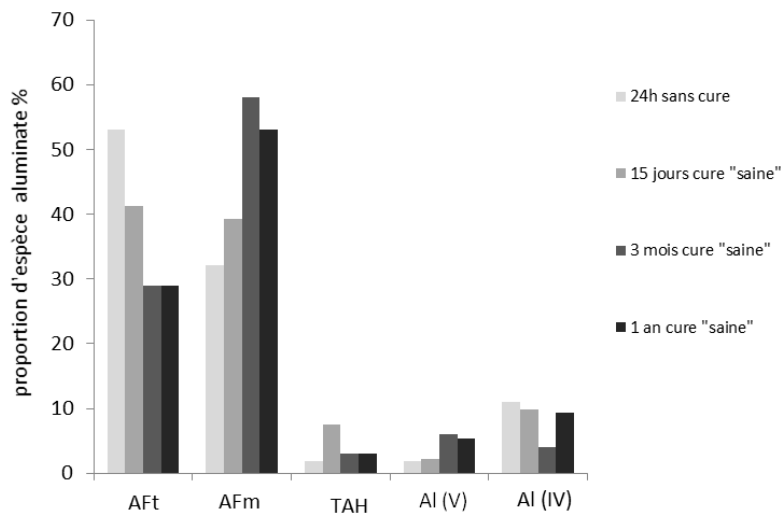


Figure 0-19 : Distribution des espèces aluminium acquise par décomposition des spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  sur les pâtes de ciment PCO-0,60 à différentes échéances de cure saine et sur la première profondeur de l'échantillon [0 mm-1 mm]

### 1.10.7 Synthèse des différentes proportions d'hydrates et anhydre dans la pâte de ciment saine avant ASE

La synthèse de ces résultats et la combinaison des différentes techniques permettent d'obtenir les différents pourcentages massiques des principales phases détectées dans le matériau (Cf. Annexe B pour les détails de calcul). L'assemblage de ces phases est présenté sur la [Figure 0-20](#). Sur cette figure, nous désignons par anhydre les anhydres des silicates ( $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ). Par autres, on désigne les autres hydrates d'aluminium (carbo-aluminates...) et les anhydres d'aluminium résiduels ( $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ). La calcite détectée peut traduire une éventuelle carbonatation parasite du matériau et aussi la présence de filler initialement dans le ciment.

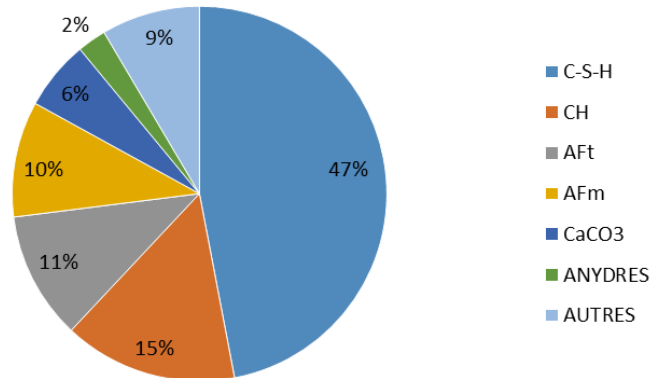


Figure 0-20 : Proportions massiques de phases solides constituant des pâtes de ciment après 1 an de cure saine

Grâce aux calculs des différentes phases, le ratio C/S est estimé à 1,56 et le ratio H/S est estimé à 4,75, au niveau de la première profondeur (Cf. Annexe B).

La composition des phases solides des pâtes de ciment PCO-0,60 de référence est déterminée. Ainsi, il est possible de détecter les éventuels changements après exposition à la solution de sulfate de sodium, par les mêmes méthodes d'analyses.

## 1.11 Aspect chimique de l'ASE : évolution de la composition de la microstructure par différentes analyses chimiques

### 1.11.1 Mise en évidence de la fixation chimique des ions sulfate en interaction avec les hydrates de la pâte de ciment

Dans le but de suivre l'évolution des phases aluminates après 2 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium, nous avons couplé des analyses de DRX avec des analyses de RMN d'<sup>27</sup>Al. Les résultats sont exposés dans la [Figure 0-21](#).

Mis en forme : Police :10 pt, Italique, Couleur de police : Noir

La diffraction des rayons X sur la pâte de ciment contaminée après 2 mois montre un changement clair sur la composition minéralogique de la matrice. En comparaison avec le matériau « sain », nous observons une augmentation dans les intensités des pics de l'AFt. L'ettringite est ainsi la phase cristallisée principale. A contrario, les pics correspondants à la portlandite voient leur intensité fortement diminuée. Ainsi, la portlandite n'est plus la principale phase cristallisée du matériau. Ceci suggère sa dissolution en favorisant la formation d'AFt. De plus, un pic correspondant cette fois au gypse (et non au mono-carboaluminate selon le suivi des raies) est apparu, suggérant cette fois la coexistence du gypse et de l'ettringite dans la première zone du matériau à partir de la surface exposée. Pour comprendre le mécanisme de précipitation de l'AFt, le spectre RMN d' $^{27}\text{Al}$  pour la même zone étudiée montre que la disparition du pic d'AFm en faveur du pic d'AFt qui devient le pic principal. Ce fait suggère que l'ettringite est formée après dissolution de l'AFm étant donnée la disponibilité en calcium et en sulfate avec des concentrations adéquates dans la solution, favorisant un domaine de stabilité d'AFt plus que les AFm. De plus, la décomposition du spectre RMN de l' $^{27}\text{Al}$  permet de déterminer la distribution des espèces aluminium dans le matériau. Nous avons tracé sur la [Figure 0-22](#) le suivi de ces espèces d'AFm et d'AFt.

Mis en forme : Police : 10 pt, Italique, Couleur de police : Noir

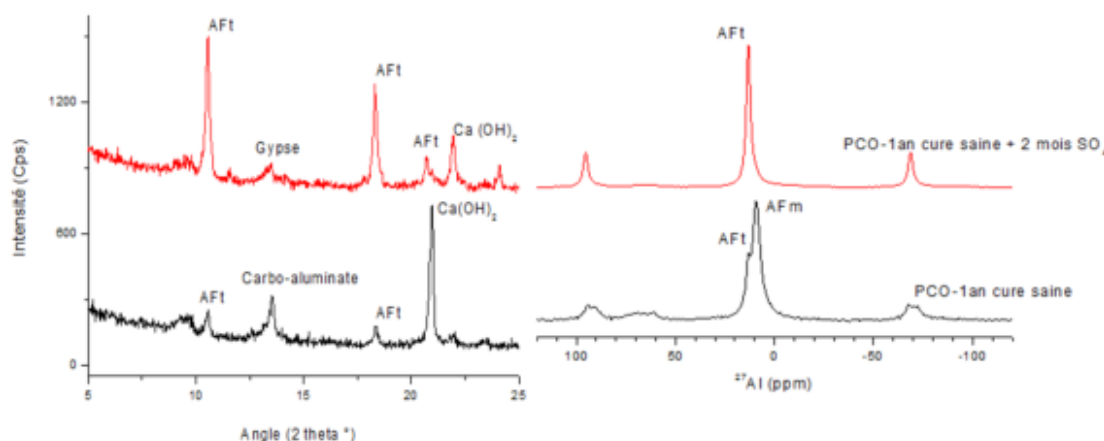


Figure 0-21 : à gauche, DRX sur pâte de ciment de référence (en noir) et le cas d'expositions durant 2 mois à la solution de sulfate de sodium après 1 an de cure. A droite, spectres de RMN du  $^{27}\text{Al}$  sur les mêmes échantillons

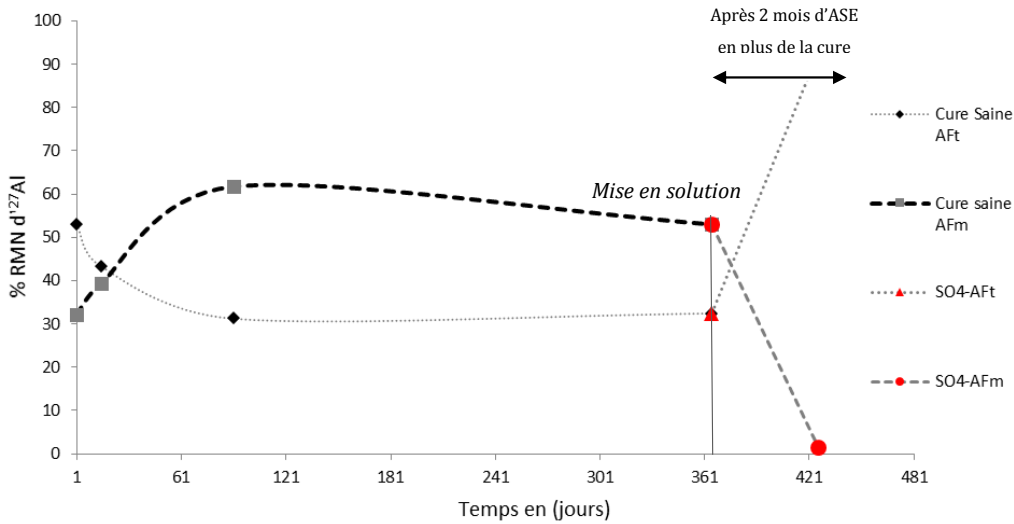


Figure 0-22 : évolution par RMN de  $^{27}\text{Al}$  des phases AFm et AFt dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60, après 1 an de cure saine et deux mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium

Selon la décomposition des spectres de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , il ne reste plus que des traces des espèces AFm. Il en est de même pour les aluminiums (IV) et (V). L'AFt est donc l'espèce d'aluminate dominante. Le pourcentage de distribution des espèces aluminium est donné dans le

Mis en forme : Police :10 pt, Gras, Italique, Couleur de police : Noir

**Tableau 0-3**

**Tableau 0-3.**



Espèce	Position (ppm)	%
<b>PCO-0,60 1 an cure saine</b>		
Aft	13,20	28,7
Afm	10,41	53,1
TAH	6,73	3,4
penta	35	5,4
Tetra 1	83,22	0
Tetra 2	66,62	9,4
<b>PCO-0,60 1 an cure saine + 2 mois SO<sub>4</sub></b>		
Aft	13,20	92,7
Afm	10,41	1,4
TAH	6,73	1,7
penta	35	0,3
Tetra 1	83,22	0
Tetra 2	66,62	3,9

Tableau 0-3 : distribution des différentes espèces d'aluminium, selon la cure, pour les pâtes de ciment PCO-0,60, à la première profondeur depuis la surface exposée (0-1 mm).

La coexistence du gypse et de d'ettringite a été aussi détectée par des observations au MEB, couplé à EDX, comme exposée dans la **Figure 0-23**

**Mis en forme** : Police :10 pt, Gras, Italique, Couleur de police : Noir

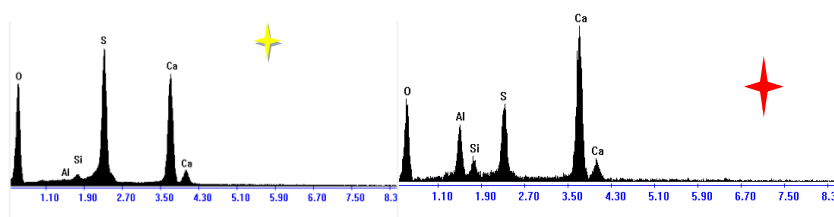
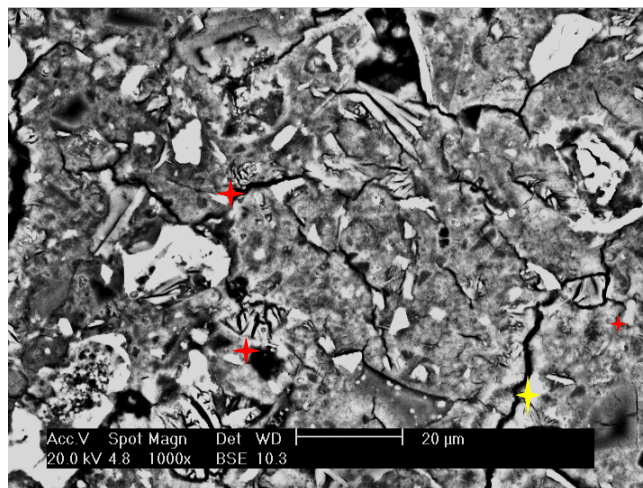
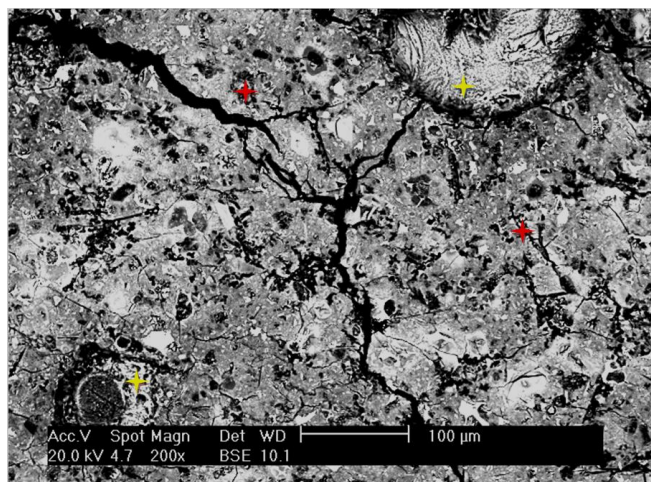


Figure 0-23 : Images MEB sur pâte de ciment PCO-0,60, après 2 mois d'exposition au sulfate de sodium (étoile jaune : gypse ; étoile rouge : ettringite)

### 1.11.2 Mise en évidence de la lixiviation de la CH

Comme discuté dans la section 1.2, la lixiviation des ions calcium de la pâte de ciment vers la solution environnante, pilotée par un gradient de concentration en calcium et par le pH faible de la solution environnante par rapport au pH d'équilibre de la portlandite, est un processus important dans l'étude de l'ASE. En effet, cette lixiviation contribue aux changements des équilibres thermodynamiques locaux de la matrice cimentaire. Ces changements de phases solides sont d'ailleurs constatés d'après les analyses DRX de la section 4.1. De plus, les analyses d'ATG/DTG nous permettent un suivi quantitatif des teneurs en CH et la RMN du  $^{29}\text{Si}$  permet quant à elle de quantifier l'évolution des chaînes de C-S-H.

Sur la ~~Figure 0-24~~~~Figure 0-24~~, les courbes de l'analyse thermique différentielle ATD illustrent un suivi des pics endothermiques selon les échéances de cure (saine ou cure dans la solution de sulfate). Ces courbes sont tracées en fonction de la température de chauffe, pour la première profondeur d'exposition, à partir de la surface d'exposition ([0-1 mm]), dans le but de comparer l'évolution du matériau « sain » vers le matériau altéré. Il est clair que près de la surface, la portlandite est quasi inexistante après 2 mois de contamination au sulfate de sodium. Par ailleurs, le pic endothermique correspondant à l'eau absorbé des C-S-H et de l'AFt augmente, suggérant la décalcification des C-S-H et aussi l'augmentation de la teneur d'AFt. Pour cette dernière, son augmentation a déjà été mise en évidence dans la section 4.1. De plus, la courbe ATD présente un épaulement vers 199,8 °C révélant la présence d'AFm dans le cas de la cure saine. Cet épaulement disparaît après 2 mois de contact avec la solution de sulfate de sodium, ce qui confirme les analyses de DRX et de RMN de l' $^{27}\text{Al}$ . Cette constatation affirme également que le mécanisme de formation de l'AFt est fait en partie à partir de l'AFm.

Mis en forme : Police :10 pt, Italique,  
Couleur de police : Noir

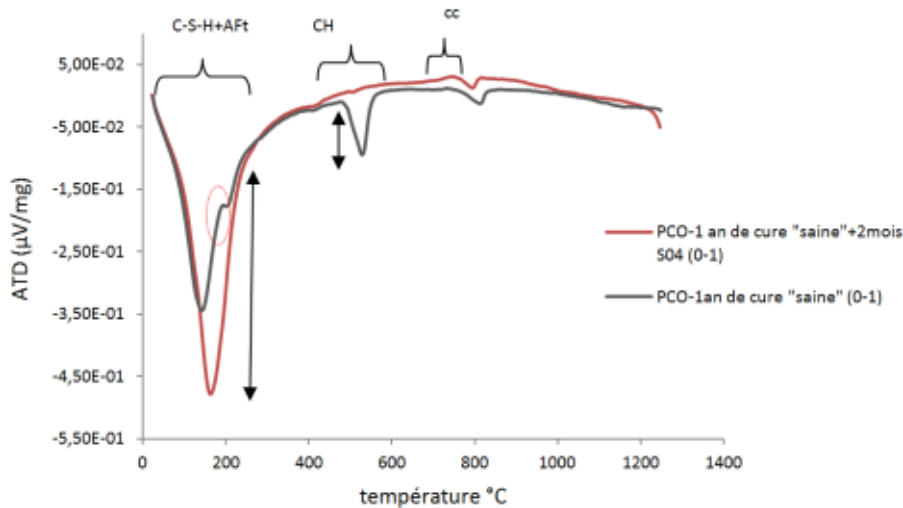


Figure 0-24 : courbes d'analyse ATD sur les échantillons de pâtes de ciment PCO-0,60 après 1 an de cure saine et 1 an de cure + 2 mois de contact avec la solution de sulfate de sodium.

Au-delà de la première zone exposée, regardons ce qui change sur tout le front de pénétration des ions sulfate. Sur la [Figure 0-25](#), nous traçons les teneurs en pourcentage massique de portlandite en fonction de la profondeur. Les résultats confirment une consommation des ions calcium provenant de la dissolution de la CH sur toute la profondeur du front. De plus, la teneur en CH en surface est nulle, indiquant que la dissolution de la portlandite est totale.

Mis en forme : Police :10 pt, Italique, Couleur de police : Noir

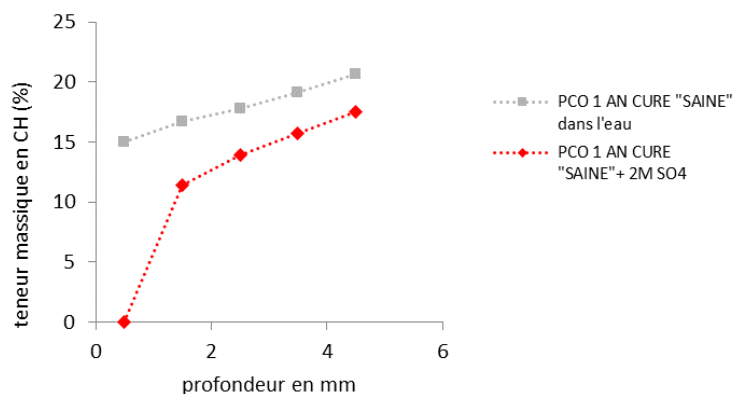


Figure 0-25 : Profils de teneurs en CH, comparatif entre la pâte de ciment de référence et la pâte de ciment après 1 an de cure saine et 2 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium

### 1.11.3 Impact de l'exposition à la solution de sulfate de sodium sur la structure des C-S-H

Sur la ~~Figure 0-26~~~~Figure 0-26~~, les spectres de RMN de l'<sup>29</sup>Si sont exposés pour les pâtes de ciment PCO-0,60, pour les deux cas : la référence et le matériau contaminé par la solution de sulfate de sodium. La comparaison des deux spectres met en évidence le changement dans la distribution du silicium. En effet, une diminution du pic des chaînes Q<sup>1</sup> et une augmentation de celui des Q<sup>2</sup> est enregistrée. Ce changement suggère donc une modification des structures des C-S-H et un réarrangement des liaisons silanols. La décomposition de ces spectres donne des résultats (sur la ~~Figure 0-26~~~~Figure 0-26~~ et le ~~Tableau 0-4~~~~Tableau 0-4~~) qui confirment cette observation. La longueur moyenne des chaînes des C-S-H augmente pour atteindre environ la valeur de 10 (formation de dimères) conduisant à une polycondensation dans la structure des C-S-H. Ce fait est caractéristique aussi des attaques acides sur les pâtes de ciment, selon la littérature [192, 200]. En effet, la décalcification entraîne une diminution du rapport C/S et donc une augmentation de la longueur moyenne des chaînes de C-S-H. Ce cas entraîne une « attaque des chaînes Q<sup>1</sup> courte » et par conséquent une augmentation des chaînes longues Q<sup>2</sup>. Cet effet n'est pas observé dans le cas de l'exposition à la solution de chlorure de sodium [203]. En plus, d'après les résultats de décomposition des spectres, l'hydratation est stimulée suite au contact avec la solution de sulfate de sodium. En effet, une augmentation d'environ 3 % est calculée (Cf. ~~Tableau 0-4~~~~Tableau 0-4~~).

Mis en forme : Police :10 pt, Italique,  
Couleur de police : Noir

Mis en forme : Police :10 pt, Italique,  
Couleur de police : Noir

Mis en forme : Police :Italique

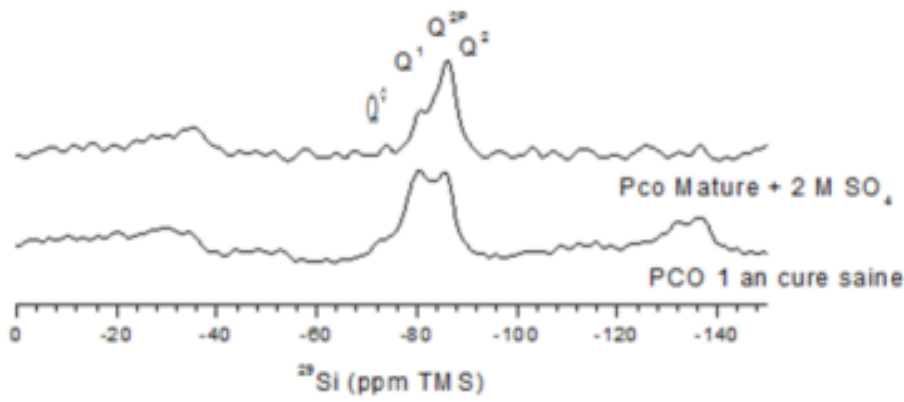


Figure 0-26: Spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$ , comparatif entre la pâte de ciment de référence et la pâte de ciment après 1 an de cure « saine »

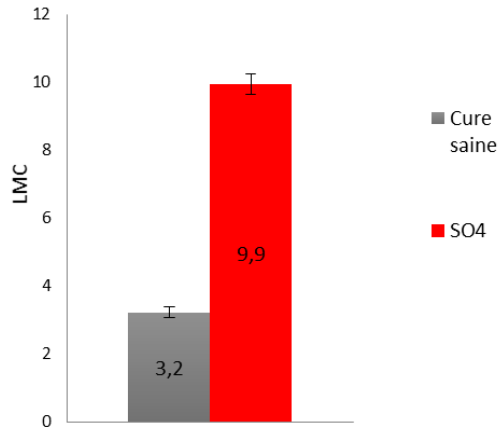


Figure 0-27 : longueurs moyennes des chaînes de C-S-H acquies après décomposition des spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$ , comparatif entre la pâte de ciment de référence et la pâte de ciment après 1 an de cure saine

Espèce	Position (ppm)	%		C-S-H %	
				Q <sup>1</sup> +Q <sup>2</sup>	longueur chaine moyenne
2+2(Q <sup>2</sup> /Q <sup>1</sup> )					
<b>PCO-0,60 1 an cure saine</b>					
Q <sup>0</sup>	-72,46	5,03	5,03	95,0	3,2
Q <sup>1</sup>	-80,11	57,35	58,86		
Q <sup>2</sup>	-85,78	33,56	36,11		
Q <sup>2p</sup>	-82,7	2,55			
<b>PCO-0,60 1 an cure saine + 2 mois SO<sub>4</sub></b>					
Q <sup>0</sup>	-73,95	2,51	2,51	97,5	9,9
Q <sup>1</sup>	-80,7	19,61	19,61		
Q <sup>2</sup>	-85,81	75,07	77,88		
Q <sup>2p</sup>	-83,44	2,81			

Tableau 0-4 : Récapitulatif des résultats de décomposition des spectres de RMN du <sup>29</sup>Si, pour le cas de la pâte de ciment de référence et la pâte de ciment en contact avec la solution de sulfate de sodium.

#### 1.11.4 Résumé des évolutions mesurées et des mécanismes déduits

Le même principe de calcul d'estimation de distribution de phases solide dans la pâte de ciment est réalisé dans le cas de la pâte de ciment altérée par la solution de sulfate de sodium. Toutefois, nous notons une incertitude dans ce calcul due à la présence du gypse. Le calcium consommé pour former le gypse peut être estimé en prenant comme hypothèse que le gypse précipite uniquement avec la dissolution de la portlandite et donc les 15 % de CH se transformeraient en 15 % de gypse en pourcentage massique. Mais, cette hypothèse ne prendrait pas en compte la dissolution de calcium dans la solution porale provenant des autres phases.

Sur la [Figure 0-28](#), la distribution des phases solides et son évolution pour le matériau altéré est comparée à la pâte saine. Les calculs montrent que l'Aft dominerait les phases aluminates (disparition totale de l'AFm). De plus, la teneur massique de l'ettringite est donc 3 fois plus grande après 2 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium. D'autre part, la teneur en CH devient nulle avec une augmentation de 12 % dans les phases « autre » qui correspondrait à la transformation de la portlandite pour former du gypse.

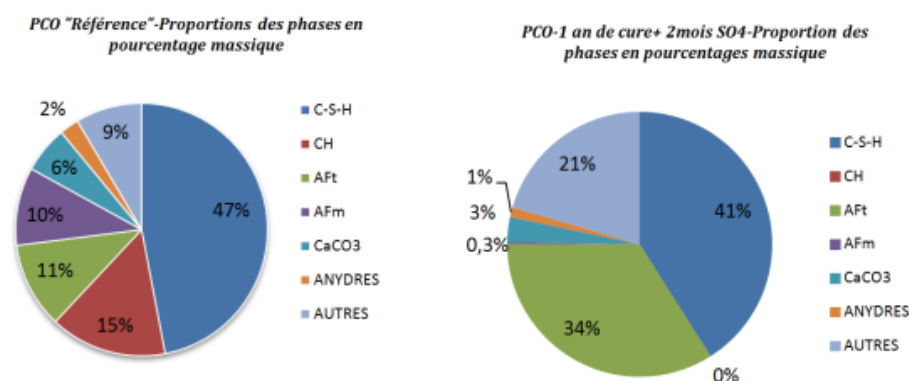


Figure 0-28 : évolution de la distribution des phases de ciment entre la pâte de ciment saine et la pâte de ciment altérée. Anhydres (les anhydres du silicium) ; Autres (autres anhydres et hydrates de l'aluminium  $C_3A$ ,  $C_4AF$ , carboaluminate de calcium...)

## 1.12 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons testé deux pâtes de ciment à base de CEM I, avec deux rapports E/C différents (0,45 et 0,60) vis-à-vis de l'ASE, dans des conditions contrôlées. Dans un premier temps, nous avons exposés les résultats concernant l'aspect physique de l'ASE, à savoir les transports d'ions. Ensuite, les observations visuelles des différentes dégradations sur les pâtes de ciment PCO-0,60 et PCO-0,45 sont illustrées. Enfin, les résultats obtenus par le couplage de différentes techniques, pour aboutir à un calcul de pourcentages massiques des phases solides du matériau de référence et du matériau contaminé par l'apport externe en sulfate, sont présentés.

Premièrement, l'analyse de l'aspect physique de l'ASE montre que deux modes de transfert se produisent. Un transfert d'ions sulfate vers la matrice et une lixiviation des ions calcium (par conséquent des ions hydroxydes) vers la solution extérieure. De plus, l'étude des profils de transfert des ions sulfate montre que cette pathologie est pilotée par la diffusion et que la cinétique des interactions chimiques entre les hydrates et l'apport externe en sulfate est supérieure à celle de la diffusion à partir de la surface. En effet, un transfert par gradient de concentration se produit initialement. Ensuite, le front de migration des ions sulfate est vite stabilisé et on observe uniquement de



l'accumulation en surface des ions sulfates, suggérant qu'une fixation a lieu, entraînant un auto-ralentissement de la propagation tant que les sulfates peuvent se fixer. Ces résultats sont en cohérence avec des études récentes dans la littérature [Erreur ! Signet non défini., Erreur ! Signet non défini., 185, Erreur ! Signet non défini.].

D'autre part, l'analyse de la composition chimique du matériau « sain » et du matériau altéré a permis de mettre en évidence la consommation de la portlandite en surface, jusqu'à une consommation totale après 2 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium. De plus, la décalcification des C-S-H, avec un allongement très significatif des chaînes, est confirmée par les résultats de RMN du  $^{29}\text{Si}$ . Quant à l'ettringite, elle se forme à partir des AFm du matériau sain avec une transformation quasi complète après 2 mois. Une consommation des aluminiums incorporés dans les C-S-H pour former l'AFt est aussi mise en évidence par la diminution de ces espèces après 2 mois d'attaque.

Ainsi, à ce stade de l'étude, nous pouvons dire que l'apport en sulfate de sodium semble entraîner la formation simultanée de gypse et d'ettringite, dont les proportions relatives sont fonction à la fois de la concentration en sulfates libres dans la solution porale, en aluminate et en calcium. Au cours du processus de dégradation observé, la solubilité des différents précipités (fonction du produit de solubilité) a un rôle majeur. Ainsi, selon les concentrations présentes, les ions resteront en solution ou précipiteront. Les effets de tels phénomènes peuvent être assez complexes, dans la mesure où un même cation peut intervenir dans plusieurs équilibres de précipitation et dissolution comme le cas du calcium  $\text{Ca}^{2+}$ . Ces constatations nous imposent de faire l'hypothèse que le gypse se forme uniquement par transformation de la CH dissoute, pour quantifier la part de calcium consommée pour former le gypse.

## **EFFET DU JEUNE AGE SUR L'ASE**

*Les conditions thermo-hydriques de conservation des matériaux cimentaires influencent leur comportement vis-à-vis des agressions extérieures en impactant directement leurs propriétés de transfert. Les conditions de cure normées et les conditions de cure en laboratoire diffèrent des conditions d'exposition réelles des bétons après le décoffrage. C'est pour cette raison, que dans ce chapitre, nous nous intéressons au cas d'exposition à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge, à savoir 24 h après le coulage.*

*En premier lieu, nous exposons les résultats concernant le transport des ions sulfate dans la matrice cimentaire dès le jeune âge, avec une comparaison des résultats avec ceux du cas d'exposition après une cure saine de un an. Ensuite, l'analyse de la microstructure des échantillons sains et contaminés (le long du profil de sulfate) est détaillée dans le but de suivre son évolution en fonction des apports en sulfate et de la lixiviation.*

## 1.13 Effet d'une exposition dès 24 h à la solution de sulfate de sodium sur le transport des ions sulfate vers la matrice cimentaire.

### 1.13.1 Transport des ions sulfate dans le cas d'une exposition à la solution de sulfate de sodium, dès le jeune âge

#### 1.13.1.1 Cas des pâtes de ciment à $E/C = 0,60$ (PCO-0,60-JA)

Les profils de teneur en sulfate totale sont mesurés pour les pâtes de ciment PCO, au cours des 6 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium, dès le jeune âge du matériau, à savoir 24 heures après le coulage. Les mesures sont faites par ICP et suivant la même méthode que pour le cas des pâtes de ciment matures (chapitre 3, section 3.1.1.1). Les résultats de ces essais de diffusion naturelle et unidirectionnelle (essai en semi immersion) sont tracés sur la Figure 4-1.

#### Figure 0-1

~~Figure 0-1~~ Au début d'essai d'ASE, nous avons fait le choix de réaliser les mesures tous les 15 jours de contact avec la solution et ce durant 2 mois. Ensuite, les échéances sont d'environ 1 mois ou plus. Ce choix se justifie par l'originalité de l'essai, étant donné que l'hydratation du matériau se poursuit en même temps que d'éventuels transports ioniques de la solution de sulfate de sodium vers la matrice et vice-versa. La physico-chimie du matériau est donc en perpétuelle évolution.

Nous notons une profondeur de pénétration d'environ 3 mm au bout des deux premières semaines de contact avec la solution sulfatée. Le front d'attaque avance jusqu'à environ 5 mm au bout de 3 mois et 7 mm au bout de 6 mois de contact avec la solution extérieure.

La teneur en sulfate dans la zone proche de la surface ne cesse d'augmenter avec le temps d'exposition, avec une accumulation importante en surface tout au long des trois

premiers mois. La teneur en sulfate maximum, atteinte dès 3 mois d'exposition, est en moyenne de l'ordre de 12 % en g/g<sub>pâte de ciment</sub>.

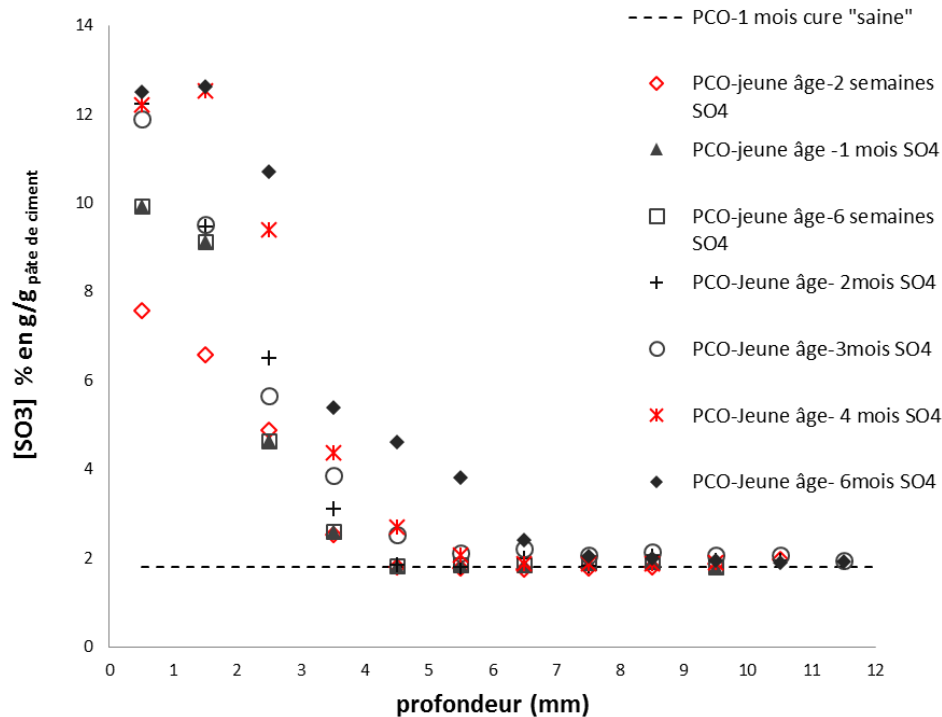


Figure 0-1 : profils de pénétration des ions sulfate mesurés par ICP dans le cas des pâtes de ciment PCO, exposées dès le jeune âge à la solution de sulfate de sodium

Cette forte concentration en surface ne reflète pas un simple équilibre entre la solution extérieure et la solution porale. Elle suggère plutôt une interaction physico-chimique importante avec la microstructure de la pâte de ciment. Ce qui confirme les interprétations des profils de transfert des sulfates dans des pâtes de ciment matures (cf. Chapitre 3. Section 3.1.1.1 et section 3.1.1.2). De plus, ce maximum atteint reste stable (très peu d'évolution dans le temps), suggérant qu'une saturation en ions sulfate est atteinte en surface.

Ces observations montrent encore une fois qu'une compétition existe entre la cinétique d'avancement du front d'attaque et la cinétique d'interaction avec la microstructure. Ce qui nous amène à tracer les deux courbes sur la [Figure 0-2](#). La variation de la profondeur d'avancement en mm/jours ( $\Delta x/\Delta t$ ) et la variation de la concentration en

sulfate ayant pénétré en surface sont tracées en fonction du temps d'exposition, respectivement sur la [Figure 0-2](#) ~~Figure 0-2~~ (a) et (b). Les courbes, montrent une diminution rapide de la cinétique d'avancement du « front d'attaque » à partir du premier mois de l'ASE. L'avancé du front est principalement faite dès les 15 premiers jours de l'essai. Nous remarquons le même constat pour la cinétique de fixation en surface qui diminue rapidement à partir des deux premières semaines d'ASE. Elle devient presque nulle à partir de 4 mois, suggérant que le maximum de fixation est déjà atteint au bout de 3 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium.

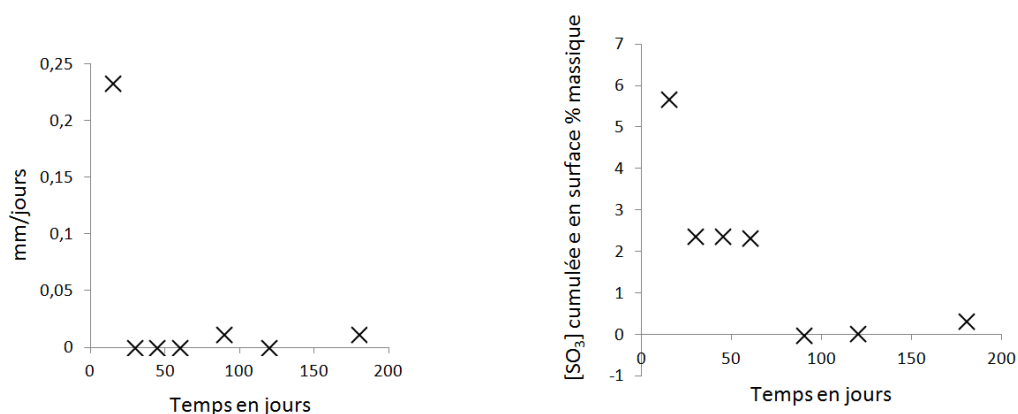


Figure 0-2 : Cinétique d'avancée du front de propagation (a), cinétique de fixation des ions sulfate en surface (0-1 mm) (b)

Par conséquent et d'après les profils tracés sur la Figure 0-1 et les cinétiques sur la [Figure 0-2](#) ~~Figure 0-2~~, ces observations suggèrent que :

- même si un processus de diffusion du à un gradient de concentration est à l'origine de la pénétration du sulfate dans le milieu poreux, des ions sulfate sont physiquement et chimiquement fixés dans la microstructure de la pâte de ciment. De plus, la concentration élevée en sulfate mesurée sur la zone contaminée favorise l'hypothèse de la fixation chimique, puisque le ratio entre la teneur en sulfate libre en solution externe et la quantité de sulfate mesurée à l'ICP est trop élevé pour une simple adsorption physique des ions sulfate (Cf. Chapitre 3. section 3.1.1.1).

- une compétition entre l'avancée du front et l'interaction avec la microstructure existe. Cette compétition engendre un ralentissement dans l'avancée du front tant que les éventuels piégeages physico-chimiques sont possibles. Ce qui confirme encore que le phénomène de transport des ions sulfate ne peut pas être considéré comme purement diffusif. En effet, même si la teneur en sulfate mesurée augmente en fonction du temps (pour la zone contaminée), son augmentation ne suit pas une loi en racine carrée du temps, comme le montre la [Figure 0-3](#) *Figure 0-3*. Ces résultats viennent confirmer les précédentes observations, du chapitre 3, section 3.1.1.1, pour le cas d'exposition d'une pâte de ciment mature (PCO-0,60 après 1 an de cure saine) à la même solution de sulfate de sodium et dans les mêmes conditions expérimentales. La conclusion sur l'auto-ralentissement de la propagation du front par interaction avec la microstructure est ainsi valide pour les deux cas d'étude.

Mis en forme : Police :Italique

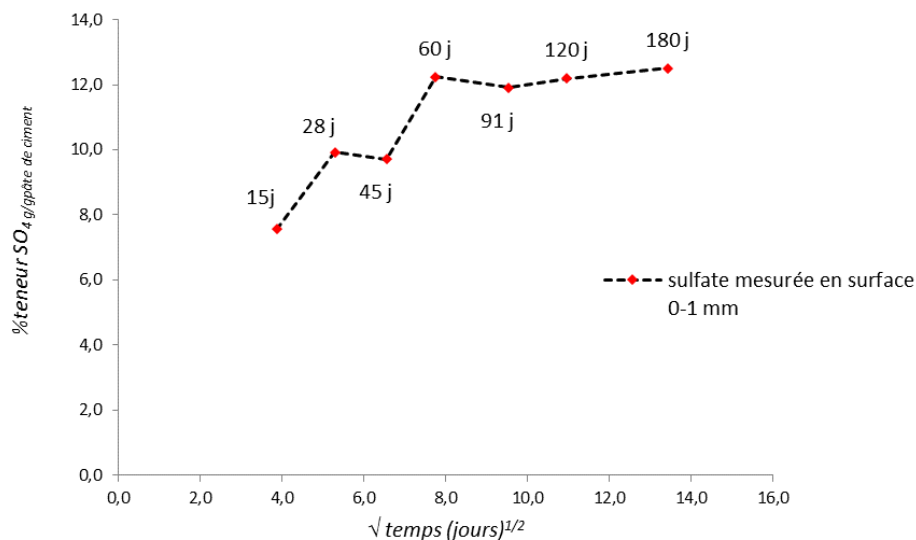


Figure 0-3 : Evolution de la teneur en sulfate mesurée par ICP, sur la première profondeur [0-1 mm] de la pâte de ciment exposée à la solution de sulfate de sodium, durant l'essai d'ASE.

- la forte diminution de la cinétique du front et sa chute à zéro dès le premier mois de l'essai pourrait être liée aux évolutions de la porosité locale et de la

perméabilité du matériau qui sont fortement diminuées avec l'avancée de l'hydratation (Cf. ~~Figure 0-2~~~~Figure 0-2~~). Cependant, la quantité de sulfate continue à augmenter dans la zone superficielle, ce qui suggère que le front pourrait aussi être piloté par les interactions. Ceci montre que la présence de sulfate a modifié les équilibres des réactions d'hydratation, favorisant les réactions chimiques entre les ions sulfate de provenance externes et les produits d'hydratation. D'autre part, dès les 4 premières semaines de contact avec la solution, 80 % de la concentration en ions sulfate est déjà mesurée en surface. Cette concentration est atteinte simultanément avec l'hydratation de la pâte de ciment. Cette phase est évidemment très délicate à analyser et interpréter, car plusieurs réactions chimiques se produisent en même temps. C'est pourtant cette phase qui représente le cas réel où les structures en béton sont exposées dès leur décoffrage à l'environnement extérieur. De plus, en prenant en compte cette complexité et si la pénétration des ions sulfate s'avère plus intense au jeune âge du matériau, les observations pourraient être à l'origine d'une définition de « zone de revêtement sacrificiel », dont l'épaisseur doit être d'intérêt critique pour les ingénieurs. Cette zone correspondrait au front d'avancé de sulfate au jeune âge, en comparaison avec celui atteint pour un matériau mature.

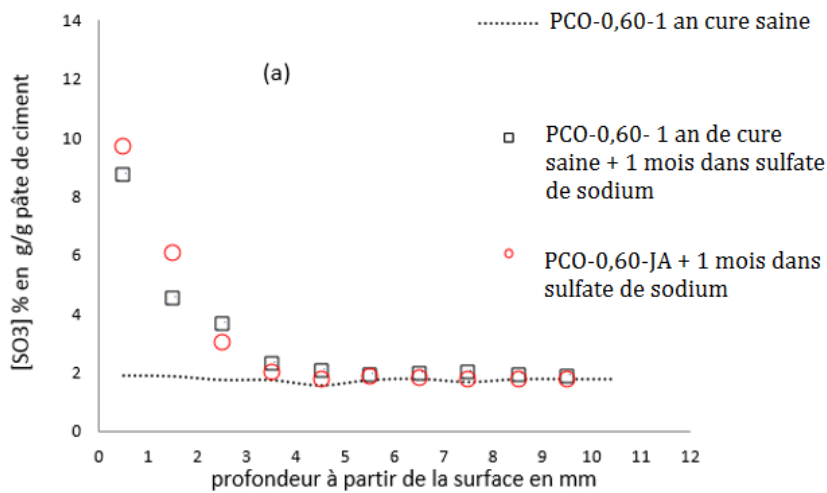
Regardons maintenant l'effet du contact des pâtes de ciment dès le jeune âge avec la solution de sulfate de sodium. Cet effet est mis en évidence dans la section 4.1.1.2, par une comparaison des résultats précédents et ceux résultats du chapitre 3, section 3.1.1.1.

#### **1.13.1.2 Mise en évidence de l'effet d'une exposition dès le jeune âge sur le transport des ions sulfate**

Dans le but d'identifier l'effet d'une exposition dès le jeune âge à la solution de sulfate de sodium, nous comparons dans la ~~Figure 0-4~~~~Figure 0-4~~ les profils de pénétration des ions sulfate dans le cas d'une exposition dès le jeune âge et dans le cas après cure saine.

Sur la ~~Figure 0-4~~~~Figure 0-4~~ (a), nous observons que les profils dans les deux cas d'exposition sont quasi-similaires, après 1 mois d'essai. En effet, malgré la différence

dans le degré d'hydratation et dans la porosité des deux pâtes de ciment, le transport des ions sulfate vers la matrice ne présente pas une différence majeure, ni en termes de teneur de sulfate (une différence d'environ 1 % en g/g<sub>pâte de ciment</sub> pour les deux premiers mm depuis la surface) mesurée dans la zone contaminée, ni en termes de profondeur de front de propagation (environ 3,5 mm dans les deux cas d'exposition). Après 2 mois d'essai ASE, la teneur en sulfate mesurée est nettement supérieure dans le cas du jeune âge, au niveau des 3 premiers mm. Au-delà de cette profondeur (en zone proche du front de propagation) cette différence est négligeable. Cependant le front de pénétration des ions sulfate reste presque identique dans les deux cas d'exposition, si nous considérons l'incertitude de mesure due aux fissures apparues sur les pâtes de ciment matures (cf. chapitre 3, section 3.1.1.2).





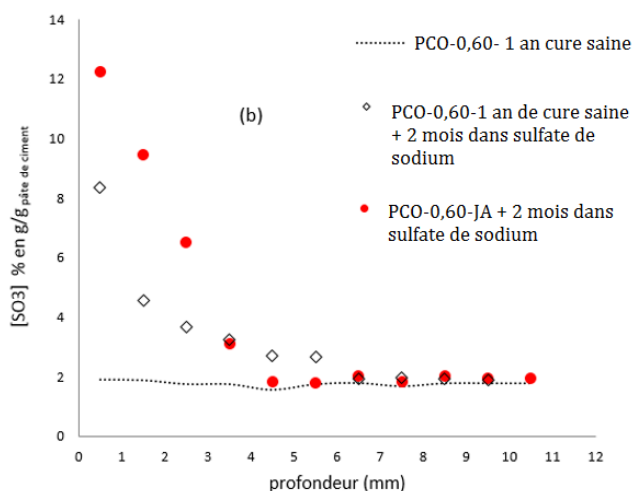


Figure 0-4 : Profils de transport de pénétration des ions sulfate mesurés par ICP, dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60 et PCO-0,60-JA, (a) : profils pour 1 mois d'échéance et (b) : profils pour 2 mois d'échéance

La différence constatée entre les concentrations en sulfates dans le cas jeune âge et dans le cas des pâtes de ciment matures, peut être la conséquence de la succion capillaire due à l'autodessiccation.

### 1.13.2 Effet du ratio E/C sur le transport des ions sulfate

Sur la [Figure 0-5](#), la teneur massique en sulfate en g/g<sub>ciment anhydre</sub> est tracée en fonction de la profondeur pour les deux pâtes de ciment (PCO-0,60-JA et PCO-0,45-JA), pour une exposition de 3 mois à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge.

L'effet du ratio E/C est mis en évidence dans le cas du jeune âge. En effet, les profils montrent une différence importante dans la teneur en sulfate en zone proche de la surface (zone contaminée). La quantité de sulfate en surface est plus importante dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60-JA. La teneur accumulée sur la première profondeur est presque deux fois plus forte dans le cas des PCO-0,60-JA. Cette différence dans la concentration en sulfate mesurée diminue avec la profondeur. Par ailleurs, le front de propagation est quasi-similaire pour les deux profils (environ 4,50 mm). Ainsi, l'effet du ratio E/C est plus marqué dans la zone superficielle proche de la solution de sulfate de sodium que dans le cœur du matériau.

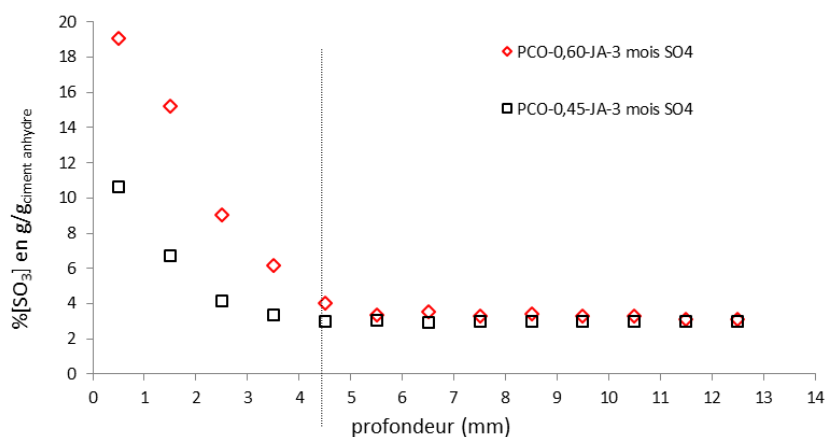


Figure 0-5 : profils de transfert d'ions sulfate dans le cas d'une exposition dès le jeune âge et durant 91 jours pour les pâtes de ciment PCO-0,60-JA et PCO-0,45-JA

Ces résultats montrent que le ratio E/C influence le transfert des ions sulfate au jeune âge. Par conséquent, la porosité du matériau a un effet sur le phénomène de transport. Cependant, les différences notées concernent uniquement la zone proche de la surface. En effet cet impact diminue en allant vers le front de propagation (donc vers le cœur du matériau).

De plus, les résultats du chapitre 3, section 3.1.1.2, suggéraient à l'inverse, que le ratio E/C avait peu d'influence dans le cas des pâtes de ciment matures. Sur la [Figure 0-6](#), cette contradiction est illustrée.

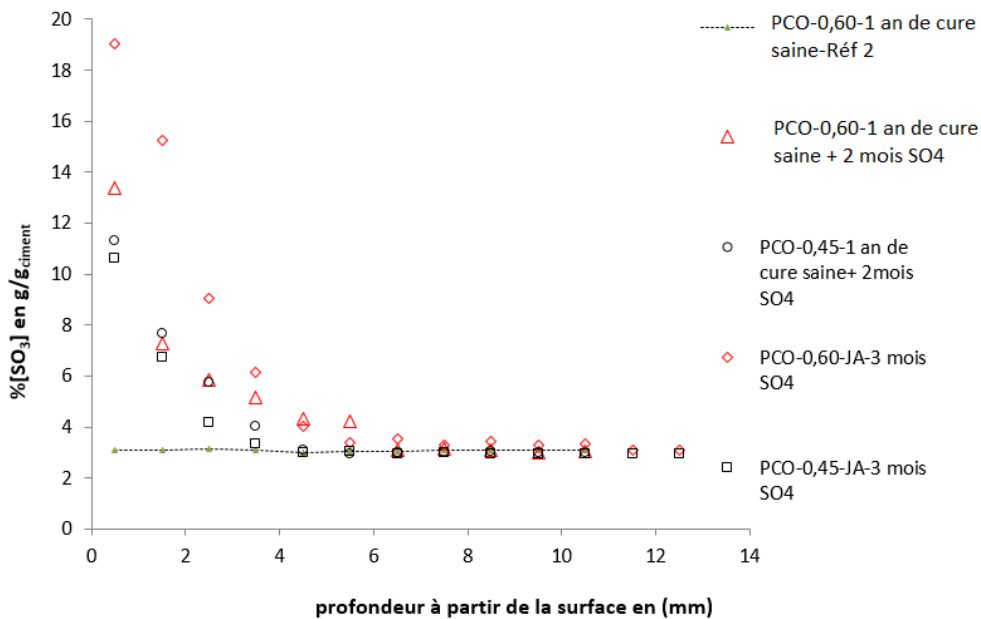


Figure 0-6 : Profils de pénétration des ions sulfate, mesurés par ICP pour deux cas d'exposition (jeune âge et mature) et pour des pâtes de ciment à différents E/C (PCO-0,45 et PCO-0,60)

En effet, nous pouvons observer que les profils de sulfate présentent peu de différence dans le cas des pâtes matures, au bout de 4 semaines d'exposition au sulfate.

## 1.14 Observations visuelles et monitoring de l'évolution de la microstructure par MEB associé à l'EDX

### 1.14.1 Observations visuelles

Un suivi par photographie des pâtes de ciment est réalisé, tout au long de la durée des essais de bain de diffusion en condition non stationnaire contenant une solution de sulfate de sodium. Comme les photos de la [Figure 0-7](#) et la [Figure 0-8](#) illustrent, aucune dégradation apparente n'est observée dans le cas d'une

exposition dès le jeune âge. Ces observations sont valables, même après 1 an de contact avec la solution de sulfate de sodium. En effet, aucune fissuration et aucun écaillage ne sont observés, pour le cas d'exposition au jeune âge et pour les deux pâtes de ciment (PCO-0,45-JA et PCO-0,60-JA). Uniquement dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,45-JA, que nous avons observé une fissuration au bord du corps d'épreuve, après 1 an d'ASE (cf. [Figure 0-8](#) ~~Figure 0-8~~ (b)).

Comme on l'a vu au chapitre 3, les pâtes de ciment matures à E/C = 0,60 (PCO-0,60-1 an de cure saine) ont montré un début de dégradation à partir de 2 mois d'essai ASE, entraînant une ruine totale du matériau après 3 mois (Cf. [Figure 0-7](#) ~~Figure 0-7~~ (b et c)). De même, les pâtes de ciment matures, PCO-0,45 ont montré une dégradation par écaillage à partir de 6 mois de contact avec la solution de sulfate de sodium (cf. [Figure 0-8](#) ~~Figure 0-8~~ (c, d, e et f)).

Ces observations suggèrent que la cristallisation des phases AFt dans les plus petits pores et après une réaction d'hydratation avancée (pore saturé) est plus nuisible pour la pâte de ciment (le volume d'une mole d'ettringite est 2,28 plus grand que les phases AFt;  $707 \text{ cm}^3$  à comparer à  $309 \text{ cm}^3$ ) [204]. En outre, dans le cas d'un échantillon âgé, il y a suffisamment de portlandite disponible en surface pour précipiter du gypse, après sa dissolution. Ce qui n'est pas le cas au jeune âge. De plus, le volume molaire du gypse est 2,25 fois plus grand que le volume molaire de la portlandite ( $74 \text{ cm}^3$  contre  $33 \text{ cm}^3$  pour 1 mole). Pour conduire à l'expansion, l'ettringite doit être confinée pour pouvoir exercer une pression. Comme cela a été discuté par Flatt et Scherer [204], la contrainte d'expansion dans un échantillon dépend de la fraction volumique des cristaux exerçant une pression.



Figure 0-7 : Suivi visuel par photographie de l'évolution de la dégradation de la pâte de ciment PCO à  $E/C = 0,60$  ; (a) : pâte de ciment PCO-0,60-1A exposée dès le jeune âge et durant 3 mois à la solution de sulfate de sodium. (b) pâte de ciment PCO-0,60 1an de cure saine + 2 mois  $SO_4$ , (c) PCO-0,60 1an de cure saine + 3 mois  $SO_4$

D'autre part, Kunther et al. [205, 67] montrent aussi que même si la formation de phases sulfatées est une condition nécessaire (mais non suffisante) pour l'expansion, la sursaturation en solution (cas de maturation), et donc la force exercée par le minéral précipité, semble être encore plus déterminante. Ils confirment également que le développement de la pression de cristallisation dans la solution interstitielle sursaturée est plus probable lorsque le gypse et l'ettringite peuvent coexister thermodynamiquement. Dans ce cas, toutes les phases AFm restantes non converties en AFt (tels que ceux qui sont confinés dans les C-S-H) génèrent une solution qui est

sursaturée par rapport à l'ettringite et par conséquent la formation de l'Aft génère une cristallisation expansive.

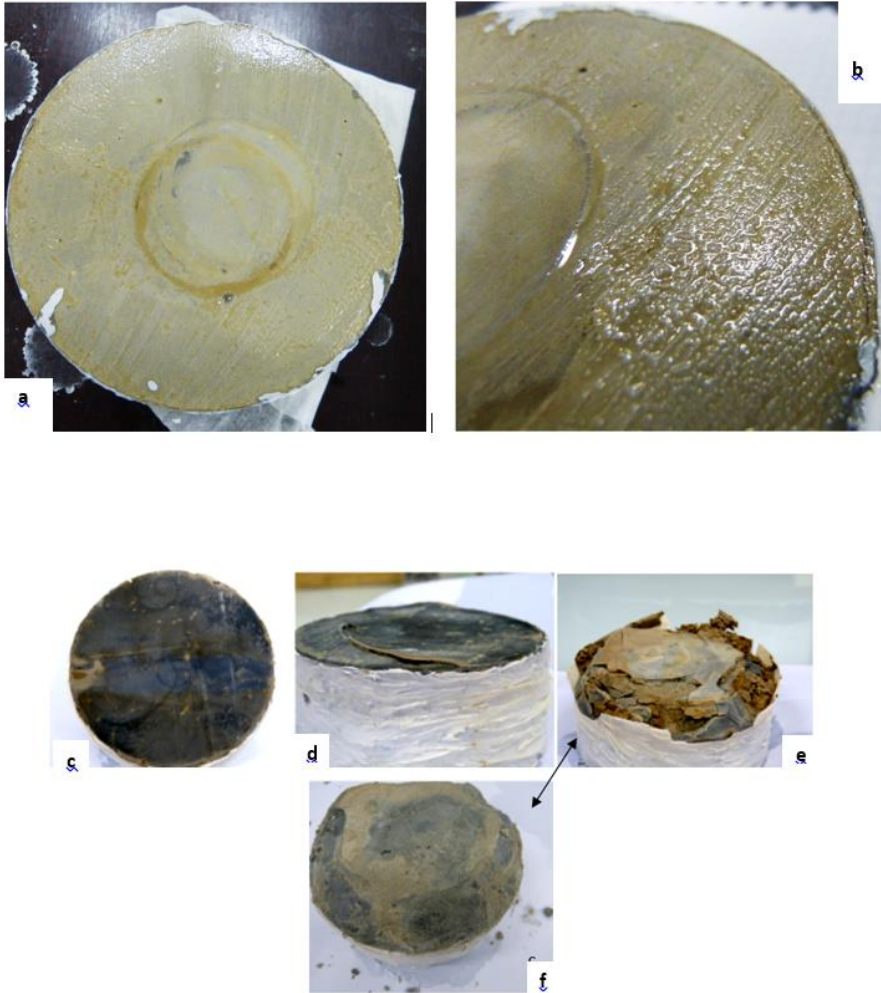


Figure 0-8 : Suivi visuel par photographie de l'évolution de la dégradation de la pâte de ciment PCO à  $E/C = 0,45$ . (a) pâte de ciment PCO-0,45-1A + 3 mois  $SO_4$ , (b) PCO-0,45-1A + 1 an  $SO_4$ . (c) PCO-0,45-1 an de cure saine + 2 mois  $SO_4$ , (d) PCO-0,45-1an de cure saine + 6 mois  $SO_4$ , (e et f) PCO-1an de cure saine + 8 mois  $SO_4$

La résistance mécanique du matériau s'oppose aux contraintes exercées. Ce qui peut expliquer l'effet retardé de la dégradation sur les pâtes de ciment à  $E/C$  plus faible dans le cas d'une exposition à la solution de sulfate de sodium, après 1 an de cure saine.

D'après les deux premières sections de ce chapitre, nous avons observé que malgré l'état très avancé de l'hydratation des pâtes PCO après une cure saine de 1 an, les profils de progression des ions sulfate dans la matrice sont presque identiques à ceux mesurés au jeune âge. Cependant, le comportement mécanique des deux pâtes de ciment pour les deux conditions de cure différentes, est totalement différent. Ce qui nous amène à ces deux interrogations :

- Quel est le rôle réel des propriétés de transfert dans le cas de l'ASE ?
- Quelle est la relation entre la porosité de la matrice cimentaire et les éventuelles fissurations causées par l'ASE ?

### 1.14.2 Suivi de l'évolution de la microstructure par analyse MEB-EDX

Un suivi par microscopie électronique à balayage (MEB) sur surface polie des pâtes de ciment est effectué à plusieurs échéances de cure saine et de contamination par la solution de sulfate de sodium. Le suivi d'image est associé à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) pour déterminer la composition chimique de la surface examinée. Les observations sont réalisées sur 3 prélèvements de la surface du même échantillon afin de s'assurer de la représentativité des images. De plus, une dizaine d'images est réalisée pour vérifier la répétabilité des observations.

Dans la

*Figure 0-9*

*Figure 0-9* et la *Figure 0-10* ~~*Figure 0-10*~~, nous comparons des images obtenues sur pâte de ciment PCO-0,60-JA, exposée dès le jeune âge à la solution de sulfate de sodium, durant 3 mois et des images obtenues sur le même type de pâtes de ciment après 3 mois de cure saine.

Pour une exposition dès le jeune âge, les images illustrent clairement la précipitation de fines aiguilles d'ettringite dans une porosité large. L'AFt semble bien cristallisée et non confinée dans une porosité fine. De plus, une comparaison des images obtenues sur les pâtes saines, à même échéance d'hydratation (3 mois) montre que la pâte en contact avec la solution de sulfate de sodium présente une porosité plus importante et une taille

**Mis en forme** : Police :10 pt, Italique, Couleur de police : Noir, Vérifier l'orthographe et la grammaire

**Mis en forme** : Police :10 pt, Italique, Couleur de police : Noir

de pore plus large, probablement due à la perte de masse par lixiviation de la portlandite.

A contrario, dans le cas des pâtes de ciment mûres (Cf. [Figure 0-11](#) ~~Figure 0-11~~), les observations montrent la formation d'AFt confinée dans la porosité et mal cristallisée. Ce qui pourrait avancer des explications sur l'endommagement des éprouvettes et les fissurations engendrées à cette échéance d'essai.

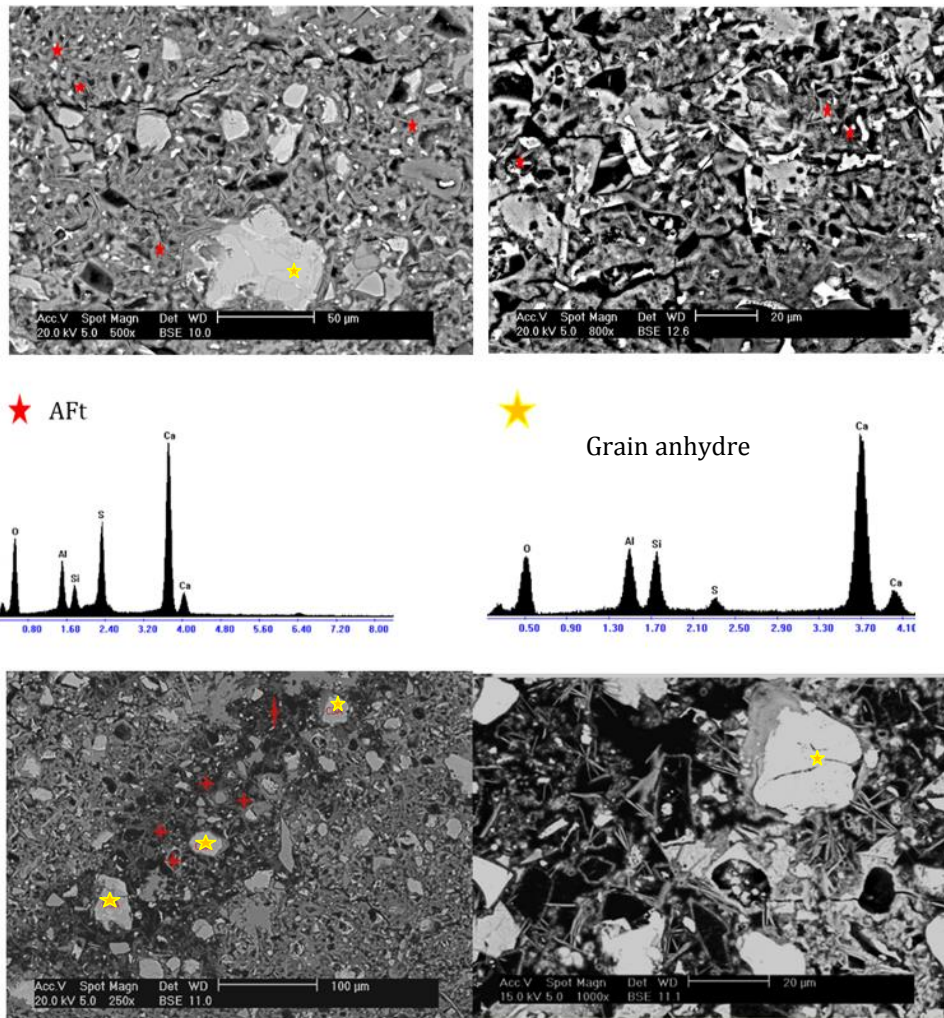
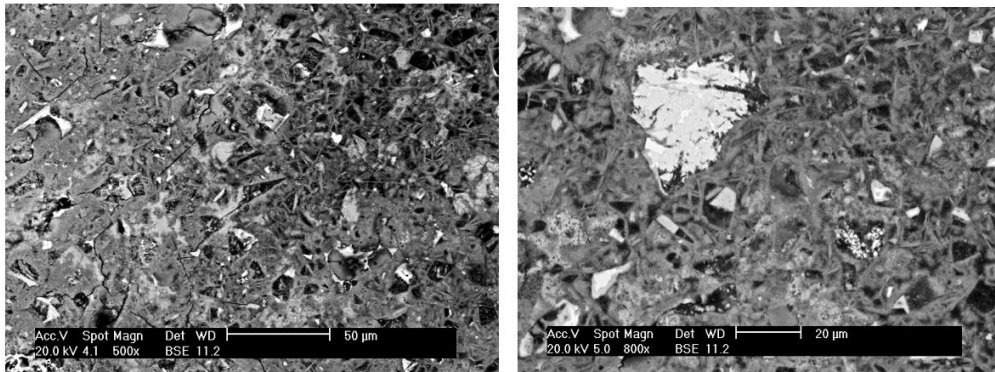


Figure 0-9 : images MEB avec spectre EDX associés, observations sur surface polie de morceaux de pâtes de ciment PCO-0,60-JA, prélevés à la surface, après 3 mois d'ASE.





*Figure 0-10 : observations MEB réalisées sur surface polie de morceaux de pâtes de ciment PCO-0,60-JA, prélevés à la surface, après 3 mois de cure saine.*

En plus de l'ettringite, les observations MEB ont permis de détecter une précipitation importante de gypse dans la porosité. Ce qui n'est pas observé par MEB, dans le cas des pâtes de ciment exposées dès le jeune âge à la solution sulfatée. Dans la littérature, la précipitation du gypse est généralement associée à des fortes teneurs en sulfate et dans des conditions de pH et de concentrations en calcium adéquates [206]. Aussi, dans des travaux antérieurs sur l'ASE, la dégradation est associée à la coexistence de gypse et d'Aft dans la porosité causant localement d'importantes contraintes de cristallisation [205].

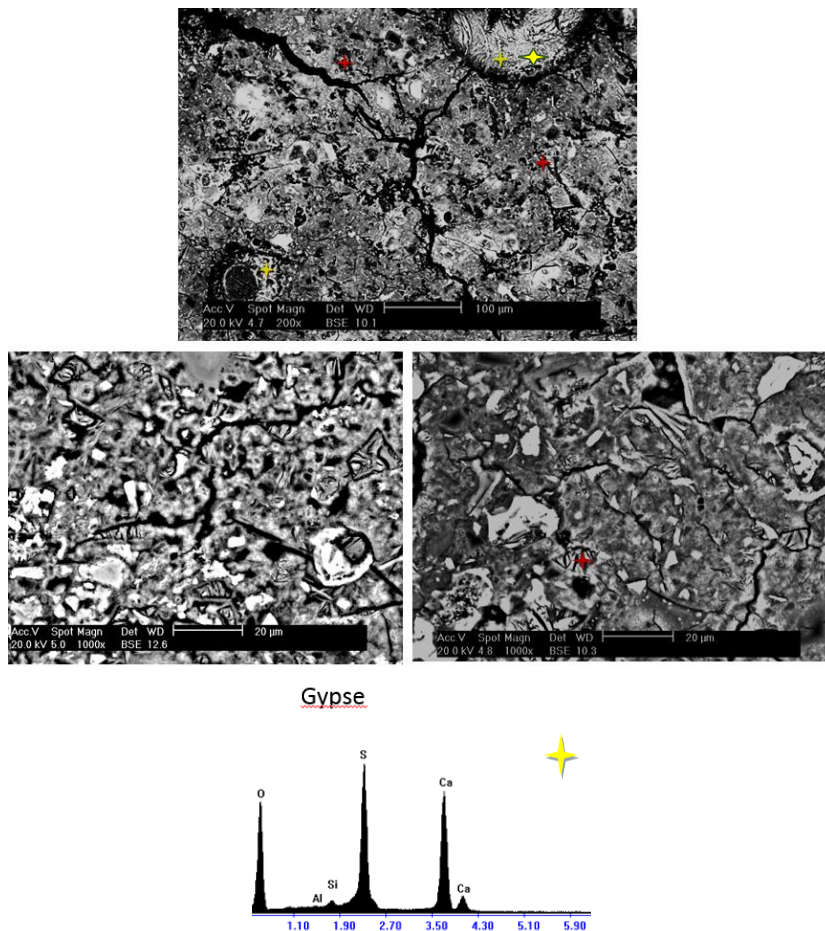


Figure 0-11 : observations MEB-couplés à l'EDX, réalisées sur surface polie de morceaux de pâtes de ciment PCO-0,6 après 1 an de cure et 2 mois d'ASE, prélevés à la surface.

## 1.15 Aspect chimique et interaction avec la microstructure

### 1.15.1 Mise en évidence de la lixiviation des ions calcium

L'analyse par ICP des solutions filtrées issues du grignotage des pâtes de ciment, à partir de la surface, nous permet de déterminer la quantité d'oxyde de calcium totale CaO (issue de tous les hydrates et anhydres de la matrice) dans chaque profondeur prélevée. Sur la [Figure 0-12](#), les mesures en pourcentage massique de CaO sont

exposées pour le cas mature et jeune âge, après 2 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium. Les résultats montrent une décalcification dans les deux cas d'exposition. Par ailleurs, la profondeur de lixiviation des ions calcium est plus importante pour une exposition dès le jeune âge. La quantité plus élevée en CaO au niveau de la première profondeur [0-1 mm] peut s'expliquer par l'interaction chimique avec les ions sulfate disponibles en surface pour précipiter du gypse ou de l'ettringite.

La décalcification est due essentiellement à la dissolution de la chaux, mais peut être attribué aussi à la décalcification des C-S-H, surtout après une consommation totale de la chaux.

Pour cerner les mécanismes de décalcification, des mesures d'ATG et de RMN de  $^{29}\text{Si}$  sont tracées sur les ~~Figure 0-13~~ ~~Figure 0-13~~, ~~Figure 0-14~~ ~~Figure 0-14~~ et ~~Figure 0-15~~ ~~Figure 0-15~~. Elles permettent de déterminer respectivement la teneur en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et la modification des chaînes de C-S-H.

Dans la ~~Figure 0-13~~ ~~Figure 0-13~~, le suivi dans le temps de l'évolution de la teneur en portlandite en fonction de la profondeur, montre sa diminution continue dans le temps et sur toute la zone contaminée (zone du front d'attaque), dans le cas d'une exposition dès le jeune âge. De plus, en surface du corps d'épreuve [0-1 mm], la chaux est complètement consommée à partir de deux mois d'ASE, ce qui suggère qu'en plus du pH faible en surface et du gradient de concentration en calcium, l'augmentation locale de la teneur en sulfate entraîne la dissolution de la portlandite pour précipiter du gypse ou de l'Aft, selon les conditions thermodynamiques dans chaque zone.

Mis en forme : Police :Non Italique

Mis en forme : Police :Non Italique

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique, Couleur de police : Automatique

Mis en forme : Police :Non Italique

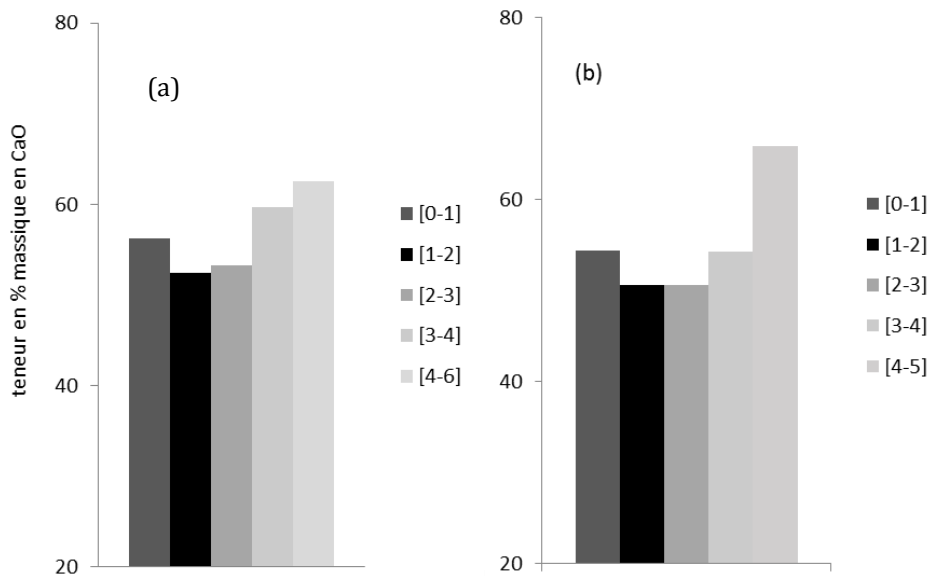


Figure 0-12 : teneurs en oxyde de calcium selon la profondeur prélevée dans la zone contaminée, pour le cas de la pâte de ciment mature, PCO-0,60-1an de cure saine + 2 mois SO4 (a) et pour le cas d'exposition dès le jeune âge PCO-0,60-JA + 2 mois SO4 (b)

La [Figure 0-14](#), illustre également une consommation totale de la portlandite en surface de l'échantillon, pour une exposition dans le cas mature. La lixiviation sur les deux premiers mm de la pâte de ciment est plus intense au jeune âge. Mais, la profondeur de lixiviation est plus grande dans le cas de pâte mature, malgré le front d'attaque quasi-identique à cette échéance d'ASE.

Mis en forme : Police :Non Italique

Ces observations sont en cohérence avec les résultats de la [Figure 0-12](#), qui suggèrent le besoin en calcium pour la précipitation d'autres phases en surface, vue la concentration plus élevée en oxyde de calcium dans cette zone [0-1 mm].

Mis en forme : Police :

Ainsi, la pénétration des ions sulfate dans la zone du front d'attaque est suivie par une décalcification de la portlandite tout au long de cette zone. Mais, une fois la réserve en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  épuisée, la deuxième source de calcium serait les C-S-H. C'est pour cette raison, que nous avons eu recours à la RMN du  $^{29}\text{Si}$  en surface de la pâte de ciment (Cf. [Figure 0-15](#)).

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique, Couleur de police : Automatique

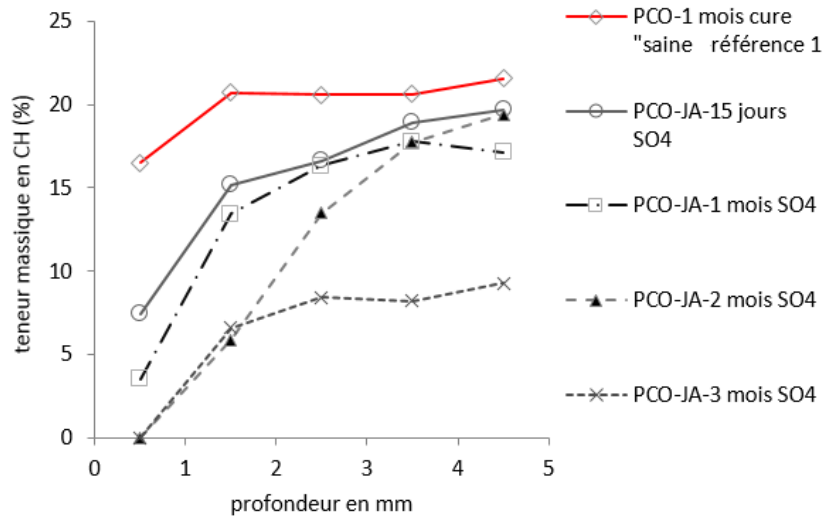


Figure 0-13 : profils des teneurs en CH, obtenus par analyse ATG/DTG, sur pâtes de ciment PCO-0,60-JA, à différentes échéances d'ASE et en comparaison avec le matériau sain (1 mois de cure saine).

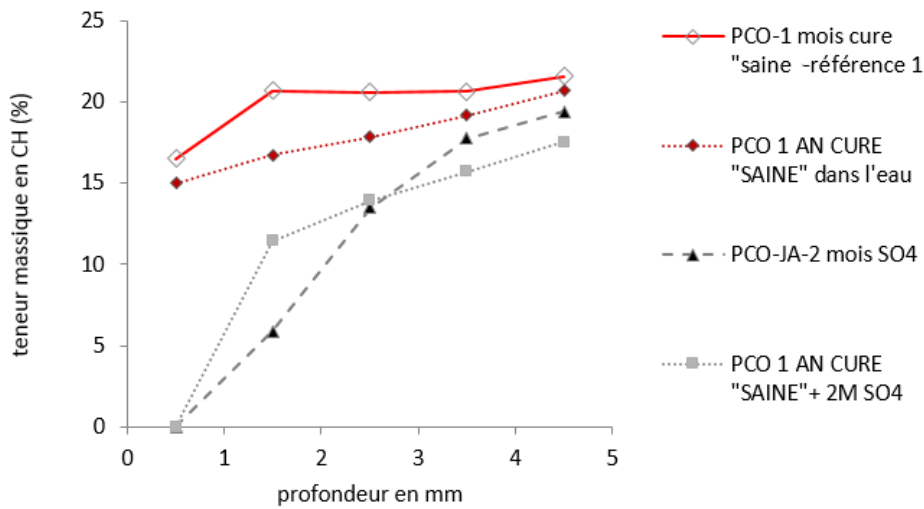


Figure 0-14 : profils des teneurs en CH, obtenus par analyse ATG/DTG, sur pâtes de ciment PCO-0,60 dans les deux cas d'exposition à la solution de sulfate de sodium (jeune âge et mature) et après 2 mois d'ASE, en comparaison avec les matériaux sains (1 mois et 1 an de cure saine).

En effet, la RMN du silicium a permis de mettre en évidence la modification importante dans la longueur moyenne des chaînes de C-S-H. L'ASE entraîne dans les deux cas d'exposition la formation de chaîne dimères et donc une polycondensation des chaînes de C-S-H. Cette modification dans la longueur des chaînes est plus prononcée dans le cas des pâtes de ciment mature. L'augmentation du nombre de chaîne  $Q^2$  traduit une décalcification et par conséquent une diminution du ratio C/S, comme déjà vu dans la littérature (Faucon par exemple [207]). La « dégradation » des C-S-H peut entraîner une perte de cohésion à long terme et par conséquent une diminution de la résistance mécanique. Ce qui pourrait expliquer aussi les dégradations observées dans le cas de la pâte de ciment mature. En effet, pour des contraintes similaires, une résistance plus faible va se traduire par un endommagement plus important. Mais, cette diminution de la résistance n'est pas une condition suffisante étant donné qu'aucune dégradation n'a été observée à ce stade sur les pâtes de ciment exposées dès le jeune âge. Ce qui signifie que les contraintes générées sont plus faibles ou que leur dissipation est plus aisée.

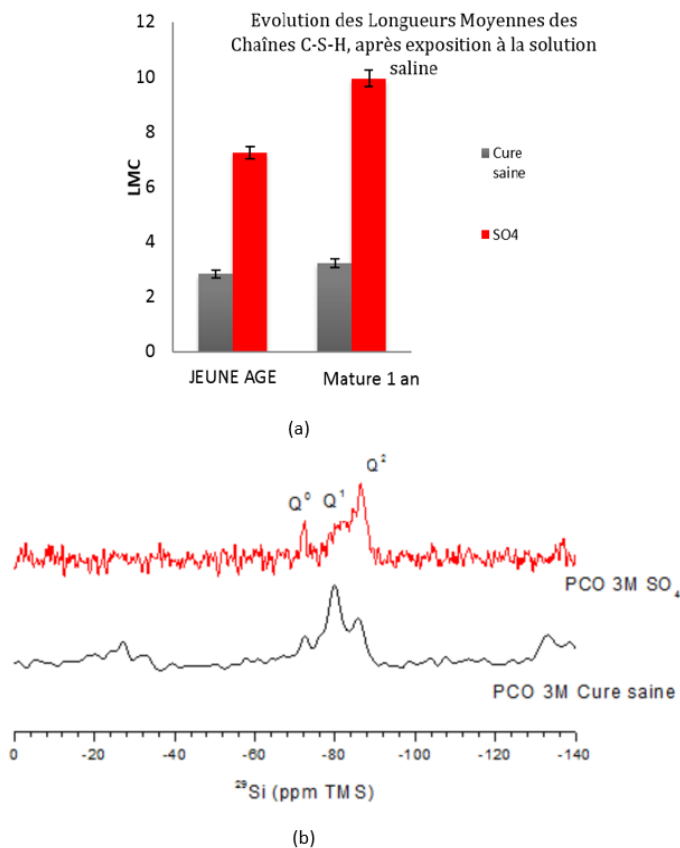


Figure 0-15 : suivi de l'évolution de la longueur moyenne des chaînes de C-S-H pour les deux cas d'exposition à la solution de sulfate de sodium (a), spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$ , sur pâte de ciment PCO-0,60-JA après 3 mois de cure saine et 3 mois d'ASE (b).

### 1.15.2 Réactions chimiques en présence des ions sulfate, mise en évidence de l'importance de l'équilibre thermodynamique initial du matériau

La composition minéralogique des pâtes de ciment après contact avec la solution de sulfate de sodium est suivie par DRX sur la zone du front d'attaque. Les résultats sont exposés sur la [Figure 0-16](#) pour le cas jeune âge et sur la [Figure 0-17](#) pour le cas des pâtes de ciment matures. Dans les deux cas d'exposition, l'Aft est la principale phase cristalline en surface de l'échantillon. L'intensité des pics relatifs à

Mis en forme : Police :Non Italique

Mis en forme : Police :Non Italique

l'ettringite diminue en avançant vers la zone saine. La portlandite est quasi-négligeable en surface, comme déjà vu dans la section 3.3.1.

Rappelons que nous sommes dans bien dans des conditions de  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,1$  dans la solution externe et que l'ettringite est instable en dessous d'un  $\text{pH} = 11$  [208, 209]. Cependant, les résultats de DRX montrent que c'est le produit de précipitation final en interaction avec les ions sulfate, malgré des conditions thermodynamiques plus favorables à une précipitation de gypse. Ce dernier est observé surtout dans le cas des pâtes de ciment matures. Pour les pâtes de ciment PCO-0,60-JA, le gypse est détecté uniquement à partir de 3 mois d'ASE, probablement à cause de l'augmentation de la concentration en sulfate ayant pénétré dans la matrice cimentaire à cette échéance. Ces observations suggèrent que le pH est faible uniquement dans une zone très proche de la surface et qu'il est simultanément tamponné par la dissolution de la portlandite et de l'apport en  $\text{Na}^{2+}$  (solution de sulfate de sodium) qui augmenterait l'alcalinité de la solution interstitielle et par conséquent la basicité du milieu.

La formation de l'ettringite à elle seule n'explique donc pas les dégradations observées dans le cas des pâtes matures. En effet, la précipitation d'AFt est observée dans les deux cas d'exposition.

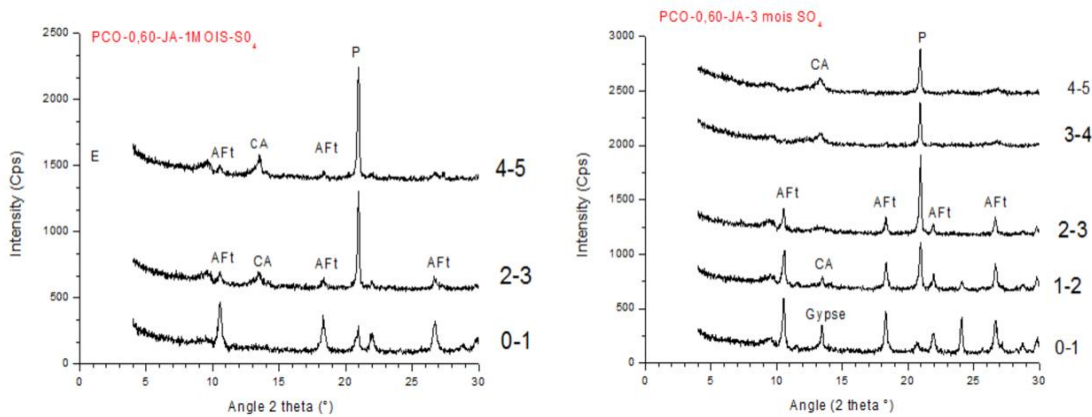


Figure 0-16 : composition cristalline principale selon la profondeur prélevée (zone contaminée) obtenue par DRX sur pâte de ciment PCO-0,60-JA, exposées dès le jeune âge à la solution de sulfate de sodium, durant 1 mois (gauche) et 3 mois (droite). P : portlandite, CA : carbo-aluminate.



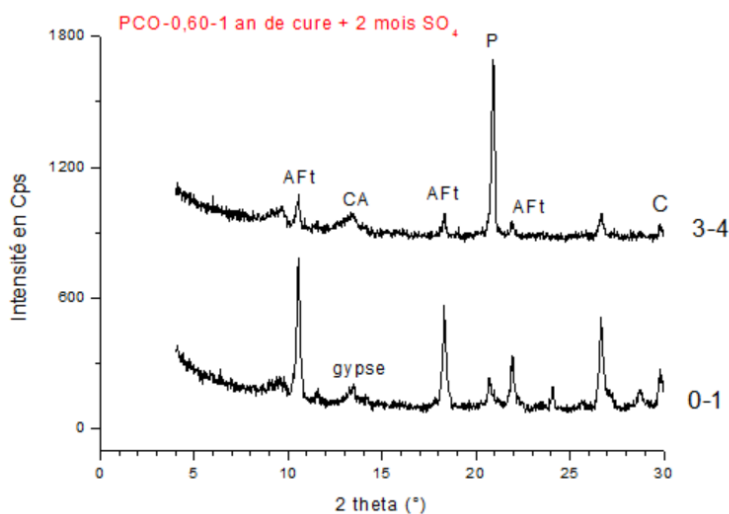


Figure 0-17 : composition cristalline principale selon la profondeur prélevée (zone contaminée), obtenue par DRX sur pâte de ciment PCO-0,60 matures (après 1 an de cure saine, exposées à la solution de sulfate de sodium, durant 2 mois, P : portlandite, CA : carbo-aluminat.

Les analyses de DRX réalisées dans le cadre de cette étude sont des analyses qualitatives. La RMN de  $^{27}\text{Al}$  apporte l'aspect quantitatif vis-à-vis des espèces aluminates.

Les spectres de la RMN d' $^{27}\text{Al}$  tracés sur la ~~Figure 0-18~~ Figure 0-18. Ces spectres sont réalisés sur la première profondeur de la pâte de ciment à partir de la surface exposée, montrent que finalement dans le cas d'une exposition au jeune âge à la solution de sulfate de sodium, l'ettringite est le produit de stabilité final des hydrates d'aluminium, étant donné qu'à 24 heures, la pâte de ciment se compose déjà essentiellement d'ettringite. La dissolution des AFm pour aboutir à l'ettringite est quasi instantanée dans ces conditions d'exposition.

Mis en forme : Police :Non Italique

De même, la

Mis en forme : Justifié

Figure 0-19

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique, Couleur de police : Automatique

~~Figure 0-19~~ et la ~~Figure 0-20~~ Figure 0-20, montrent clairement que la distribution des espèces AFm et AFt est différente pour une pâte de ciment au jeune âge et une pâte de ciment mature. Par conséquent, le processus de précipitation de l'ettringite en présence

Mis en forme : Police :Non Italique

d'une source extérieure infinie de sulfate n'est pas la même. Au jeune âge, l'ettringite s'est formée en continue dès le contact avec la solution de sulfate de sodium. Dans le cas des pâtes de ciment mature, c'est à partir de la dissolution de l'AFm que l'ettringite s'est formée. Ainsi, les conditions de sursaturation ne sont pas les mêmes dans les deux cas. Par conséquent, les pressions de cristallisation liées à l'activité ionique ne sont pas les mêmes.

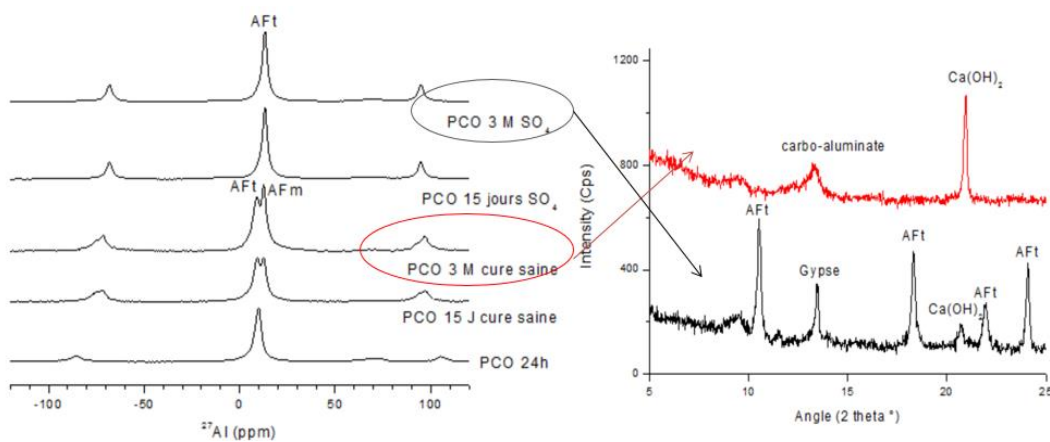


Figure 0-18 : Suivi dans le temps de l'évolution de la distribution des espèces aluminium par RMN de l' $^{27}\text{Al}$  (à gauche), associé aux résultats de DRX (à droite) pour confirmation des pics. Spectres réalisés sur poudres de pâtes de ciment PCO-0,60-JA, en surface de l'échantillon [0-1 mm] à différentes échéances de cure saine et d'ASE.

A ce stade, nous pouvons conclure que la quantité d'AFt ou de gypse précipitée n'explique pas à elle seule les éventuelles dégradations (un suivi d'augmentation de volume est insuffisant). En effet, la formation d'espèce avec un volume molaire plus grand que le réactif ne semble pas être une condition suffisante pour expliquer les dégradations mécaniques.

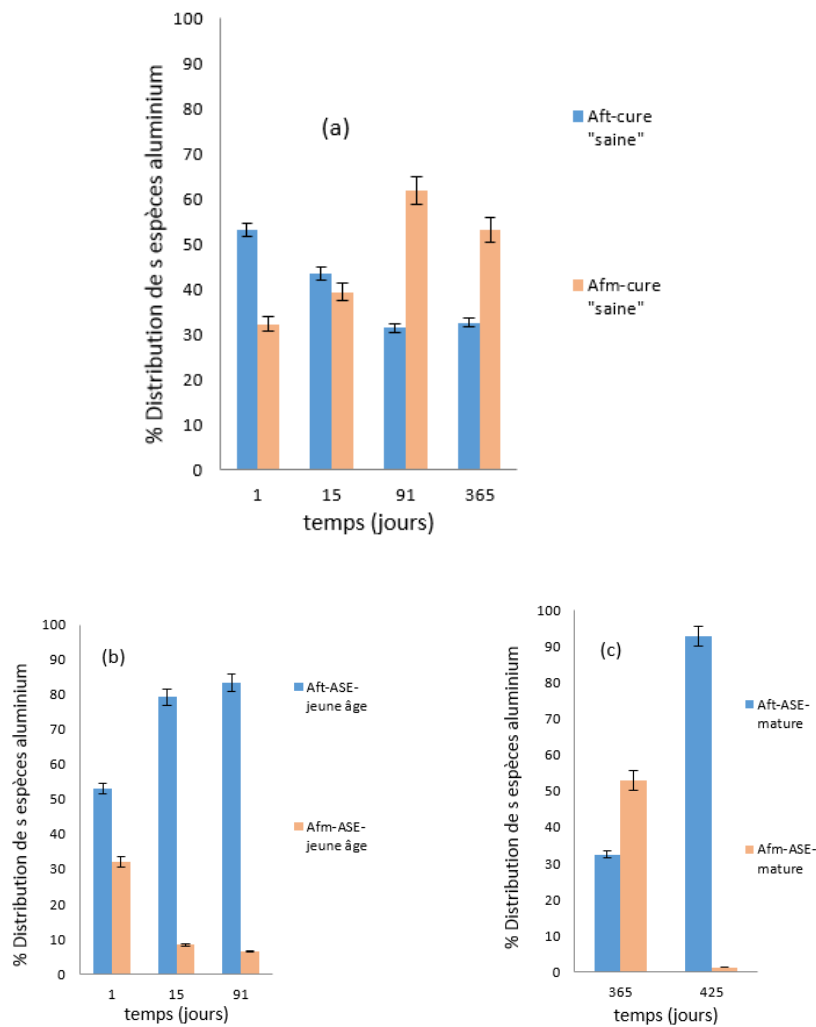


Figure 0-19 : récapitulatif de la distribution des principales espèces aluminium (AFm/AFt) dans la pâte de ciment en fonction de l'échéance de cure saine (a), de l'échéance d'ASE pour une exposition dès le jeune âge (b) et de l'échéance d'ASE dans le cas des pâtes matures, dans la première profondeur de l'échantillon [0-1 mm].

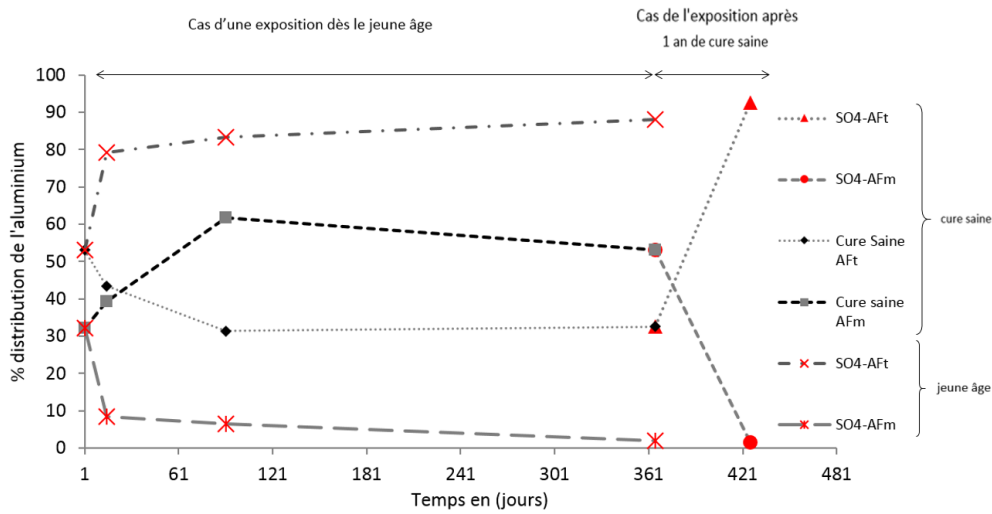


Figure 0-20 : Synthèse de l'évolution dans le temps des phases AFm et AFt dans la première profondeur à partir de la surface exposée de l'échantillon, le long de la cure saine, dès le jeune âge et pour une contamination (ASE) après 1 an de cure saine.

Les processus de dissolution/précipitation semblent avoir une influence importante sur les mécanismes de dégradation (Cf. [Figure 0-21](#)). Mais, la gamme de taille de pore dans laquelle précipitent les phases sulfatées (ettringite et/ou gypse) est aussi un paramètre important qui conduit à la création ou non de contraintes supérieures à la résistance en traction du matériau.

Mis en forme : Police :Non Italique

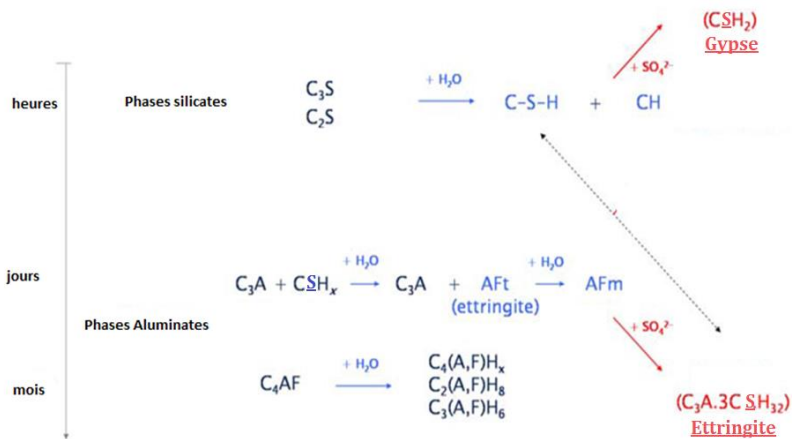


Figure 0-21 : récapitulatifs des réactions chimiques possibles entre les hydrates de la pâte de ciment et les ions sulfate apportés par la solution environnante.

### 1.15.3 Suivi de la modification de la distribution de taille de pore dans les deux cas d'exposition

Avant mise en contact avec la solution de sulfate de sodium, nous avons réalisé des essais de porosimétrie au mercure, pour déterminer la porosité des pâtes de ciment et la distribution de la taille des pores. Les résultats sont tracés sur la [Figure 0-22](#) ~~Figure 0-22~~.

Mis en forme : Police :Non Italique

A 24 heures, la pâte de ciment PCO-0,60 a une porosité environ 20 % plus importante que la pâte de ciment après un an de cure. Aussi, la gamme de pore majoritaire au jeune âge est celle des pores capillaires. Alors qu'après 1 an de cure, la distribution de la taille des pores montre une porosité nettement plus fine.

Par conséquent, au très jeune âge, l'espace dans lequel précipite l'ettringite ou éventuellement le gypse est assez large pour ne pas engendrer des contraintes expansives, au moins à moyen terme.

Dans la [Figure 0-23](#) ~~Figure 0-23~~, nous traçons l'évolution de la distribution de la taille des pores, selon l'échéance de cure saine et de l'ASE, pour les deux cas d'exposition. L'effet de la lixiviation au jeune âge est mis en évidence après 1 mois d'ASE dans le cas du jeune âge. Sauf que la distribution de la taille de pore après 2 mois d'ASE est affinée et tend vers la gamme de pore entre 10 nm et 100 nm. Ce qui confirme qu'au jeune âge, l'hydratation, la lixiviation et la précipitation d'espèces sulfatés sont trois phénomènes en compétition, ce qui rend difficile de faire la part de chaque processus dans l'évolution de la porosité. Par ailleurs, dans le cas des pâtes de ciment matures, c'est l'ASE qui semble dominer étant donné que la distribution de la taille de pores tend encore vers une gamme plus petite (de l'ordre de 10 nm), malgré l'hydratation quasi-complète du matériau, ce qui suggère que la précipitation d'AFt et de gypse se fait dans une porosité beaucoup plus petite que dans le cas du jeune âge.

Mis en forme : Police :Non Italique

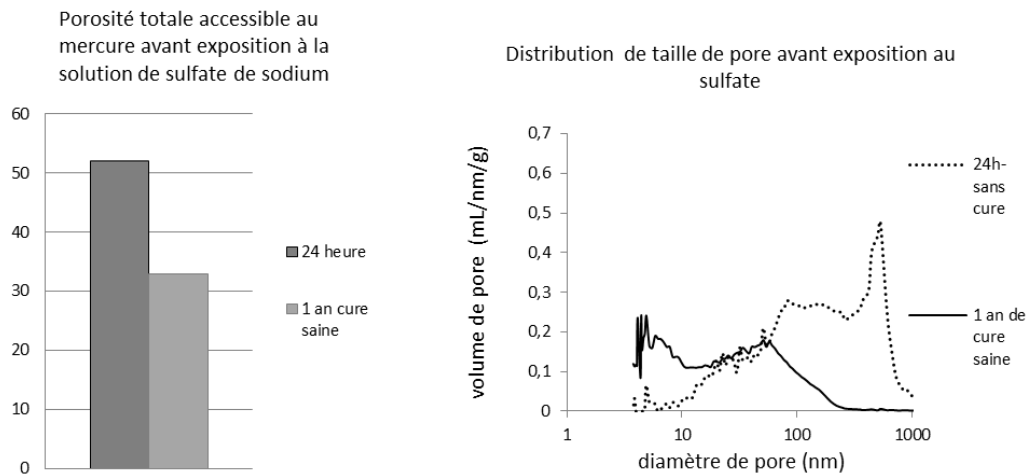


Figure 0-22 : Etat de la porosité initiale (avant ASE) déterminé par Porosimétrie à mercure. A gauche : % de la porosité totale accessible au mercure. A droite : distribution de la taille des pores.

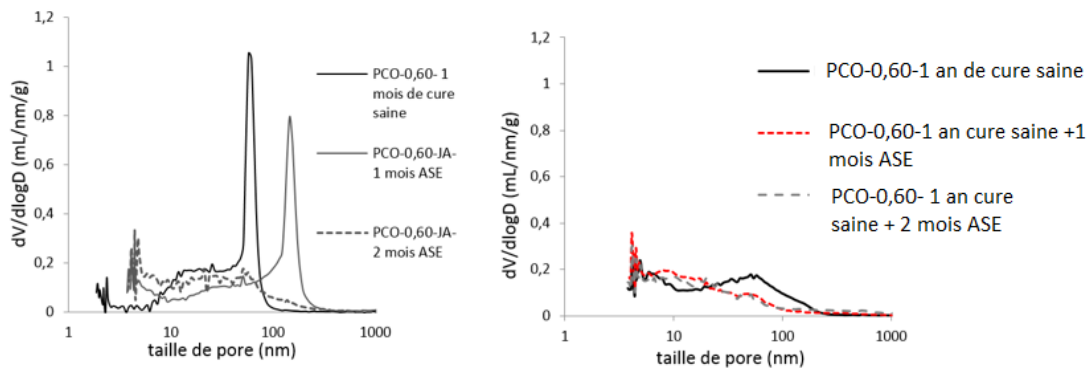


Figure 0-23 : évolution de la distribution des tailles de pores durant l'ASE, dans le cas d'une exposition dès le jeune âge (à gauche), dans le cas des pâtes de ciment matures (à droite).

## 1.16 Conclusion

L'approche de l'ASE proposée par l'étude des profils de transport d'ions sulfate permet une description détaillée du processus d'initiation de l'attaque, en mettant en évidence la complexité du phénomène de transfert des ions sulfate vers la matrice cimentaire. En

effet, les résultats discutés dans ce chapitre montrent que l'attaque sulfatique externe est d'abord initiée par un phénomène couplé « chimie-transport », indépendamment de la maturité du matériau (jeune âge/mature). Ce phénomène conduit à l'apparition d'un front de réaction dans la porosité du matériau. La profondeur de ce front de réaction est très superficielle, de l'ordre de quelques mm (zone contaminée par les ions sulfate). De plus, cette profondeur est quasi indépendante du degré d'hydratation du matériau, du rapport E/C et par conséquent de la porosité du matériau. L'avancée de ce front d'attaque est très lente dans le temps et dépend des réactions chimiques entre les ions sulfate cumulés en surface et les espèces disponibles dans la solution interstitielle. Une fois les espèces aluminium et calcium épuisées à une profondeur  $x$ , la profondeur du front augmente de  $x+\Delta x$ . Une exposition dès le jeune âge a finalement peu d'influence sur la profondeur du front d'attaque. Ce résultat est au moins valable pour une comparaison des profils de sulfate, durant les deux premiers mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium. Dans le cas du jeune âge, la quantité de sulfate ayant initialement pénétré dans le matériau varie selon le ratio E/C. Cette différence est négligeable dans le cas des pâtes matures (après 1 an de cure).

De surcroît, l'ASE s'accompagne d'une décalcification par lixiviation des ions calcium sur toute la zone contaminée, ce qui contribue au changement de l'équilibre thermodynamique local. Cette décalcification a pour origine la consommation de la Portlandite et aussi la décalcification des C-S-H (une fois la réserve en CH épuisée). Cette lixiviation permet de rassembler les conditions favorables à la formation d'Aft et de gypse avec l'apport externe infini en sulfate. Ces phénomènes ont lieu dans les deux cas d'exposition (jeune âge et mature) mais avec des conséquences mécaniques différentes sur le matériau. En effet, malgré une résistance mécanique initiale plus faible au jeune âge, les pâtes de ciment ne présentent aucune dégradation. Alors que les pâtes de ciment matures, se dégradent rapidement par gonflement et fissuration dans le cas des PCO-0,60.

Par conséquent, la précipitation de ces espèces n'est pas suffisante à elle seule pour expliquer les dégradations mécaniques. Le processus de dissolution/précipitation et également les pressions de cristallisation produites localement sont une condition nécessaire pour générer ces endommagements mécaniques, condition évidemment

dépendantes de la porosité locale du matériau, ce qui confirme que la théorie d'expansion par augmentation du volume molaire, comme proposé dans des études antérieures [210,211] (volume du réactif < volume du produit) ne suffit pas pour expliquer les dégradations mécaniques par l'ASE. La théorie basée sur l'idée de la pression de cristallisation dans des conditions de sursaturation et avec un accroissement du cristal dans un espace confiné semble être plus adaptée pour expliquer ce phénomène [204].





## **EFFET DU LAITIER SUR L'ASE DES LE JEUNE AGE ET APRES MATURATION**

*Le comportement des pâtes de ciment à base de ciment Portland a été étudié dans le cadre d'une ASE à l'état mature (chapitre 3) et à jeune âge (chapitre 4). Généralement, dans les ouvrages maritimes, les tunnels ou les fondations profondes, les bétons formulés sont des bétons à base d'un ciment composé, comme les ciments au laitier par exemple (de type CEM III/A). Souvent, la substitution d'une partie du ciment par des laitiers de haut fourneau dans les bétons exposés à des milieux riches en sulfate semble assurer une certaine résistance vis-à-vis de l'ASE. Cependant, ces matériaux sont connus pour leur hydratation latente et leur résistance mécanique différée dans le temps. Ainsi, des questions se posent sur leur réponse vis-à-vis de l'ASE, s'ils sont exposés dès le jeune âge. L'objectif de ce chapitre est de comparer le comportement des pâtes de ciment au laitier vis-à-vis de l'ASE à celui déjà étudié sur les pâtes de ciment Portland.*

*Dans le présent chapitre, nous étudions l'impact d'un ciment au laitier de type CEM III/A (62 % d'ajout de laitier, dans notre cas) sur le comportement physico-chimique des pâtes de ciment dès le jeune âge et après 1 an de cure saine. Nous commençons ce chapitre par l'exposition des monitorings visuels des pâtes de ciment. La deuxième partie sera consacrée à l'étude du transfert ionique. Ensuite, le matériau sain est caractérisé sur les pâtes jeunes et matures. L'impact de l'ASE sur l'évolution de la microstructure est étudié en quatrième partie, pour les deux conditions de cures.*

## 1.17 Observations visuelles

### 1.17.1 Suivi des pâtes de ciment PCL, exposées à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge.

Nous avons suivi visuellement les pâtes de ciment PCL tout au long de la durée de contact avec la solution de sulfate de sodium. La [Figure 0-1](#) et la [Figure 0-2](#) illustrent les dégradations apparentes, dans le cas d'une exposition dès le jeune âge. Ces dégradations ont eu lieu dès les trois premiers mois de l'ASE dans le cas des PCL-0,60-JA (Cf. [Figure 0-1](#) (a)). Les fissures longitudinales progressent des bords vers le centre des échantillons ([Figure 0-1](#) (b)). Ces fissures sont suivies de fissures transversales en surface. Il se forme, par la suite un écaillage en surface des corps d'épreuve. Cet écaillage est accompagné par une perte de matière et une décohésion de la pâte de ciment. Après 1 an de contact avec la solution de sulfate de sodium, la ruine des pâtes de ciment est totale, dans la partie immergée des éprouvettes ([Figure 0-2](#)). En effet, l'endommagement n'est plus seulement en surface mais des fissures transversales traversantes (profondeur moyenne d'environ 2 cm) apparaissent, suggérant l'existence de fortes contraintes de traction (bien supérieures aux contraintes admissibles par la pâte de ciment) à l'origine de cette ruine.

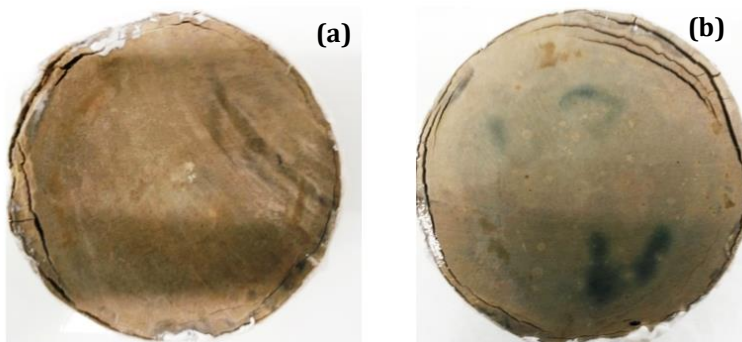


Figure 0-1 : (a) Début de fissuration apparue au bord de l'échantillon PCL-0,60-JA, après 3 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium observée sur 3 corps d'épreuve dans le même bain ; (b) suivi de l'évolution des pâtes de ciment PCL-0,60-JA, à 6 mois de l'ASE.



*Figure 0-2 : Ecaillage totale de la surface exposée (perte de cohésion totale) de la pâte de ciment PCL-0,60-JA, avec évolution des fissures transversale à des fissures traversantes en profondeur, après 1 an de contact avec la solution de sulfate de sodium.*

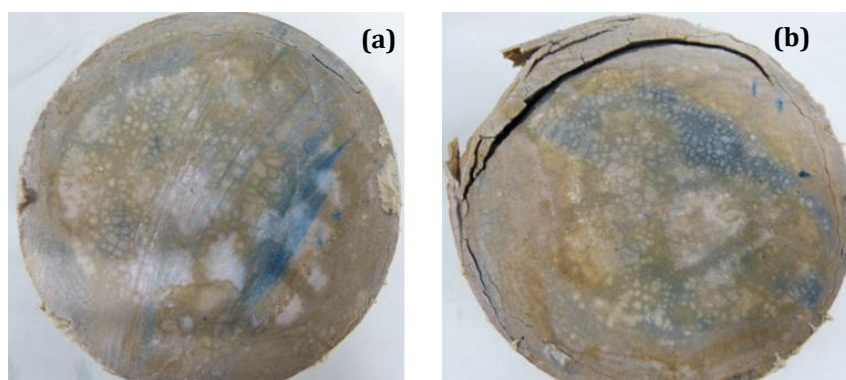
D'après de récentes recherches [213, 214], l'expansion dans les matériaux cimentaire est déclenchée une fois que la pénétration d'ions sulfate atteint une proportion critique de la section transversale des échantillons. Ce qui induit par la suite une expansion globale (après une expansion localisée). En conséquence, le matériau est divisé en une zone surfacique endommagée et un cœur sain, avec des fissures transversales, ce qui était observé dans le cas des pâtes de ciment Portland matures dans notre étude (Cf. Chapitre 3, section 2). Le comportement des matériaux cimentaires à base de laitier semble un peu différent. En effet, comme illustrée sur la [Figure 0-2](#) et comme déjà observée dans une étude récente [212], la dégradation suite à l'ASE dans le cas des liants au laitier se produit par une perte de matière en surface plus que par une expansion macroscopique.

### **1.17.2 Suivi des pâtes de ciment PCL, exposées à la solution de sulfate de sodium après 1 an de cure saine**

La réponse mécanique (en termes d'orientation des fissurations) de la pâte de ciment PCL-0,60, vis-à-vis de l'ASE, après un an de cure saine est similaire à celle des pâtes de ciment PCL-0,60-JA. En effet, les macro-fissurations suivent la même direction et la même évolution que dans le cas d'une exposition dès le jeune âge. Cependant, cette réponse est bien plus différée dans le temps. Une légère fissure périphérique partant des bords de la pâte de ciment est détectée après 1 an et deux mois d'ASE (première observation à 422 jours). De plus, l'évolution de la dégradation observée n'est pas aussi

brutale et n'atteint pas encore le cœur de l'échantillon (après 1 an et 3 mois d'ASE) (Cf. [Figure 0-3](#) ~~Figure 0-3~~).

Rappelons ici que dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60, exposée dès le jeune âge, aucune dégradation n'est observée, même après 1 an et 6 mois d'ASE. Or dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60 matures, la ruine brutale du matériau est déjà atteinte après deux mois de contact avec la solution de sulfate de sodium. Par conséquent, l'inverse se produit dans le cas des pâtes de ciment au laitier (PCL).



*Figure 0-3 : Dégradations observées sur pâte de ciment matures PCL-0,60 ; (a) début de fissuration en périphérie détecté après 1 an et deux mois de contact (422 jours) avec la solution de sulfate de sodium ; (b) décohésion et apparition brutale de fissures transversales après 1 an et 3 mois de contact avec la solution de sulfate de sodium (450 jours).*

### 1.17.3 Suivi visuel des pâtes de ciment PCL-0,45 exposées dès le jeune âge et après maturation à la solution de sulfate de sodium

Pour les pâtes de ciment PCL-0,45-JA, la même dégradation est observée après 6 mois d'ASE pour une exposition dès le jeune âge (Cf. [Figure 0-4](#) ~~Figure 0-4~~). Ces échantillons montrent aussi, une réponse mécanique identique aux précédents corps d'épreuve. Le début de la dégradation différé dans le temps (1 an au lieu de 3 mois) peut être expliqué par une meilleure résistance mécanique pour un E/C plus faible.

Mis en forme : Police :10 pt, Italique



Figure 0-4 : Fissurations longitudinales partant du bord du disque de pâte de ciment PCL-0,45-JA, après 1 an de contact avec la solution de sulfate de sodium.

Cet effet du ratio E/C sur les mécanismes de dégradation par ASE a été étudié dans la littérature. En effet, des études antérieures [213, 214] ont montré qu'en variant le E/C, la diffusion des ions sulfate est réduite même si l'expansion n'est pas pour autant empêchée. Cette dernière est juste différée dans le temps, indépendamment du liant étudié (même les liants à faible teneur en  $C_3A$ ). De plus, cette étude a montré qu'une fois que l'initiation de l'expansion a commencé, le taux d'expansion est presque similaire pour les deux matériaux à différents E/C. Cette expansion induit dans tous les cas une fissuration continue et transversale.

## 1.18 Profils de transfert des ions sulfates, aspect cinétique de l'ASE, mode de transfert et auto-ralentissement

### 1.18.1 Profils de transfert des ions sulfate dans le cas des pâtes de ciment matures PCL-0,60

Les profils de transfert des ions sulfate sont tracés sur la [Figure 0-5](#), pour les pâtes de ciment matures PCL-0,60. Ces profils sont tracés pour les deux premières échéances d'exposition à la solution de sulfate de sodium (1 et 2 mois d'exposition). Ils

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique, Couleur de police : Automatique

Mis en forme : Police :

sont ensuite comparés à ceux mesurés dans le cas des pâtes de ciment matures PCO-0,60, sur la ~~Figure 0-6~~ **Figure 0-6**. Dans le cas des pâtes de ciment matures PCL-0,60, durant les deux premiers mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium, les profils de transfert des ions sulfate montrent une faible profondeur de propagation (environ 3 mm). La teneur maximale en sulfate mesurée en surface est d'environ 5,5 %. Sur cette zone de front, la distribution de la teneur en sulfate mesurée est mieux répartie, comparée aux teneurs mesurées sur pâtes de ciment Portland. En effet, pour ces dernières, la teneur mesurée sur la première épaisseur est systématiquement plus grande que sur les épaisseurs suivantes (Cf. Chapitre 3. Section 1).

**Mis en forme :** Police : 12 pt, Non Italique, Couleur de police : Automatique

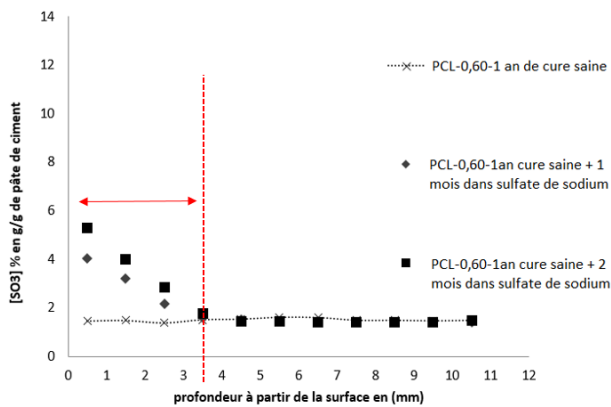


Figure 0-5 : Profils de transfert des ions sulfate dans le cas de la pâte de ciment mature PCL-0,60, après 1 mois et deux mois de contact avec la solution de sulfate de sodium.

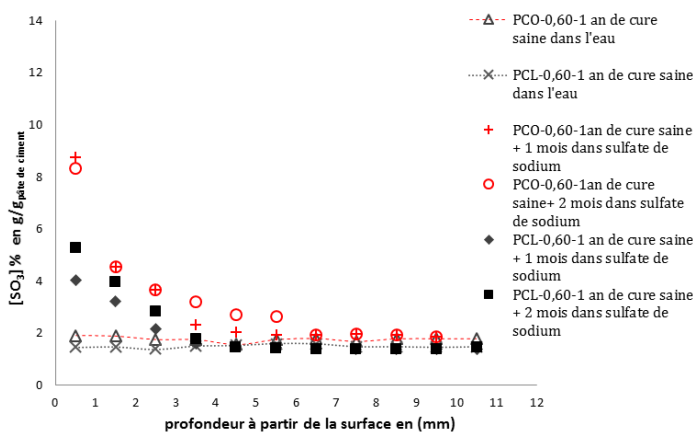


Figure 0-6 : Profils de transfert des ions sulfate. Mise en évidence de l'effet du type de ciment.

La migration des ions sulfate vers la matrice cimentaire est réduite en général dans le cas des pâtes de ciment au laitier [215]. Cette réduction (3 % en g/g<sub>pâte de ciment</sub>) est surtout marquée au niveau de la première profondeur [0-1 mm]. Ceci peut être expliqué par la distribution porale plus fine et par la faible connectivité de la porosité capillaire dans le cas des pâtes de ciment au laitier avec une tortuosité plus importante (Cf. [Figure 0-7](#) ~~Figure 0-7~~). De plus, nous rappelons que la profondeur du front de propagation des ions sulfate est plus faible dans le cas des PCL-0,60 (un front de 3 mm comparé à 5,5 mm). Il est aussi important de noter que les concentrations en sulfate mesurées en surface des pâtes de ciment PCL-0,60 sont supérieures aux concentrations attendues d'un simple équilibre entre la solution extérieure et la solution interstitielle de la pâte de ciment, tout comme les teneurs mesurées en surface sur les pâtes de ciment PCO-0,60. Par conséquent, en dépit d'une teneur en aluminium plus grande dans le ciment CEM III/A, la fixation des ions sulfate est plus faible. Ce qui suggère que la disponibilité des phases aluminium pour fixer les ions sulfate n'est pas l'unique paramètre influençant l'interaction chimique entre les ions sulfate et les hydrates de la pâte de ciment. La teneur en ion calcium disponible dans la solution interstitielle serait un facteur tout aussi important dans ces interactions [215, 216].

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique

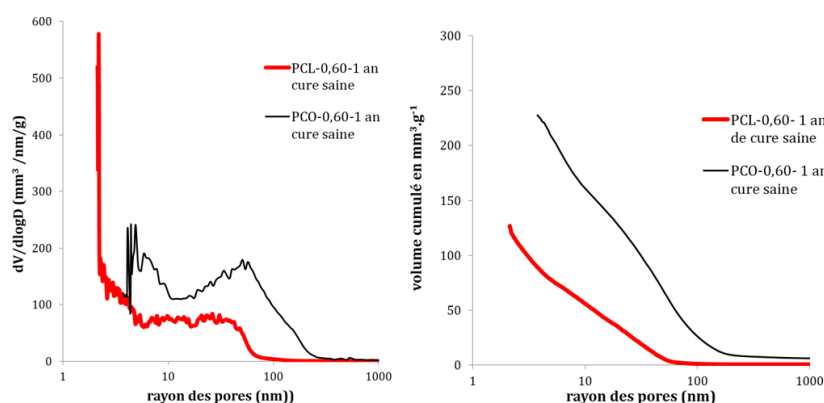


Figure 0-7 : Distribution de la taille des pores mesurée par porosimétrie à mercure sur les pâtes de ciment PCO-0,60 et PCL-0,60, après 1 an de cure saine et avant exposition aux solutions salines.



### 1.18.2 Profils de transfert des ions sulfate dans le cas des pâtes de ciment jeunes, PCL-0,60-JA

L'effet d'une exposition à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge, a été étudié sur les pâtes de ciment à base de CEM III/A âgées de 24 heures (PCL-0,60-JA). Sur la ~~Figure 0-8~~ ~~Figure 0-8~~, nous traçons les concentrations en sulfate en % g/g<sub>pâte de ciment</sub> en fonction de la profondeur en mm. Les profils sont mesurés tous les 15 jours d'ASE, durant les deux premiers mois de contact avec la solution de sulfate de sodium puis tous les mois après cette échéance. La durée de l'essai (ASE) dans cette condition d'exposition (jeune âge) a été de 4 mois, ensuite les échantillons n'étaient plus exploitables à cause des fissurations apparues en surface (Cf. section 2.1).

La ~~Figure 0-8~~ ~~Figure 0-8~~ montre une migration importante d'ions sulfate dès les 15 premiers jours d'ASE (environ 6,2 % en g/g<sub>pâte de ciment</sub>). Cette migration représente  $\frac{3}{4}$  de la quantité finale mesurée en surface après 4 mois d'ASE. La part importante de la contamination par les ions sulfate est donc quasiment faite dès les 15 premiers mois d'essai (idem pour les PCO-0,60-JA). Le front de propagation des ions sulfate d'une profondeur de 3 mm reste identique durant les 4 mois d'ASE. A l'exception de l'échéance à 4 mois où une augmentation légère de cette épaisseur est enregistrée (0,50 mm). Cette augmentation est certainement relative aux fissurations apparues sur l'échantillon qui favorisent davantage la migration des ions sulfate vers le cœur des éprouvettes (Cf. section 2.1). Ces fissures rendent difficile la précision de mesures sur la profondeur, d'où la décision d'arrêter les mesures après 4 mois d'essai.

D'autre part, il a été constaté qu'avec un front de contamination en ions sulfate stable, seule la teneur mesurée en sulfate augmente surtout pour les épaisseurs entre 1 mm et 2,50 mm. Ceci suggère que la fixation des ions sulfate en surface dépend des ions calcium et aluminium disponibles dans la solution interstitielle et donc elle dépend de la dissolution des hydrates. Par conséquent, l'avancée en profondeur des ions sulfate est possible une fois ces espèces épuisées. Ce résultat rejoint celui confirmé dans les chapitres 3 et IV, pour le cas des pâtes de ciment Portland.

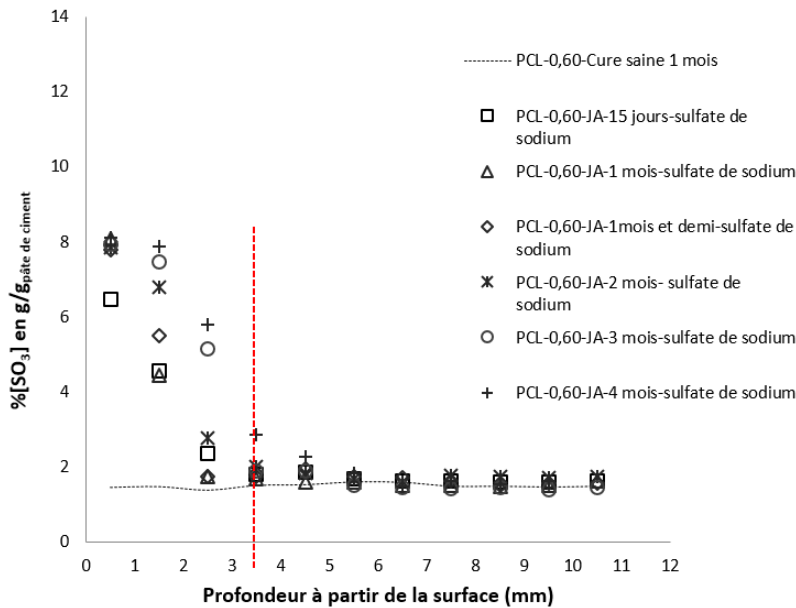


Figure 0-8 : Profils de transfert des ions sulfate dans le cas du jeune âge pour les pâtes de ciment PCO-0,60-JA, avec un suivi durant 4 mois de contact avec la solution de sulfate de sodium.

Sur la [Figure 0-9](#) [Figure 0-9](#), nous comparons les deux profils de transfert d'ions sulfate des pâtes de ciment PCL-0,60-JA et PCO-0,60-JA après 3 mois d'ASE (échéance pour laquelle un début de dégradation est observé pour les pâtes de ciment PCL-0,60-JA). Nous constatons que les fronts de contamination à cette échéance sont quasi-identiques. Seule la teneur en sulfate mesurée en zone très proche de la surface est différente. En effet, cette teneur en surface est de 4 % à 2 % plus grande pour la pâte de ciment Portland sur les deux premières profondeurs. Cette différence est ensuite dissipée pour les épaisseurs plus profondes. Cette concentration forte dans le cas des PCO-0,60-JA peut avoir deux explications. La première est relative à la différence dans la distribution de la taille de pore. Cette dernière est un peu plus fine dans le cas des PCL-0,60-JA avant exposition à la solution de sulfate de sodium, comme le montre la [Figure 0-10](#) [Figure 0-10](#), induisant une diffusivité plus faible, bien qu'initialement, au niveau de la porosité capillaire et de la macroporosité, la pâte de ciment PCL-0,60-JA possède plus de pores dans cette gamme. Avec l'hydratation en présence de sulfate, cette porosité s'affine (une tortuosité plus grande) comme le montre la [Figure 0-11](#) [Figure 0-11](#). La deuxième explication

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique

est relative à la composition chimique des deux pâtes de ciment en termes de teneur en ions calcium et aluminium disponibles pour réagir avec les ions sulfate pénétrés dans la matrice cimentaire. Cette deuxième explication sera plus détaillée dans les sections 3 et 4.

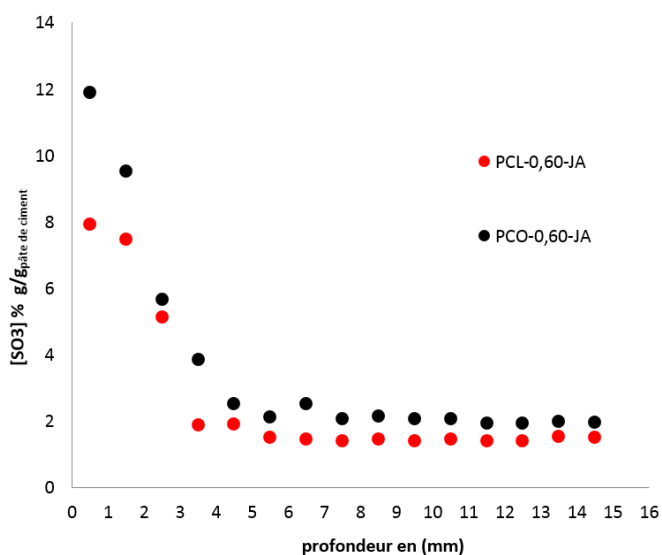


Figure 0-9 : Mise en évidence de l'impact du laitier sur le transfert des ions sulfate pour une exposition dès le jeune âge et durant 3 mois à la solution de sulfate de sodium.

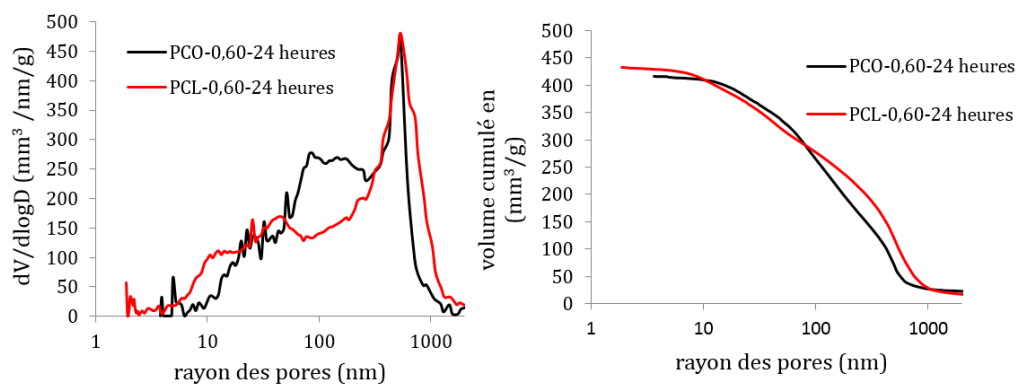


Figure 0-10 : Distribution de la taille des pores pour les pâtes de ciment PCO-0,60-JA et PCL-0,60-JA, avant exposition à la solution de sulfate de sodium.

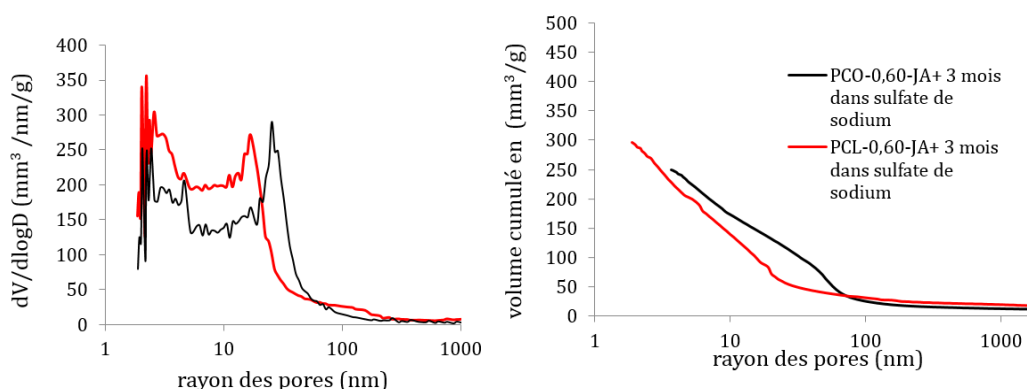


Figure 0-11 : Distribution de la taille des pores pour les pâtes de ciment PCO-0,60-JA et PCL-0,60-JA, après 3 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium.

### 1.18.3 Effet d'une exposition dès le jeune âge sur les pâtes de ciment

#### PCL-0,60

Sur la ~~Figure 0-12~~ Figure 0-12, nous comparons les profils de transfert des ions sulfate des pâtes de ciment au laitier, pour les deux conditions de cure avant l'essai d'ASE. Les profils montrent une différence sur la concentration des ions sulfate en surface. Cette concentration est presque 1.3 fois plus forte pour une exposition dès le jeune âge. Sauf que cette différence devient négligeable sur le reste de la zone contaminée (au-delà de 2 mm). Ces concentrations fortes mesurées en surface des pâtes de ciment au jeune âge peuvent être expliquées par la disponibilité plus importante des espèces calcium et aluminium en cette zone et à cette échéance courte de l'hydratation. Surtout qu'en cette zone proche de la surface, la lixiviation des ions calcium pourrait être plus importante. Ces concentrations peuvent aussi avoir pour origine la porosité plus importante en cette zone lors d'une exposition dès le jeune âge.

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique

Le front de propagation des ions sulfate est identique dans les deux conditions d'exposition. Ce qui suggère que la compétition entre l'hydratation et la pénétration des ions sulfate peut être à l'origine du ralentissement du front.

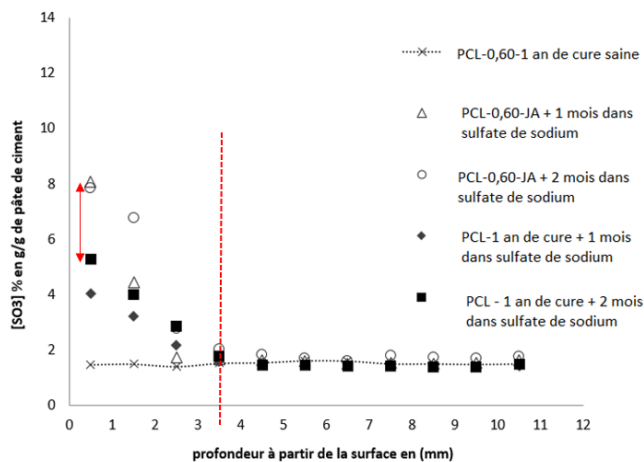


Figure 0-12 : profils de transfert des ions sulfate mis en évidence de l'effet d'une exposition à la solution  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60 et PCO-0,60-JA

#### 1.18.4 Synthèse sur l'effet du ciment au laitier et de la cure sur le processus de transfert des ions sulfate

La migration des ions sulfate dans les mélanges de laitier est réduite par rapport à celle mesurée dans le cas des pâtes de ciment Portland. Le front de propagation dans les PCL-0,60 évolue peu avec les échéances d'ASE et reste inférieur à celui mesuré dans le cas des pâtes de ciment PCO. En effet, dès les 15 premiers jours d'exposition à la solution de sulfate de sodium, les mesures de profils montrent que la majorité du processus de transfert est déjà abouti. Ces résultats sont en cohérence avec une étude récente [212]. Dans cette étude, il a été montré que les ions sulfate qui pénètrent dans la matrice cimentaire au laitier sont fixés par les phases aluminates dans une zone très mince et proche de la surface. Ceci est expliqué par la finesse de la taille des pores et leur non connectivité. Le laitier semble aussi avoir un effet tampon dans les réactions chimiques de fixation des ions sulfate. Le front de propagation n'avance qu'une fois que toutes les phases aluminates disponibles ont réagi et ont été mises en réaction et consommées. Par conséquent la concentration en ions sulfate peut augmenter dans la solution interstitielle et si elle atteint une concentration critique (concentration pour laquelle les micro-cristaux d'AFm incorporés dans les C-S-H peuvent réagir pour former l'Aft), des

forces d'expansion peuvent alors être exercées localement provoquant un écaillage en surface, si la matrice contient suffisamment d'AFm.

De plus, selon nos investigations, ces observations sont valables pour les deux conditions d'exposition (jeune âge et après 1 an de cure saine). Cependant, la fixation des ions sulfate en surface est deux fois plus faible pour les pâtes de ciment matures. Ce qui n'était pas le cas pour les pâtes de ciment Portland, où la teneur en ions sulfate mesurée était peu affectée par la cure longue. Dans le cas des pâtes de ciment au laitier, la zone altérée est très mince entre 2,5 et 3,5 mm, indépendamment de la cure initiale. Il est clair aussi que la cinétique de propagation du front de pénétration des ions sulfate est rapidement ralenti après 1 mois d'exposition à la solution environnante dans les différents cas d'exposition. Ceci confirme notre conclusion sur le transfert des ions sulfate dans le cas des pâtes de ciment PCO, à savoir que la cinétique de propagation, même si elle est initialement pilotée par un gradient de concentration, a une cinétique de propagation qui est finalement freinée par l'interaction avec la microstructure.

De surcroît, pour tous les cas d'exposition et pour les deux liants étudiés, la teneur en sulfate mesurée à chaque profondeur ne reflète pas un simple équilibre entre la concentration de sulfate dans la solution environnante et celle dans la solution interstitielle, mais reflète plutôt la teneur en phases solides précipitées suite à l'interaction avec la microstructure. Ce qui rejoint les conclusions de récentes études sur ce sujet [215, 217, 218].

Avant d'aller plus loin dans les investigations expérimentales complémentaires, ces résultats suggèrent que la lixiviation serait réduite dans le cas du ciment au laitier, si on considère la baisse de la quantité de sulfate mesurée en surface comparée au cas du ciment Portland. En effet, la lixiviation est un facteur moteur dans le processus du transfert et d'interaction avec la matrice cimentaire, comme déjà confirmé dans les chapitres III et IV et dans la littérature [213, 219]. En effet, selon ces dernières études, la lixiviation de la portlandite est un des processus clés dans l'ASE. Ce phénomène semble contribuer à l'accélération de la cinétique de diffusion des ions sulfate en accroissant la porosité de la zone contaminée. En outre, dans le cas des pâtes de ciment Portland

matures, le lessivage de la chaux commence probablement dès l'exposition à la solution sulfatée, alors que dans le cas des pâtes de ciment au laitier la quantité de portlandite est initialement plus faible. Par ailleurs, cette différence dans les cinétiques de lixiviation pourrait être due à la connectivité plus faible de la porosité capillaire dans le cas des pâtes de ciment au laitier par rapport à celles de Portland pur. Nous apporterons une réponse à ces hypothèses dans les sections 3 et 4 dans ce chapitre.

## **1.19 Caractérisation du matériau jeune et mature, avant exposition à la solution de sulfate de sodium**

Dans un premier temps, il est nécessaire de caractériser et quantifier les différentes phases (hydrates et anhydres) de la pâte de ciment avant leur exposition aux différentes solutions salines. Au jeune âge, l'équilibre hydrique et chimique n'est pas atteint et les hydrates de la matrice cimentaire sont en évolution. Pour faire la part des produits d'hydratation de ceux néoformés par l'ASE, les pâtes de ciment sont caractérisées au jeune âge.

Dans cette section, des analyses chimiques quantitatives (RMN MAS, ATG/ATD, porosimétrie à mercure) et qualitatives (DRX, MEB) sont réalisées sur les pâtes de ciment PCL-0,60, au jeune âge et après maturation. Ces analyses sont systématiquement comparées aux résultats obtenus sur pâtes de ciment Portland.

### **1.19.1 Suivi et quantification du taux d'hydratation et de l'évolution des C-S-H**

Le ciment CEM III/A utilisé dans cette étude est un ciment avec 62 % de substitution en laitier. Ainsi, la teneur en C-S-H dans la pâte de ciment et la distribution des chaînes Q<sup>1</sup> et Q<sup>2</sup> seront différentes du cas pâte de ciment CEM I. Sur la ~~Figure 0-13~~*Figure 0-13*, les spectres de RMN du <sup>29</sup>Si sont illustrés avec une analyse à partir de l'état anhydre du ciment et jusqu'à un an d'hydratation. L'analyse du ciment anhydre est nécessaire dans ce cas pour définir la position du pic relatif au silicium du laitier anhydre afin de le

prendre en compte dans la décomposition (Cf. Annexe C et [Figure 0-13](#)~~Figure 0-13~~). Toutes les analyses RMN MAS sont faites sur un prélèvement correspondant à 1 mm de profondeur à partir de la surface de la pâte de ciment.

Pour rappel, par taux d'hydratation des phases anhydres mentionné dans tout le manuscrit, nous désignons l'avancement de la formation des C-S-H (représentés par les  $Q^1$  et  $Q^2$  en RMN du  $^{29}\text{Si}$ ) issus de l'hydratation des phases anhydres (représentés par les  $Q^0$ ). Dans notre cas, le taux d'hydratation correspond aux mêmes temps à la somme des pourcentages des espèces  $Q^1$  et  $Q^2$  (% C-S-H), car aucune espèce  $Q^3$  et  $Q^4$  (gel de silice) n'a été détectée dans les spectres. Ces espèces peuvent aussi être détectées dans le cas où les pâtes de ciment ont subi une carbonatation indésirable durant la cure [220].

Les spectres obtenus ont permis de mettre en évidence l'hydratation lente du laitier, comparée à celle du CEM I. En effet, comme décrit dans la littérature [222, 223], l'activation des laitiers due à l'hydratation du clinker dans les CEM III/A est un phénomène lent. Le taux d'hydratation des pâtes PCL-0,60 est d'environ 77 % après 1 an de cure saine dans l'eau. Alors que pour les pâtes PCO-0,60, ce taux est d'environ 95% après la même échéance de cure (Cf. [Figure 0-14](#)~~Figure 0-14~~). Par conséquent, la microstructure des PCL est encore évolutive dans le temps et ces pâtes peuvent encore former des C-S-H, ce qui est moins le cas des pâtes de ciment Portland dont l'hydratation est quasi-complète. De plus, l'évolution de la distribution des chaînes de C-S-H en  $Q^1$  et  $Q^2$  est lente dans le temps.



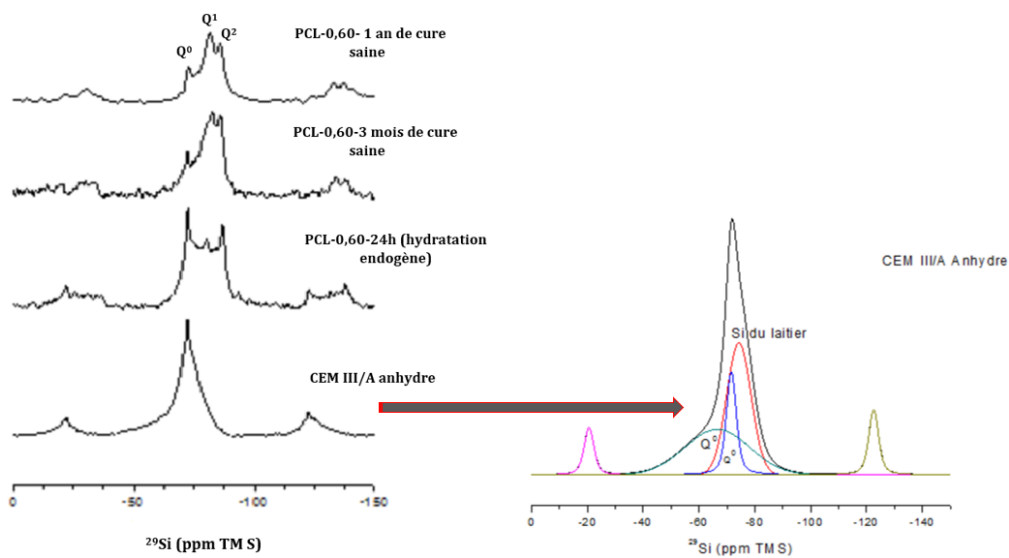


Figure 0-13 : Suivi de l'évolution des phases silicates par RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  réalisé sur pâtes de ciment à base de CEM III/A, de l'état anhydre jusqu'à 1 an d'hydratation de la pâte de ciment.

Les évolutions des longueurs moyennes de chaînes de C-S-H pour les deux matériaux à 3 âges différents (24 heures, 3 mois et 1 an de cure saine) sont présentées sur la [Figure 0-15](#). En guise de rappel, ces longueurs moyennes de chaînes (LMC) sont calculées selon l'équation ci-dessous :

$$LMC = 2 + 2\left(\frac{Q^2}{Q^1}\right) \quad (1)$$

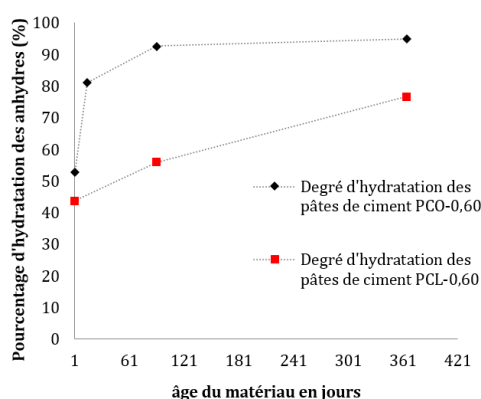


Figure 0-14 : Evolution du taux d'hydratation des silicates sur pâtes de ciment Portland et pâtes de ciment laitier, acquise par décomposition des spectres de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$

Les longueurs moyennes de chaînes illustrées sur la [Figure 0-15](#) augmentent (entre trois mois et un an) avec des temps de cures humides longues. Nous observons aussi que pour le CEM III/A, l'évolution des longueurs de chaînes est similaire à celle des pâtes de ciment PCO à partir de 3 mois de cure saine. Ces résultats sont cohérents avec ceux décrits dans la littérature sur ce sujet [221, 222, 223, 224]. En effet, la polymérisation des chaînes au cours du temps (ajout de monomères aux chaînes existantes) contribue à l'augmentation des longueurs de chaînes, sans dépasser, pour les pâtes de ciment Portland, les longueurs de 3 à 4,5. Or, une cure humide longue, en milieu non initialement saturée en chaux, affecte la microstructure par lixiviation. Ce phénomène provoque une décalcification de la portlandite et parfois des C-S-H, entraînant la modification dans la structure des chaînes (avec variation du rapport C/S). L'augmentation dans la longueur moyenne des chaînes entre 3 mois et 1 an de cure saine peut être expliquée par l'augmentation de la lixiviation dans le temps (diffusion des ions calcium de la CH et des C-S-H vers l'extérieur de la matrice). Ceci entraîne une polymérisation au lieu de l'augmentation des monomères. Alors qu'aux premiers mois de l'hydratation, c'est plutôt la précipitation massive sous forme de monomères de C-S-H qui se produit, ce qui contribue au début de l'hydratation à la diminution rapide de la porosité du matériau.

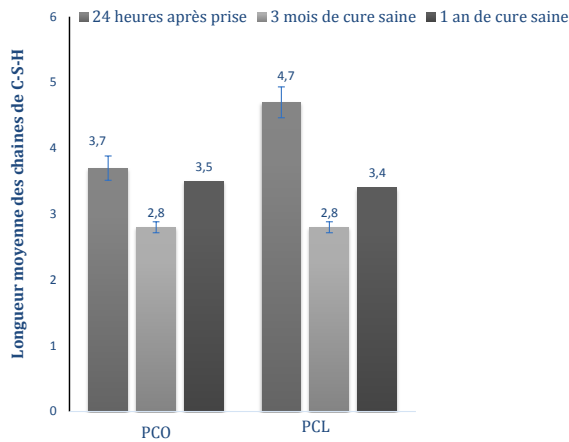


Figure 0-15 : Evolution des longueurs moyennes des chaînes de C-S-H, obtenue en exploitant les décompositions des spectres de RMN MAS  $^{29}\text{Si}$ , sur les pâtes de ciment saines (PCL-0,60 et PCO-0,60), à 3 âges différents.

### 1.19.2 Composition chimique globale des pâtes de ciment PCL-0,60

L'ensemble des phases observé par DRX est présenté sous forme de diffractogramme partiel (Figure 0-16). A titre de rappel, ces analyses sont réalisées sur les poudres de pâtes de ciment PCO et PCL (E/C = 0,60 en pourcentage massique) prélevées à partir de la surface. Les résultats bruts des analyses de DRX et les analyses thermiques sont exposés dans l'annexe A.

Les diffractogrammes de DRX tracés sur la Figure 0-16, montrent que la phase cristalline principale est la portlandite. Des traces de sel de Friedel sont aussi détectées. Cette présence de chloroaluminates peut s'expliquer par la teneur initiale de 0,2 % en chlorure dans le CEM III/A (contre 0,07 % dans le CEM I). On retrouve aussi quelques traces de phase anhydres, même après 1 an de cure saine (raies à 2,78 Å et 2,75 Å correspondant au  $\text{C}_3\text{S}$ ). Cependant le pic correspondant à l'ettringite est quasi absent. Les analyses de DRX n'ont pas détectées de calcite dans les pâtes de ciment analysées (observée dans le cas des pâtes de ciment PCO), confirmant que les poudres n'ont pas subi de carbonatation parasite.

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique

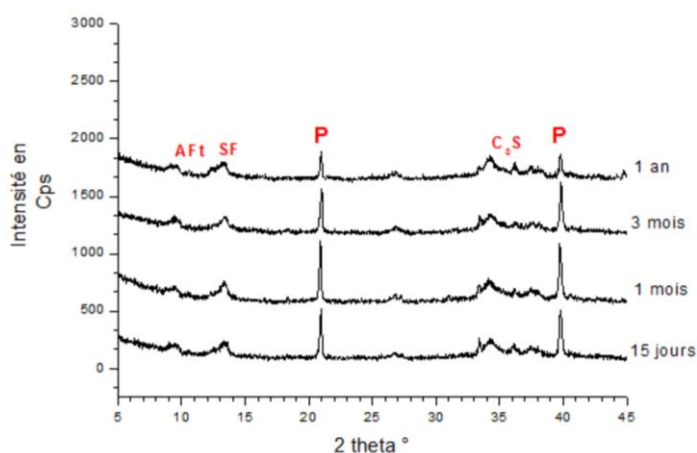


Figure 0-16 : Analyses des résultats de DRX sur les pâtes de ciment PCL-0,60, à différentes échéances de cure saine. AFt : ettringite; P : Portlandite ; SF : sel de Friedel ; C<sub>3</sub>S : alite

### 1.19.3 Estimation de la teneur en Portlandite

Dans cette section, les analyses se concentrent sur la teneur en portlandite et son évolution en fonction de la profondeur et du temps pour le liant CEM III/A (avec une comparaison aux résultats obtenus sur le CEM I).

Pour estimer l'évolution de la teneur en portlandite avec l'avancée de l'hydratation en conditions de cure saine, nous traçons sur la

Figure 0-17

Figure 0-17 (a) les différents profils de la teneur massique en CH (%) en fonction de la profondeur à partir de la surface (en mm). Les mêmes profils obtenus sur pâte de ciment PCO-0,60, pour deux échéances de cure saine (1 mois et 1 an) sont tracés sur la Figure 0-17 (b) dans le but de comparer l'effet d'une cure longue pour chaque liant étudié.

La quantité de portlandite est plus faible dans le cas de la pâte de ciment au laitier. Cette phase étant produite uniquement par le clinker, il est donc logique que la proportion de portlandite soit plus faible (le CEM III/A contient 38 % de clinker et 62 % de laitier). De plus, l'activation des laitiers consomme une partie de la portlandite.

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique

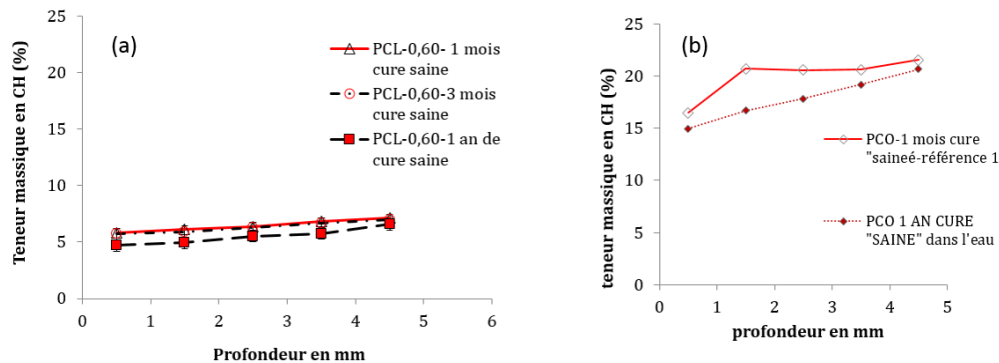


Figure 0-17 : Suivi de la teneur en Portlandite dans le temps et selon la profondeur pour les pâtes de ciment au laitier PCL-0,60 (a) et pour les pâtes de ciment Portland PCO-0,6 (b)

La différence entre ces deux valeurs correspond à la portlandite consommée pour l'activation du laitier, ramenée à la quantité de clinker dans le ciment. La comparaison des profils de teneur en portlandite entre les deux liants montre que la lixiviation dans l'eau est beaucoup plus intense dans le cas du CEM I. En effet, la quantité de portlandite lixiviée est d'environ 5 % dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60 contre moins de 2 % dans le cas des PCL-0,60. La pâte de ciment au laitier contient moins de portlandite et donc la lixiviation en volume est plus faible comparée au CEM I, conduisant à des plus faibles variations de porosité en surface. Si cette faible sensibilité à la lixiviation se confirme aussi durant l'ASE, elle pourrait expliquer la pénétration faible des ions sulfate dans les pâtes de PCL-0,60 comparée à celle mesurée dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60.

#### 1.19.4 Quantification de la distribution des phases aluminates

Les analyses des résultats de DRX obtenues sur les pâtes de ciment PCL-0,60, à différentes échéances de cure saine décrites dans la section 2.2 (~~Figure 0-16~~Figure 0-16) apportent des informations quant à la présence et l'évolution dans le temps des phases aluminates. Ces analyses montrent la faible présence de l'ettringite. Cette donnée en cohérence avec la distribution des espèces aluminium observée sur les spectres de RMN

de l' $^{27}\text{Al}$  (Cf. [Figure 0-18](#)~~Figure 0-18~~) nous sert de base pour la décomposition de ces spectres.

Mis en forme : Police : 12 pt, Non Italique, Couleur de police : Automatique

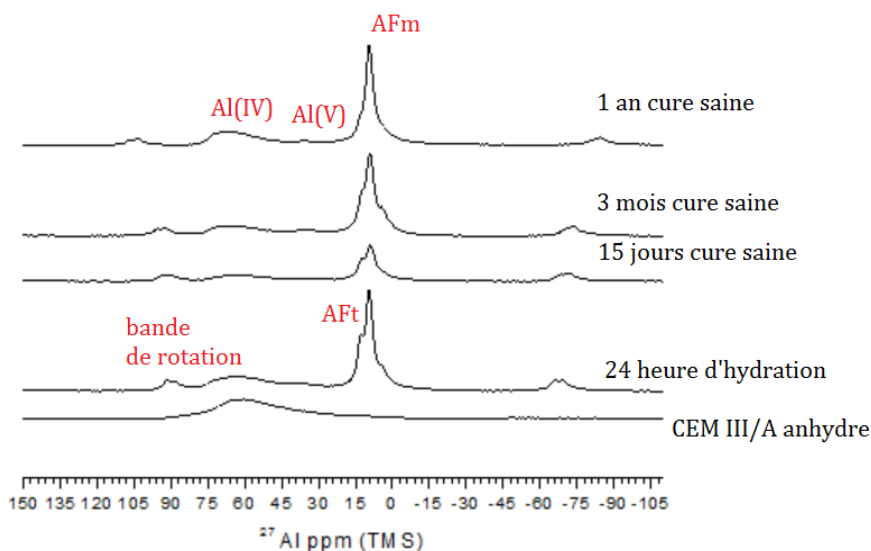


Figure 0-18 : Spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  obtenus sur les poudres de de ciment anhydre CEM III/A et sur les pâtes de ciment PCL-0,60 à différentes échéances de cure saine

Les spectres présentés sur la [Figure 0-18](#)~~Figure 0-18~~ montrent que dans le cas du laitier, la proportion d'espèces AFm et AFt diminue en comparaison avec les proportions calculées dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60. A l'inverse, la proportion de l'Al (IV), aluminium incorporés dans le réseau de C-S-H formant des C-A-S-H, est plus grande. Comme, le montre la [Figure 0-19](#)~~Figure 0-19~~ et le [Tableau 0-1](#)~~Tableau 0-1~~, la pâte de ciment PCO-0,60 après 1 an de cure saine contient seulement 3,6 % d'aluminium en configuration tétraédrique contre environ 35 % dans le cas de la pâte de ciment au laitier après la même échéance de cure saine. Plusieurs études se sont intéressées à l'incorporation de l'aluminium dans les C-S-H, surtout dans le cas des additions minérales [225,226,227]. Cette incorporation joue un rôle important dans les éventuelles interactions avec la microstructure en présence d'ions sulfate par exemple. Ces derniers peuvent réagir avec les AFm incorporés dans les C-S-H pour former de l'ettringite.

Cette incorporation, qui se fait durant les réactions d'hydratation, est évolutive dans le temps et semble dépendre des rapports C/S. Elle suit la réaction chimique simplifiée ci-dessous :

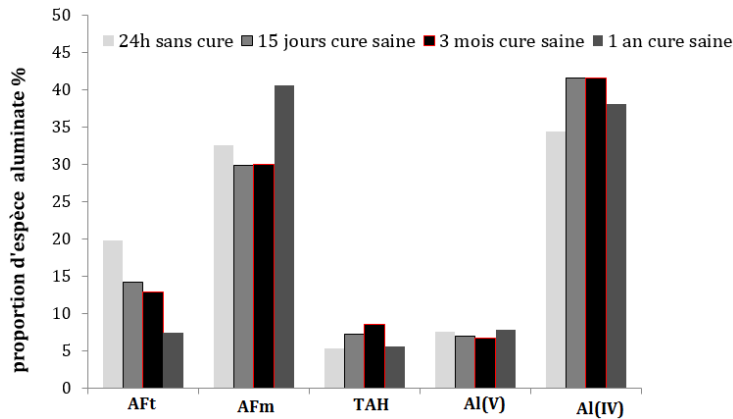
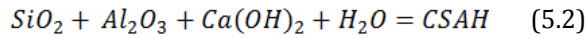


Figure 0-19 : Proportions des différentes espèces aluminates dans les pâtes de ciment PCL-0,60, à différentes échéances de cure saine, obtenues par décomposition des spectres de RMN MAS de  $^{27}Al$

Le ratio AFm/AFt augmente au cours de l'hydratation en condition de cure saine, pour les deux matériaux (CEM I et CEM III/A). Ceci signifie qu'il y a redistribution des phases aluminates au cours du temps de cure à l'eau. Celles-ci demeurent néanmoins limitées, surtout dans le cas des pâtes de ciment PCL-0,60. Ces dernières présentent initialement une très faible teneur en ettringite et une teneur en AFm quasi-stable dans le temps.

Le CEM III/A est un ciment riche en aluminium (8,93 % d' $Al_2O_3$ , contre 4,85% pour le CEM I). Il convient donc de faire la part des aluminiums en provenance du laitier de ceux en provenance du clinker. Faisons l'hypothèse que l'hydratation du clinker conduit aux mêmes proportions de phases aluminates en présence ou non du laitier.

<b>PCL-0,60 24 heures</b>			<b>PCO-0,60 24 heures</b>		
<b>Espèce</b>	<b>ppm</b>	<b>%</b>	<b>Espèce</b>	<b>ppm</b>	<b>%</b>
Aft	13,2	19,9	Aft	13,2	53,1
Afm	10.41	32,6	Afm	10.41	32,1
TAH	6,73	5,4	TAH	6,73	1,9
penta Al (V)	35	7,6	penta Al (V)	35	1,9
Tetra 1 Al (IV)	83,22	1,2	Tetra 1 Al (IV)	83,22	2,4
Tetra 2 Al (IV)	66,62	33,3	Tetra 2 Al (IV)	66,62	8,6
∑Al (IV)	-	34,5	∑Al (IV)	-	11
<b>PCL-0,60 15 jours cure saine</b>			<b>PCO-0,60 15 jours SAINÉ</b>		
<b>Espèce</b>	<b>ppm</b>	<b>%</b>	<b>Espèce</b>	<b>ppm</b>	<b>%</b>
Aft	13,2	14,2	Aft	13,2	79,3
Afm	10.41	29,9	Afm	10.41	8,3
TAH	6,73	7,3	TAH	6,73	1,4
penta Al (V)	35	7,0	penta Al (V)	35	0
Tetra 1 Al (IV)	83,22	10,2	Tetra 1 Al (IV)	83,22	6,1
Tetra 2 Al (IV)	66,62	31,4	Tetra 2 Al (IV)	66,62	5
∑Al (IV)	-	41,6	∑Al (IV)	-	11,1
<b>PCL-0,60 3 mois cure saine</b>			<b>PCO-0,60 3 mois cure saine</b>		
<b>Espèce</b>	<b>ppm</b>	<b>%</b>	<b>Espèce</b>	<b>ppm</b>	<b>%</b>
Aft	13,2	12,9	Aft	13.20	31,3
AFm	10,41	30	AFm	10,41	61,8
TAH	6,73	8,6	TAH	6,73	3,2
penta Al (V)	35	6,8	penta Al (V)	35	0,1
Tetra 1 Al (IV)	83,22	17,7	Tetra 1 Al (IV)	83,22	3,6
Tetra 2 Al (IV)	66,62	23,9	Tetra 2 Al (IV)	66,62	0
∑Al (IV)	-	41,6	∑Al (IV)	-	3,6
<b>PCL-0,60 1 an cure saine</b>			<b>PCO-0,60 1 an cure saine</b>		
<b>Espèce</b>	<b>ppm</b>	<b>%</b>	<b>Espèce</b>	<b>ppm</b>	<b>%</b>
Aft	13,2	7,5	Aft	13,2	28,65
Afm	10.41	40,6	Afm	10.41	53,12
TAH	6,73	5,7	TAH	6,73	3,42
penta Al (V)	35	7,9	penta Al (V)	35	5,43
Tetra 1 Al (IV)	83,22	12,3	Tetra 1 Al (IV)	83,22	0
Tetra 2 Al (IV)	66,62	25,8	Tetra 2 Al (IV)	66,62	9,39
∑Al (IV)	-	38,1	∑Al (IV)	-	9,39

Tableau 0-1 : Positions (en ppm) et proportions (en %) des espèces aluminates acquis par les analyses des spectres de RMN MAS de l'<sup>27</sup>Al, sur les pâtes de ciment PCL-0,60 et PCO-0,60 à différentes échéances de cure saine.

Il serait donc possible de calculer selon l'équation (5.3) le devenir des espèces aluminium en provenance du laitier lors de l'hydratation en condition de cure saine.

$$n_{Al/laitier} \% Al_{laitier} = n_{Al\ PCL-0,60} \% Al_{RMN/PCL-0,60} - 0,38 \times n_{Al\ PCO-0,60} \% Al_{RMN/PCO-0,60} \quad (5.3)$$



avec :

$n_{Al/laitier}$  : nombre de mole d'aluminium en provenance du laitier dans la pâte de ciment PCL-0,60

$n_{Al\ PCL-0,60}$  : nombre de mole d'aluminium en provenance du ciment CEM III/A dans la pâte de ciment PCL-0,60

$n_{Al\ PCO-0,60}$  : nombre de mole d'aluminium en provenance du ciment CEM I dans la pâte de ciment PCO-0,60

$\%Al_{RMN/PCL-0,60}$  : pourcentage d'aluminium relatif à une espèce donnée obtenu par RMN de l' $^{27}Al$  dans le cas des pâtes de ciment à base de CEM III/A (PCL-0,60)

$\%Al_{RMN/PCO-0,60}$  : pourcentage d'aluminium relatif à une espèce donnée obtenu par RMN de l' $^{27}Al$  dans le cas des pâtes de ciment à base de CEM I (PCO-0,60)

Les résultats de ce calcul sont donnés dans le [Tableau 0-2](#) ~~Tableau 0-2~~ . Ces résultats concernent les pâtes de ciment PCL-0,60 après 3 mois de cure saine. Les proportions des espèces aluminium déjà obtenues sur CEM I sont aussi données dans ce tableau à titre de comparaison. D'après ces distributions, les ions aluminium en provenance du laitier se combinent massivement dans les C-S-H et donnent des quantités relativement faibles d'AFm et d'Aft.

% massique de l'espèce Al	Aft	AFm	TAH	Al(V)	Al(IV)
% Al laitier	6,5	7,5	0,3	0,2	1,3
% Al CEM I	11,8	11,5	0,07488	0,003	0,08
% Al CEM III/A	8,9091915	10,263	0,36894	0,29172	1,78464

*Tableau 0-2 : Distribution en pourcentage massique dans la pâte de ciment des différentes proportions des espèces aluminium (définis dans l'annexe C) en provenance du laitier calculée pour les pâtes de ciment PCL-0,60, après 3 mois de cure saine (la même distribution dans le cas des PCO à la même échéance de cure est rappelée pour comparaison).*

### 1.19.5 Synthèse

Les analyses décrites dans la section 3 de ce chapitre avaient pour objectifs de caractériser les pâtes de ciment PCL-0,60 et de définir les différences dans la microstructure des deux matériaux sains étudiés, avant toute contamination par la solution de sulfate de sodium. Le couplage des analyses d'ATG/ATD, de RMN et de DRX a permis la quantification en pourcentage massique des différentes phases de la matrice cimentaire (Cf. annexe B). Par conséquent, les processus des dégradations par l'ASE

peuvent être décrits en fonction du liant utilisé. Pour tenir compte de l'évolution du matériau au cours du temps d'hydratation, les pâtes de ciment sont caractérisées à différents temps de cure saine. Les analyses ont montrées que les deux liants présentent d'importantes différences dans leur composition chimique et dans l'avancement des réactions d'hydratation dans le temps. La différence dans la composition chimique se traduit surtout par la disparité dans la distribution des espèces aluminium. En effet, les aluminiums en provenance du laitier se combinent plutôt dans les C-S-H et produisent beaucoup moins d'espèces AFm et AFt. La proportion de la portlandite est plus faible dans les pâtes de ciment au laitier. De plus le taux d'hydratation est plus faible à une échéance de cure saine donnée pour les pâtes de ciment au laitier.

## **1.20 Effet du laitier sur les interactions avec la microstructure de la pâte de ciment durant l'ASE**

### **1.20.1 Cas de l'exposition à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge**

#### ***1.20.1.1 Evolution globale de la composition chimique des pâtes de ciment***

Les fronts de propagation mesurés sur les pâtes de ciment PCL-0,60 ont permis de définir les zones contaminées par les ions sulfate à différentes échéances d'ASE (Cf. section 5.2). En se basant sur ces mesures, les investigations microstructurales ont été faites dans les pâtes de ciment à la fois sur les profondeurs contaminées et les profondeurs saines (proches du front). Ce qui permet un suivi par profondeur et donc d'établir un schéma de zonage des différentes interactions durant l'ASE et leur évolution dans le temps.

Les analyses de DRX réalisées sur les pâtes de ciment PCL-0,60-JA après 15 jours et 3 mois d'ASE sont présentées sur les [Figure 0-20](#) ~~Figure-0-20~~ et [Figure 0-21](#) ~~Figure-0-21~~, pour une exposition à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge et selon la profondeur à partir de la surface. En guise de rappel, la profondeur contaminée pour ces deux échéances était d'environ 3 mm. Les analyses montrent que sur la première profondeur

[0-1 mm], l'ettringite est la phase cristalline principale, la portlandite est faiblement présente et le sel de Friedel semble être consommé. Cependant sur les deux autres profondeurs suivantes de la zone contaminée, la portlandite est à nouveau la phase cristalline principale et les pics correspondant à l'ettringite sont très faibles. A partir de l'épaisseur [1-2 mm], le pic de sel de Friedel est de nouveau présent. De plus, la première épaisseur derrière le front [3-4 mm] correspond exactement à l'analyse DRX du matériau sain. Ce qui est clairement en bonne cohérence avec les analyses ICP. Ainsi, ces observations suggèrent qu'à ces deux échéances les pâtes de ciment au laitier sont peu sensibles à la lixiviation de la portlandite (lixiviation uniquement sur 1 mm). La précipitation de l'ettringite suivie par la disparition du pic correspondant au sel de Friedel est aussi surtout limitée sur le premier mm. Elle est ensuite dissipée sur les épaisseurs suivantes du front à savoir jusqu'à 3 mm.

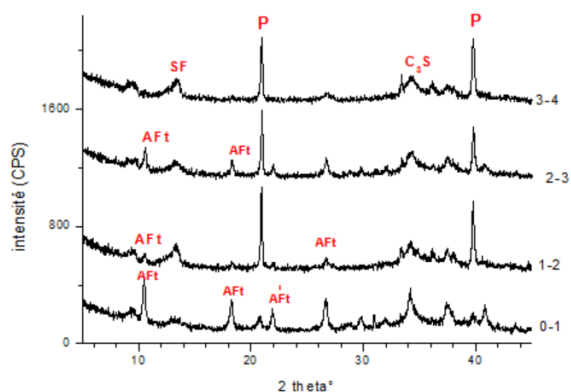


Figure 0-20 : Diffractogrammes des analyses DRX sur pâtes de ciment PCL-0,60-JA, après 15 jours d'exposition à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge ; analyses par profondeurs d'attaque. (P : Portlandite ; SF : sel de Friedel)

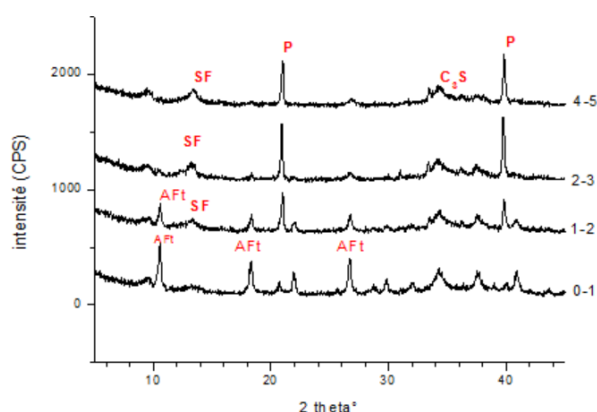


Figure 0-21 : Diffractogrammes des analyses DRX sur pâtes de ciment PCL-0,60-JA, après 3 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium dès le jeune âge ; analyses par profondeurs d'attaque. P : Portlandite ; SF : sel de Friedel)

Une comparaison de ces analyses avec celles observées sur les pâtes de ciment Portland PCO-0,60 (Cf. ~~Figure 0-22~~ ~~Figure 0-22~~) appuie l'hypothèse que le processus de l'ASE dépend du liant étudié, étant donnée les différences dans les interactions chimiques détectées par DRX. En effet, la composition chimique des pâtes de ciment (initialement différente) montre une évolution disparate après le contact avec la solution de sulfate de sodium. Si l'ettringite est le produit principal de l'ASE sur presque toute la zone du front (suivi du gypse en zone très proche de la surface), cette dernière est uniquement présente sur la première profondeur analysée dans le cas des pâtes de ciment au laitier. De surcroit, l'ettringite des pâtes de ciment portland précipite suite à la dissolution de la portlandite et la réaction avec les phases aluminates disponibles (les carbo-aluminates et les mono-sulfoaluminates, Cf. ~~Figure 0-22~~ ~~Figure 0-22~~ et la section 3.2 du chapitre 3). Or dans le cas du laitier, il semble que le sel Friedel présent initialement est « attaqué » et contribue à la formation de l'AFt en surface. La dissolution totale de la portlandite uniquement sur le premier mm permet aussi la réserve d'ion calcium pour cette réaction. Les autres phases aluminates caractérisées dans la section 3.4, tels que l'AFm et les aluminiums combinés dans les C-S-H, contribuent probablement aussi à cette réaction. Ce point sera détaillé avec les analyses de RMN.

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique, Couleur de police : Automatique

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique, Couleur de police : Automatique

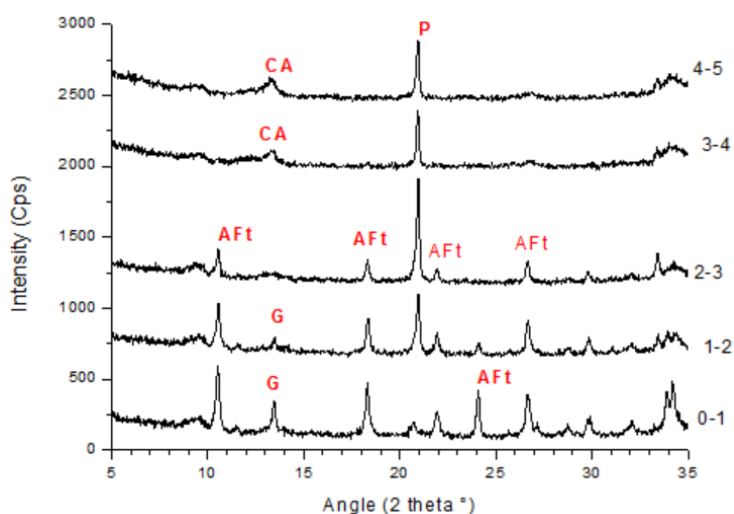


Figure 0-22 : Suivi de l'évolution de la composition cristalline des pâtes de ciment PCO-0,60-JA sur la zone du front d'attaque, après 3 mois de contact avec la solution de sulfate de sodium, dès le jeune âge. P : Portlandite ; CA : carbo-aluminates ; G : gypse).

### 1.20.1.2 Suivi de l'impact de l'ASE sur les teneurs en portlandite sur la zone du front d'attaque

Comme vu dans les analyses précédentes, le contact avec la solution de sulfate de sodium semble avoir un effet négatif sur la Portlandite uniquement sur le premier mm. Pour décrire quantitativement l'effet de l'ASE sur la teneur en portlandite durant 3 mois d'ASE dans les pâtes de ciment PCL-0,60-JA, nous avons eu recours aux analyses ATG/ATD. Les résultats de ces analyses sont présentés sur la [Figure 0-23](#).

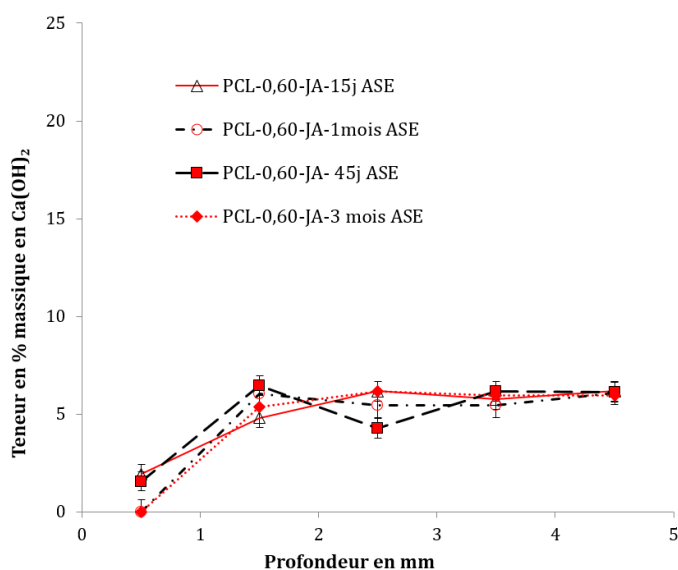


Figure 0-23 : profils de teneurs en Portlandite acquis par ATG/ATD, sur les pâtes de ciment PCL-0,60-JA à différentes échéances d'ASE.

Les profils de teneurs en  $\text{Ca(OH)}_2$  confirment bien les observations de DRX. La lixiviation totale de la portlandite a lieu uniquement en zone très mince et très proche de la surface. Au contraire des pâtes de ciment à base de ciment Portland où la lixiviation de la portlandite a été plus intense sur toute la zone du front. Cette lixiviation semble aussi stable dans le temps. En effet, durant les 3 mois d'ASE (avant dégradation totale de la pâte de ciment), les profils de CH semblent identiques. Sauf une valeur non cohérente enregistrée à l'échéance de 1 mois sur la profondeur [2-3 mm]. Cette incohérence peut être liée à une erreur de précision sur le prélèvement de la poudre.

Ces résultats appuient les hypothèses discutées dans la section 2.4, à savoir que le transfert réduit des ions sulfate dans la matrice cimentaire des pâtes de ciment au laitier seraient lié à la faible lixiviation de la portlandite dans ce type de liant.

### 1.20.1.3 Effet de l'ASE sur les phases silicates

La lixiviation dans les matériaux cimentaires ne concernent pas que la portlandite mais elle concerne aussi les silicates de calcium hydratés. Pour estimer l'effet de l'ASE sur la

décalcification des C-S-H, nous avons eu recours aux analyses par RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  sur le prélèvement en surface de la pâte de ciment (première profondeur). Ces analyses sont comparées au même matériau dans des conditions de cure saine sur la [Figure 0-24](#) [Figure 0-24](#). Les résultats montrent que l'exposition à la solution de sulfate de sodium affecte la structure des C-S-H. En effet une diminution des pics de dimères suivie d'une augmentation des espèces  $\text{Q}^2$  est observée sur les spectres de la [Figure 0-24](#) [Figure 0-24](#).

Aussi, ces spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  sont utilisés pour calculer la longueur moyenne des chaînes des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans les C-S-H (Cf. et [Figure 0-24](#) [Figure 0-24](#) et [Tableau 0-3](#) [Tableau 0-3](#)). Les résultats montrent que les chaînes de C-S-H sont rallongées après 3 mois de contact avec la solution de sulfate de sodium (LMC  $\approx 4$  contre 2,8 en condition de cure saine).

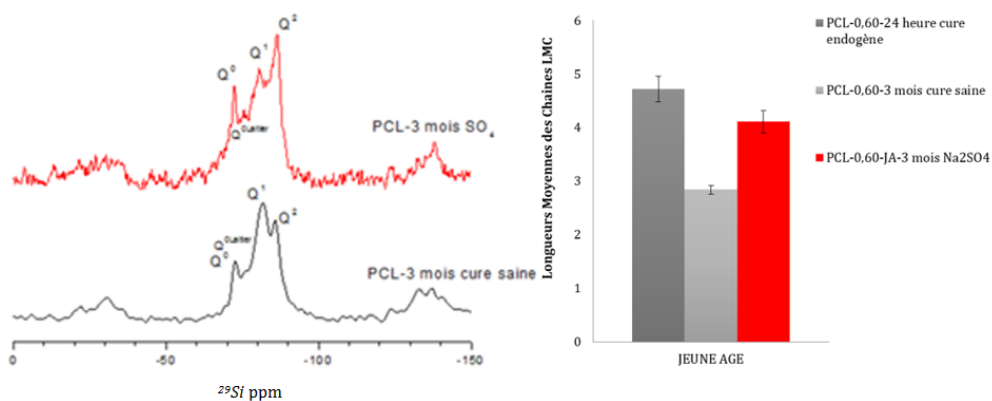


Figure 0-24 : A gauche, spectres de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS obtenus sur les pâtes de ciment PCL-0,60, après 3 mois de cure saine et les pâtes de ciment PCL-0,60-JA, après 3 mois d'ASE. A droite, estimations des longueurs moyennes des chaînes de C-S-H pour différentes conditions de cure sur les pâtes de ciment au laitier.

Ce rallongement se traduit par une augmentation dans les espèces  $\text{Q}^2$  suivie d'une diminution des dimères. Néanmoins, l'impact d'une telle exposition est moins intense que celui observée dans le cas du CEM I. En effet après la même échéance d'ASE, la LMC calculée pour les pâtes de ciment PCO-0,60-JA était d'environ 8 (contre 3 en condition de cure saine). Dans la littérature [228] le rallongement des chaînes silicates reflètent une décalcification et donc une diminution du ratio C/S. Ce phénomène semble souvent plus intense pour les liants à fort C/S. Ce qui est en cohérence avec nos résultats. Les courtes

LMC dans les liants à plus faible C/S semble être due au remplacement partiel des ions calcium par les ions alcalins dans l'inter-feuillet des C-S-H, exactement de la même manière que les ions aluminiums s'incorpore dans ces feuillettes dans des conditions d'alcalinité forte en solution interstitielle, comme le cas du CEM III/A.

La distribution des espèces silicate est affectée par l'ASE dans les pâtes de ciment au laitier, mais elle reste moins sensible à de telles conditions extérieures que les pâtes de ciment Portland. Il est aussi important de rappeler que les résultats exposés dans cette section concernent le matériau exposé à la solution saline dès le jeune âge. Ainsi, une compétition entre l'hydratation et la migration des ions sulfate existe. L'hydratation du clinker et l'activation du laitier dans le CEM III/A sont directement impactés par la présence des ions sulfate en surface. En effet, une comparaison entre le degré d'hydratation (% C-S-H) après 3 mois de cure saine et celui après 3 mois d'ASE indique que ce degré est environ 16 % plus grand en présence de sulfate de sodium. De plus, c'est surtout les  $Q^0$  en provenance du laitier qui sont activées dans de telles conditions. L'avancée des réactions chimiques n'est plus aussi lente qu'en condition d'hydratation normale.

Espèce	Position (ppm)	%	C-S-H %	longueur chaîne moyenne
<b>PCL 3 mois cure saine</b>			Q1+Q2	2+2(Q2/Q1)
Q0(H)	-72,13	24,5	54,3	2,8
$Q^0$	-72,59	29,52		
$Q_1$	-79,49	38,29		
$Q^2$	-86,87	16,04		
$Q^{2p}$	-83,1	0		
laitier	-76,04	16,8		
<b>PCL 3 mois Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>				
$Q^0$	-72,59	20,54	70,9	4,1
$Q_1$	-79,49	34,5		
$Q^2$	-86,87	36,35		
$Q^{2p}$	-83,1	0		
laitier	-76,04	8,61		

Tableau 0-3 : Récapitulatif des positions des pics des phases silicates et les proportions acquises par analyses des spectres de RMN du  $^{29}Si$  sur les pâtes de ciment PCL-0,60-JA après 3 mois d'ASE.



Ceci suggère que le matériau atteint ses performances mécaniques plus rapidement mais la dégradation précoce survenue sur ces pâtes de ciment (Cf. section 1) reflète le contraire.

Le matériau sain (PCL-0,60-JA), avant son exposition à la solution sulfatée contient de faibles teneurs en phases aluminates solide capables de fixer les ions sulfate (Cf. section 3). Cependant, les aluminiums incorporés dans les C-S-H sont massivement présents dans ce type de liant. La dissolution des phases aluminates et la désorption des ions aluminiums incorporés dans les C-S-H est possible si la teneur en ions sulfate dans les pores est suffisamment grande pour changer les équilibres thermodynamiques locaux [216, 229] ; ce qui est le cas d'après les mesures d'ICP en surface des échantillons. De plus, la fixation chimique étant moins possible, les ions sulfates migrés dans la porosité peuvent se fixer physiquement par le biais de la formation de liaisons électrostatiques avec les C-S-H et donc modifier leur structure.

#### ***1.20.1.4 Suivi de l'évolution de la distribution des aluminates dans la microstructure des PCL-0,60-JA, après l'ASE***

La caractérisation du matériau sain a montré que les pâtes de ciment PCL-0,60 ont des matrices riches en alumine qui est surtout combinées dans les C-S-H. En effet, les analyses de DRX et de RMN ont montré que les espèces AFm et AFt sont présentes en faible quantité dans ce type de matrice. Aussi, le laitier anhydre présente une réserve d'aluminium non négligeable. Cette réserve est susceptible de contribuer aux réactions avec les éventuelles ions sulfate pénétrés dans la porosité des matrices.

Dans le but de comprendre l'évolution des différentes espèces aluminium suite au contact avec la solution de sulfate de sodium, nous présentons sur la [Figure 0-25](#) et la [Figure 0-26](#), les spectres de DRX et les spectres des analyses de RMN de l'<sup>27</sup>Al pour deux échéances d'ASE (15 jours et 3 mois). Sur ces figures, ces analyses de la profondeur contaminée ([0-1 mm]) sont systématiquement comparées à la même profondeur dans les conditions de cure saine (spectres en noir). De plus sur la [Figure 0-27](#), les résultats de décomposition de ces spectres de RMN de l'<sup>27</sup>Al sont synthétisés pour une meilleure illustration de ces distributions en % d'aluminium total.

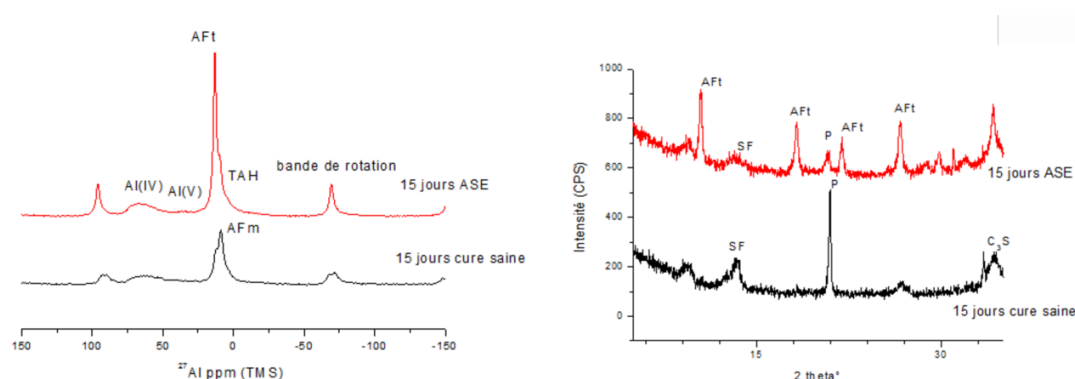


Figure 0-25 : Spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  (à gauche) et de DRX (à droite) obtenus sur les poudres de pâte ciment PCL-0,60-JA après 15 jours d'ASE (en rouge) et sur les pâtes de ciment PCL-0,60 après 15 jours de cure saine (en noir).

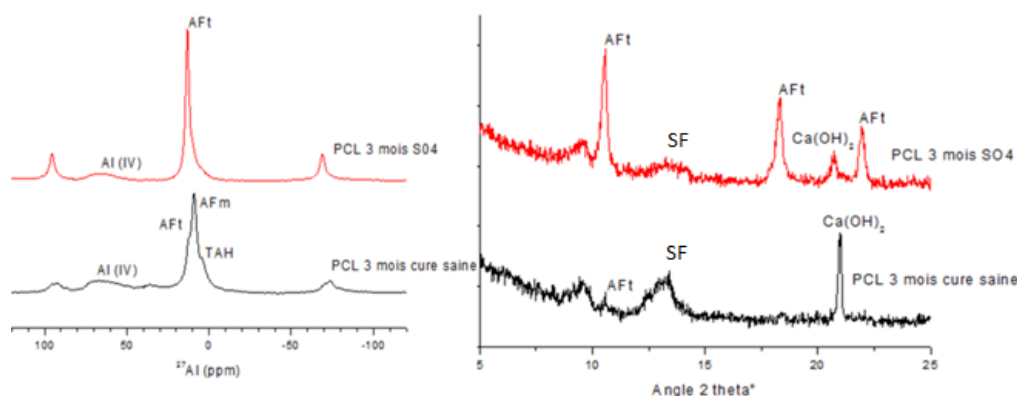


Figure 0-26 : Spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  (à gauche) et de DRX (à droite) obtenus sur les poudres de pâte ciment PCL-0,60-JA après 3 mois d'ASE (en rouge) et sur les pâtes de ciment PCL-0,60 après 3 mois de cure saine (en noir).

Les résultats montrent que suite au contact avec la solution de sulfate de sodium et dès les 15 premiers jours, c'est l'AFt qui domine en surface (première profondeur). La précipitation de l'AFt semble provenir à la fois de l'augmentation de la concentration des ions sulfate à cette épaisseur (confirmée par les mesures ICP) et de la dissolution des AFm suivie d'une consommation des aluminiums Al(IV) combinés dans les C-S-H. En effet, le taux de ces derniers diminue d'environ 50 % après 15 jours de contact avec la solution. Le taux d'AFm diminue aussi de la même proportion à cette échéance. Le résultat intéressant concerne la stabilisation dans le temps de ces réactions puisqu'après 3 mois d'ASE, les analyses chimiques n'enregistrent pas une modification majeure dans

les proportions d'aluminiums mesurées à 15 jours de contact avec la solution sulfatée. Ceci rejoint la discussion faite sur les profils de transfert des ions sulfate (Cf. section 2), où nous avons constaté que la part majeure du transfert est déjà atteinte à cette échéance (en terme de concentration d'ions sulfate et de profondeur de propagation). De plus à cette échéance et à cette épaisseur de l'échantillon, la portlandite est complètement dissoute selon les analyses d'ATG/ATD. Ceci suggère donc qu'en plus de la réserve d'aluminium dans les anhydres du laitier ainsi que les aluminiums incorporés dans les C-S-H, les ions calcium en provenance de la CH jouent un rôle important dans ces réactions. La stabilisation de la concentration en ions sulfate mesurée par ICP sur la première profondeur est atteinte à partir d'un mois d'ASE. La corrélation entre ces mesures confirme qu'à cette échéance une saturation en ion sulfate est déjà atteinte rapidement (entre 15 jours et 1 mois). Cette saturation pourrait correspondre à une concentration critique par rapport à la sursaturation de l'ettringite en présence des espèces AFm incorporés dans le réseau des C-S-H (comme le montre la [Figure 0-27](#)). Ceci pourrait contribuer à la formation massive de l'ettringite entre les C-S-H. ce qui pourrait conduire à la dégradation brutale si les contraintes de cristallisation sont assez importantes pour créer des expansions locales.

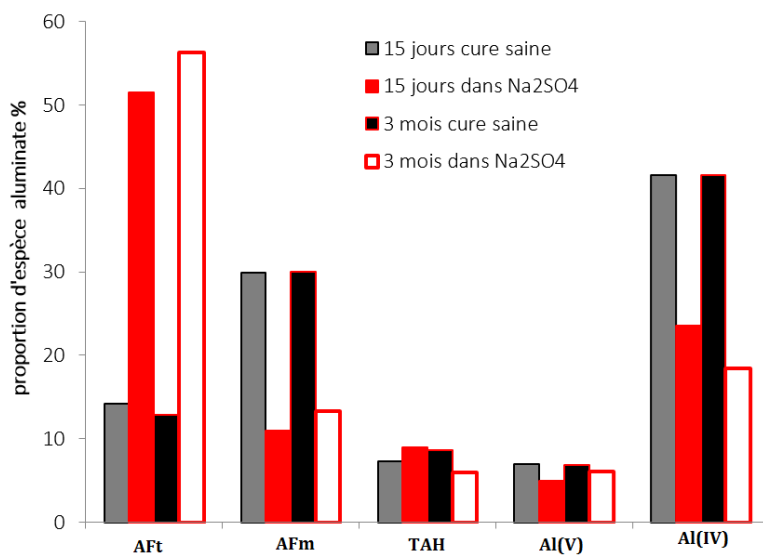


Figure 0-27 : Distribution des espèces aluminium et leur évolution après le contact avec la solution de sulfate de sodium dans les pâtes de ciment PCL-0,60-JA, avec une comparaison entre cette distribution et celle analysée dans des conditions de cure saine.

### **1.20.1.5 Suivi par analyses MEB couplés à l'EDX des prélèvements en surface des pâtes de ciment PCL-0,60-JA**

Comme précisé sur les analyses de RMN de l' $^{27}\text{Al}$ , l'alumine dans le laitier anhydre semble jouer un rôle important dans les mécanismes d'interaction avec les ions sulfate. Il est cependant difficile de définir exactement son processus de réaction avec les ions sulfate ainsi que l'avancement de la réaction d'hydratation qui a lieu au même temps que la migration des ions sulfate dans la matrice.

Des analyses de MEB couplées à l'EDX sont réalisées sur des prélèvements en surface des pâtes de ciment et durant différentes échéances de contact avec la solution de sulfate de sodium. Ces analyses MEB sont illustrées dans la [Figure 0-36](#)~~Figure 0-36~~. Les images et les spectres montrent des grains de laitier anhydres présents en quantité importante dans les pâtes de ciment PCL-0,60-JA. Le suivi dans le temps (de 15 jours à 3 mois d'ASE) confirme que ces grains réagissent rapidement durant l'exposition à la solution de sulfate de sodium. Cette réaction entraîne la précipitation de phases AFm et AFt autour de ces grains et entremêlées au C-S-H puisque le sondage à ce niveau montre la présence systématique du silicium. En effet, les spectres d'EDX présentés sur la [Figure 0-36](#)~~Figure 0-36~~ confirment, à chaque sondage des morphologies d'AFt, une présence de silicium prouvant que l'ettringite se forme entre les feuillets de C-S-H où qu'elle soit incorporée entre ces feuillets. Ces observations ne sont pas constatées dans le cas des pâtes de ciment Portland où l'AFt se forme dans les larges pores en fines aiguilles qui se développe dans le temps surtout autour des grains anhydres de  $\text{C}_3\text{A}$ . En conséquence du remplissage de la porosité et de et de l'affinement de la distribution porale avec l'hydratation, les ions sulfates sont la plupart du temps fixés dans des pores devenant relativement étroits. Seulement quand l'effet tampon des aluminiums disponibles cesse dans le laitier, la concentration en ions sulfate dans la solution porale pores semble augmenter à partir de 3 mois d'ASE. Ce qui est cohérent avec les résultats des profils mesurés par ICP. Si cette concentration atteint une certaine concentration limite pour laquelle l'ettringite précipitée se retrouve en conditions de sursaturation, une quantité encore plus importante d'AFt se forme dans les C-S-H (observée surtout à 4 mois d'ASE), conduisant probablement à des contraintes locales suffisamment importantes pour induire des déformations locales dans ces zones de sursaturation. Ceci peut expliquer les

écaillages importants par zone mince survenues à cette échéance en surface des pâtes de ciment.

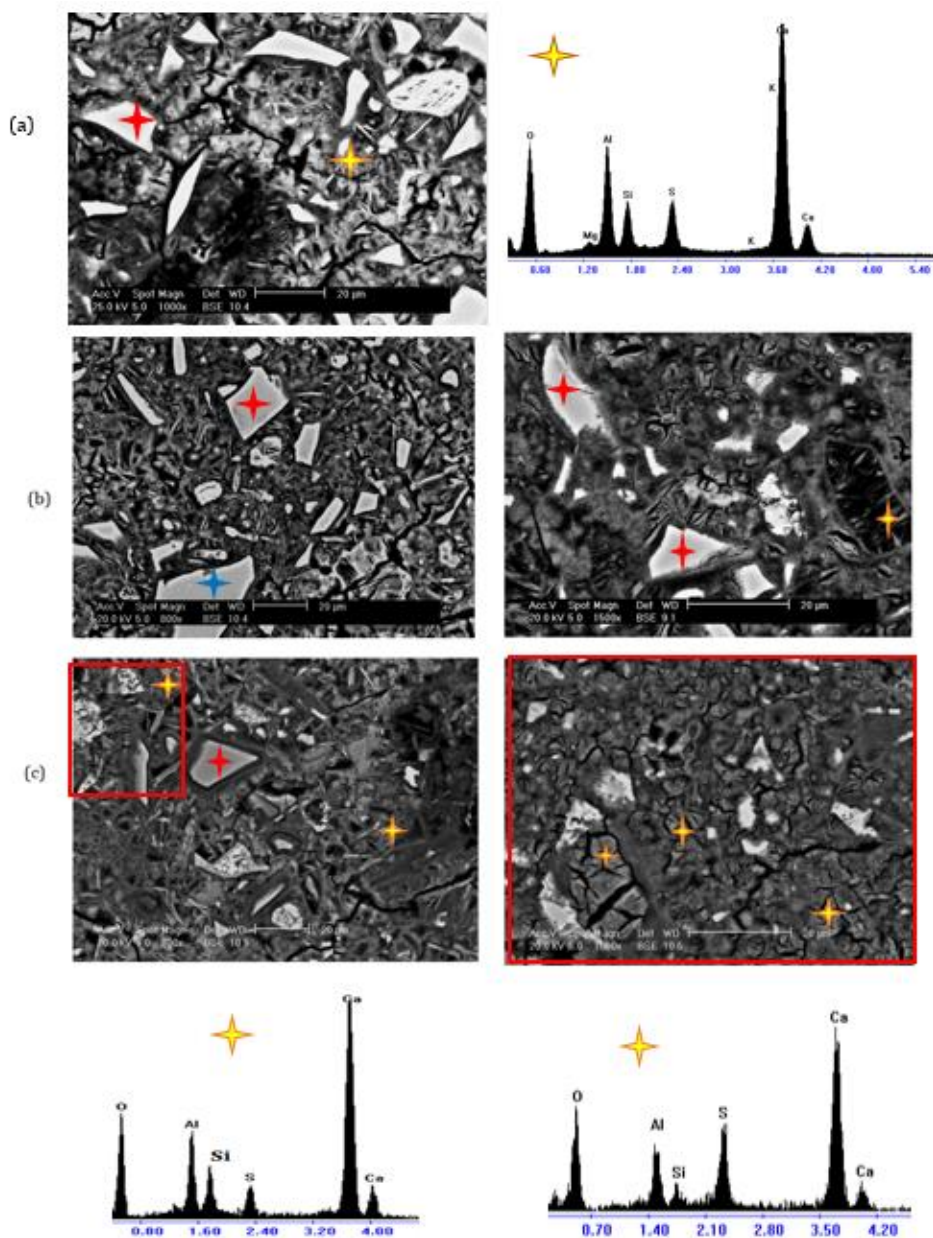


Figure 0-28 : Suivi dans le temps de l'évolution de la composition et de la morphologie de la microstructure des pâtes de ciment PCL-0,60-JA, par observations au MEB couplées à des analyses EDX. (a) :15 jours d'ASE ; (b) : 3 mois d'ASE ; (c) 4 mois d'ASE

## **1.20.2 Cas de l'exposition à la solution de sulfate de sodium, après 1 an de cure saine**

L'effet d'une exposition dès le jeune âge à la solution de sulfate de sodium sur le processus de l'ASE a été mis en évidence dans le cas des pâtes de ciment Portland. Dans les sections 1.1 ; 1.2 et 2.3, cet effet a été discuté sur les observations visuelles et sur le transfert des ions sulfate. Dans cette présente section, l'impact du transfert ionique sur la microstructure, en combinant les différentes analyses, est étudié dans le cas des pâtes de ciment à base du CEM III/A après 1 an de cure saine.

### **1.20.2.1 Effet de l'ASE sur l'évolution globale de la microstructure et sur la dissolution de la portlandite**

Les analyses de DRX réalisés sur 3 profondeurs dans les pâtes de ciment PC-0,60 après 1 an de cure et deux mois de contact avec la solution de sulfate de sodium sont données sur la [Figure 0-29](#)~~Figure-0-29~~. Ces analyses montrent que sur toutes ces épaisseurs, y compris la zone altérée (de 0 à 2 mm), la phase cristalline principale est la portlandite. L'ettringite est faiblement présente. Le pic du sel de sel de Friedel est présent sur toutes les profondeurs. Ces résultats suggèrent que les ions sulfate ayant pénétrés dans les premières profondeurs ne réagissent pas avec la microstructure pour précipiter des phases sulfatées à cette échéance. De plus la faible lixiviation de la portlandite (Cf. [Figure 0-30](#)~~Figure-0-30~~) ne permet pas d'avoir une concentration suffisante en ions calcium dans la solution porale pour permettre l'interaction des ions sulfates avec les aluminates. Cependant, au jeune âge, malgré une lixiviation relativement faible des pâtes de ciment PCL-0,60-JA par rapport à celle observée dans le cas des pâtes de ciment Portland, la portlandite est consommée en surface et l'Aft est la phase cristalline principale. Or dans le cas des pâtes de ciment portland à cette même échéance de cure (1 an) et d'ASE (2 mois) (Cf. chapitre 3), la portlandite est complètement dissoute sur la zone du front de pénétration des ions sulfate et la phase cristalline principale est l'Aft.

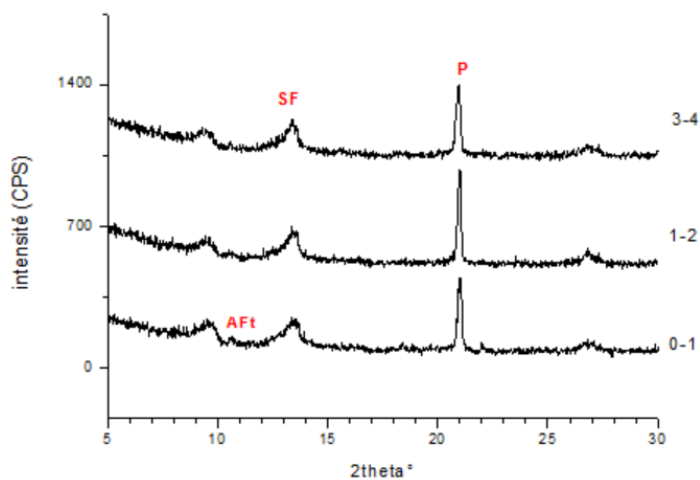


Figure 0-29 : Diffractogrammes des analyses DRX sur pâtes de ciment PCL-0,60-JA, après 1 an de cure et 2 mois d'exposition à la solution de sulfate de sodium.

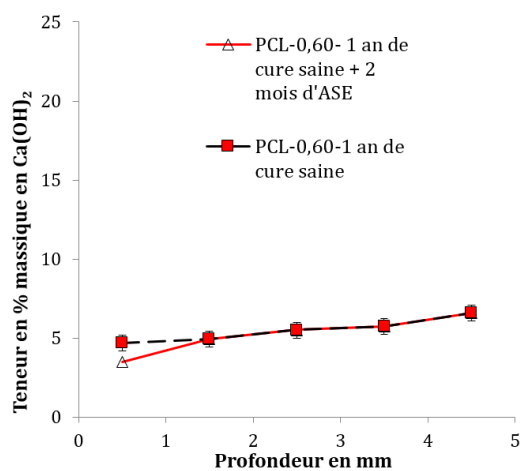


Figure 0-30 : Profils des teneurs en portlandite acquis par les analyses d'ATG/ATD, dans les pâtes de ciment PCL-0,60 après 1 an de cure et 2 mois d'ASE, en comparaison avec la pâte de ciment avant l'essai d'ASE

En guise de rappel, les pâtes de ciment PCO-0,60 à cette échéance présentent des fortes dégradations en surface de l'échantillon, même au jeune âge. Par conséquent, on peut déduire qu'après maturation la pâte de ciment au laitier présente une bonne résistance vis-à-vis de la lixiviation. Aussi, la structure porale étant plus dense après 1 an de cure saine comparée à celle des pâtes de ciment PCO-0,60 et à celle des pâte de ciment PCL-0,60 après 1 mois de cure saine (Cf. [Figure 0-31](#) ~~Figure 0-31~~), la fixation des ions sulfate dans

une porosité non interconnectée est plus difficile. En effet, après 1 an de cure saine, la taille de pore dominante est celle inférieure à 10 nm. Or après uniquement 1 mois de cure saine, la taille de pore entre 70 et 10 nm domine. En comparaison avec la pâte de ciment Portland à la même échéance de cure saine, les distributions montrent aussi que les pâtes de ciment PCO-0,60 ont une gamme de pore dominante vers 70 nm.

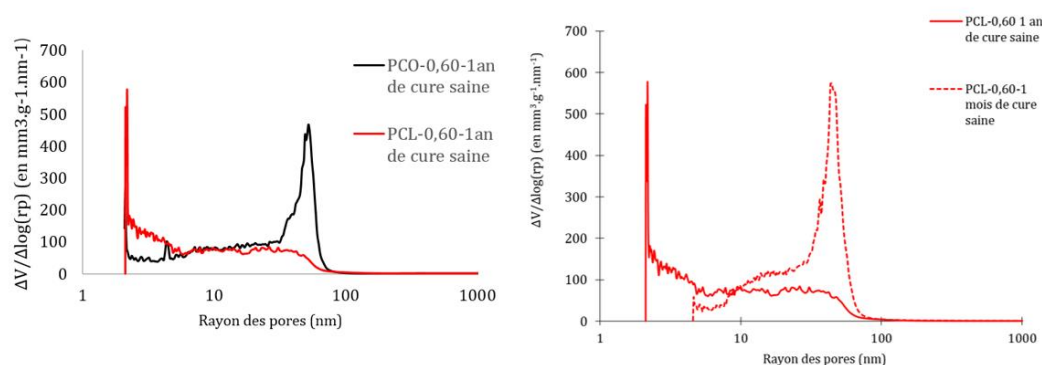


Figure 0-31 : Mise en évidence de la structure poreuse fine des pâtes de ciment PCL-0,60 en comparaison avec celle de la pâte de ciment Portland après 1 an de cure saine (à gauche) ; mise en évidence de l'évolution dans le temps de la distribution de la taille des pores des pâtes de ciment PCL-0,60 (à droite).

### 1.20.2.Effet de l'ASE sur la distribution des espèces silicates et sur le taux d'hydratation, dans le cas des pâtes de ciment PCL-0,60 exposées après 1 an de cure saine

Les spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  présentés sur la [Figure 0-32](#) montrent, après 2 mois d'ASE, une évolution dans la distribution des silicates vers un équilibre dans les proportions des chaînes silicates. En effet, une augmentation des longues chaînes accompagnée par une diminution des espèces anhydres  $\text{Q}^0$  est constatée. Au même temps, la proportion des chaînes silicates courtes de type  $\text{Q}^1$  est presque inchangée durant l'attaque. Il est important de préciser que ce sont les silicates anhydres en provenance du clinker qui réagissent ici, plus que ceux en provenance du laitier. Par conséquent, une augmentation de la longueur moyenne des chaînes est constatée ainsi qu'une augmentation d'environ 9 % dans le degré d'hydratation. Ces changements dans la distribution des espèces silicates hydratées peuvent être interprétés par l'adsorption



des ions sulfates à la surface des C-S-H, étant donnée la quasi absence d'interaction chimique confirmée par l'analyse de DRX.

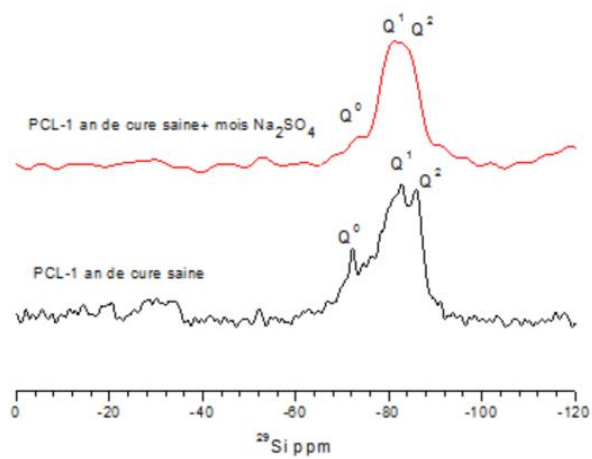


Figure 0-32 : Spectres de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS obtenus sur les pâtes de ciment PCL-0,60 après 1 an de cure saine et 2 mois de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (en rouge), en comparaison avec le spectre obtenue sur la même pâte de ciment après 1 an de cure saine (en noir)

Espèce	Position (ppm)	%	C-S-H %	longueur chaine moyenne
<b>PCL 3 mois cure saine</b>			Q1+Q2	2+2(Q2/Q1)
Q0(H)	-72,13	24,5	54,3	2,8
Q <sup>0</sup>	-72,59	29,52		
Q <sub>1</sub>	-79,49	38,29		
Q <sup>2</sup>	-86,87	16,04		
Q <sup>2p</sup>	-83,1	0		
laitier	-76,04	16,8		
<b>PCL 3 mois Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>				
Q <sup>0</sup>	-72,59	20,54	70,9	4,1
Q <sub>1</sub>	-79,49	34,5		
Q <sup>2</sup>	-86,87	36,35		
Q <sup>2p</sup>	-83,1	0		
laitier	-76,04	8,61		
<b>PCL 1 an cure saine</b>				
Q <sup>0</sup>	-72,59	16,55	76,7	3,4
Q <sub>1</sub>	-79,49	34,26		
Q <sup>2</sup>	-86,87	29,33		
Q <sup>2p</sup>	-83,1	13,15		
laitier	-76,04	6,71		
<b>PCL 1 an cure saine + 2 mois Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>				
Q <sup>0</sup>	-72,59	10,6	85	4,9
Q <sup>1</sup>	-79,49	34,8		
Q <sup>2</sup>	-86,87	24,3		
Q <sup>2p</sup>	-83,1	25,9		
Q <sup>0</sup> (laitier)	-76,04	4,5		

Tableau 0-4 : Tableau récapitulatif des résultats d'analyses des spectres de <sup>29</sup>Si RMN MAS obtenus sur les pâtes de ciment au laitier PCL-0,60-JA et PCL-0,60 pour les différentes conditions de cure.

Si on compare ces observations par celles faites précédemment, on constate finalement que, au jeune âge ou après maturation, dans le cas des pâtes de ciment au laitier, la structure des chaînes de C-S-H est relativement peu affectée comparée aux pâtes de ciment Portland (chapitre 3 et IV). En effet, aucune polycondensation des chaînes n'est enregistrée mais on constate uniquement un avancement du degré d'hydratation à toutes les échéances d'ASE comparé aux échéances de cure saine. Les ions sulfates ont pour effet d'activer les silicates anhydres en provenance du clinker et du laitier (Cf [Figure 0-33](#)). Or dans le cas des pâtes de ciment Portland et pour les deux conditions de cure avant contact avec la solution sulfatée, nous avons constaté un important rallongement des chaînes (LMC pouvant atteindre des valeurs de 10).

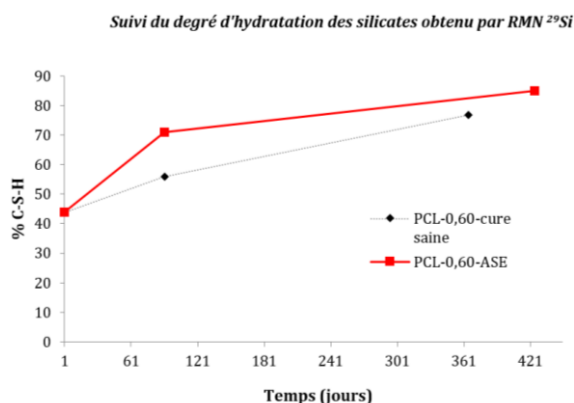


Figure 0-33 : Suivi du degré d'hydratation des pâtes de ciment PCL-0,60 durant différentes échéances d'exposition à la solution de sulfate de sodium (ASE) et durant les mêmes échéances de cure saine (pour comparaison)

### 1.20.2.3 Effet de l'ASE sur la distribution des espèces aluminates et sur le taux d'hydratation, dans le cas des pâtes de ciment PCL-0,60 exposées après 1 an de cure saine

Dans le cas d'une exposition après 1 an de cure, peu d'ettringite est précipitée après 2 mois d'ASE, comme le montre la [Figure 0-34](#) et la [Figure 0-35](#). En effet une augmentation d'uniquement 10 % en proportion d'aluminium est mesurée. Au même temps, la quantité d'AFm reste assez stable. On observe uniquement une redistribution des aluminiums Al(IV), Al(V) et TAH. Cette redistribution reflète aussi un changement au niveau des C-S-H avec la désorption éventuelle des aluminiums incorporé suite à la présence des ions sulfate n'ayant pas réagi chimiquement pour précipiter l'ettringite.

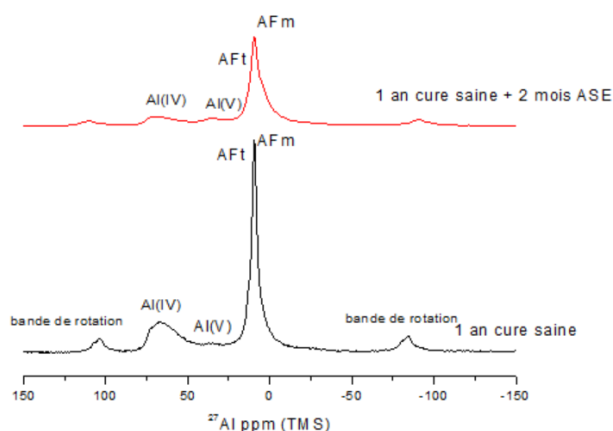


Figure 0-34 : Analyses des spectres de l' $^{27}\text{Al}$  RMN MAS obtenus sur les pâtes de ciment PCL-0,60 après 1 an de cure et 2 mois d'ASE (rouge) en comparaison avec le matériau sain avant son exposition à la solution de sulfate de sodium.

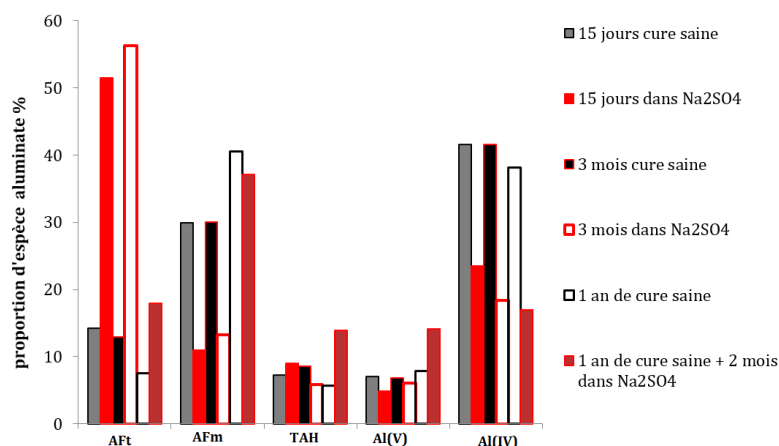


Figure 0-35 : Récapitulatif de l'évolution de distribution des espèces aluminium pour différentes échéances d'ASE au jeune âge et après 1 an de cure, dans les pâtes de ciment PCL-0,60.

## 1.21 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de l'addition du laitier dans les mécanismes de l'ASE. Cette étude tient aussi compte de l'effet d'une exposition dès le jeune âge sur ces mécanismes.

Pour réaliser ces objectifs, les pâtes de ciment PCL-0,60 ont été caractérisées à différentes échéances de cure saine (à partir de 24 heures d'hydratation), avant l'exposition à la solution de sulfate de sodium par différentes analyses qualitatives et quantitatives. La comparaison entre le matériau sain et le matériau contaminé permet d'établir un bilan de distribution des différentes espèces des phases solides avant et après pénétration des ions sulfate. Aussi, la zone contaminée du matériau est définie par les profils de transfert des ions sulfate qui permet de limiter la zone de front de réaction.

En se basant initialement sur les observations visuelles, il est clair que le comportement mécanique des pâtes de ciment est dépendant de la nature du liant. En effet, les aspects apparents des dégradations observées sont différents. Le processus d'altération semble être piloté par une perte de matière en surface par épaisseur dégradée comme schématisé sur la ~~Figure 0-36~~ Figure 0-36. Pour une exposition dès le jeune âge, les pâtes de ciment au laitier ont montré une dégradation très précoce, à savoir dès 3 mois d'ASE. Cette dégradation est rapidement développée des bords au centre des éprouvettes. Les fissures formant un nid en surface entraîne un écaillage par épaisseur suivies par des fissures transversales et profondes apparaissant à long terme et entraînant la ruine totale et brutale à un 1 an d'ASE.

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique, Couleur de police : Automatique

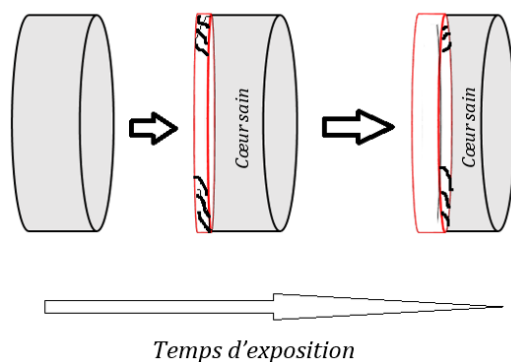


Figure 0-36 : schéma du processus d'altération des pâtes de ciment au laitier

Or sur les pâtes de ciment Portland, aucune dégradation n'est apparue même après 1 an d'ASE. Ces pâtes se sont cependant rapidement dégradées dans le cas d'une exposition après maturation. La dégradation dans ce dernier cas était très brutale et rapide. En

effet, les fissures apparues après 2 mois aux bords des éprouvettes se développent rapidement en profondeur créant une désolidarisation entre les bords et le centre des éprouvettes (un centre sans aucune fissure et un cœur sain et intacte). La ruine est brutale après 3 mois. Même si des mesures d'expansion n'ont pas été réalisées, visuellement, on peut confirmer que cette dégradation est initiée par une expansion vu les déformations macroscopiquement observables sur ces pâtes de ciment dès deux mois d'ASE. Dans les conditions d'exposition après maturation, les pâtes de ciment au laitier ont un comportement mécanique identique à celui observé pour une exposition dès le jeune âge mais ce comportement survient uniquement après 1 an d'ASE au lieu de 3 mois pour les PCL-0,60-JA. De plus, les fissures ne sont pas aussi développées et aucune dégradation brutale n'est encore observée. Ces fissures restent concentrées aux bords des cylindres. Cette différence dans les mécanismes de dégradation entre ces deux types de liants ont aussi été observée dans d'autres études récentes [212, 213, 215, 230]. Dans ces études, les corps d'épreuve sont des prismes et non des cylindres en immersion totale dans la solution de sulfate de sodium, après 28 jours à 3 mois de cure dans une solution saturée en chaux. Les dégradations sont généralement survenues entre 6 mois et 1 an d'ASE, dépendamment de la concentration en sulfate dans la solution extérieure et des taux d'addition du laitier.

La caractérisation du matériau sain a montré que les pâtes de ciment au laitier sont riches en alumine présente dans le laitier anhydre et que la distribution des aluminiums dans la matrice cimentaire est différente de celle des PCO-0,60. En effet moins de phase AFt et AFm sont formées. Mais une dominance des aluminiums incorporés dans les C-S-H a été mise en évidence. Cette distribution différente joue clairement un rôle dans le processus de dégradation observé dans le cas des pâtes de ciment au laitier. En effet l'ettringite précipite à partir des aluminiums incorporés dans les C-S-H et en présence des phases AFm. Cette ettringite qui se forme dans une porosité de plus en plus confinée induit à des contraintes locales suffisamment fortes pour engendrer les dégradations mécaniques visuellement observées. De plus, le manque d'ions calcium dissouts dans la solution interstitielle au début de l'attaque (surtout dans le cas des pâtes de ciment matures) tamponne la concentration de sulfate dans les épaisseurs suivantes. Mais l'écaillage et les microfissures survenues contribuent probablement à l'augmentation de cette concentration dans des épaisseurs plus profondes après 3 mois d'ASE et par

conséquent à la ruine brutale par la suite des PCL-0,60-JA. Les analyses de la composition chimique de ces pâtes de ciment ne montrent pas une présence de gypse, ce qui confirme encore une fois que la teneur en calcium dissout pilote d'une manière ou d'une autre les équilibres chimiques en interaction avec les ions sulfate ayant pénétrés dans la matrice. En outre, les concentrations en ions calcium et sulfate dans la solution porale impactent la sursaturation par rapport à l'ettringite et impactent ainsi directement les éventuelles expansions locales.

L'effet néfaste d'une exposition dès le jeune âge à la solution de sulfate de sodium est mis en évidence dans le cas du laitier. Cet effet est probablement à la disponibilité des ions calcium facilement dissout de la CH au jeune âge. Aussi, à cette échéance courte de l'hydratation, la résistance mécanique de la pâte de ciment est très faible comparée à celle après 1 an de cure saine. De plus, la distribution de taille des pores très fine dans la pâte de ciment mature permet de tamponner la fixation des ions sulfate et par conséquent limite leur fixation chimique.

Si on résonne en terme d'essai performantiel, ces essais ne peuvent pas reposer sur des mesures d'expansion absolues (mesures relatives aux dimensions macroscopiques des corps d'épreuve). En effet, pour ce type de liant, même si la perte de matière en surface est importante, les délais pour observer des expansions peuvent être très longs. Comme nous l'avons vu pour les pâtes de ciments matures, des fissures sont apparues uniquement en surface et aucune déformation n'a été observée, contrairement aux pâtes de ciment Portland.

Le processus de dégradation par ASE dans les pâtes de ciment au laitier peut être décrit par 3 phases majeures pouvant survenir simultanément pour une exposition dès le jeune âge :

#### *La phase 1 : Initiation ou incubation*

Cette phase est caractérisée par un aspect physico-chimique. L'aspect physique est déclenché par le gradient de concentration en ions calcium et en ions sulfate. Ce qui engendre une migration d'ions sulfate de la solution extérieure vers la matrice cimentaire et des ions calcium dans le sens inverse par lixiviation. Cependant, le lessivage est moins intense pour ce type de liant comparé à celui observé dans les pâtes

de ciment Portland. L'aspect chimique se résume par la fixation des ions sulfate en réaction avec les ions aluminium incorporé dans les feuillettes de C-S-H. Ce qui augmente la concentration en ions sulfate localement.

*La phase 2 : altération en surface*

L'augmentation locale de la concentration en ion sulfate entraîne la cristallisation massive et rapide de l'ettringite dans une porosité fine et confinée, en présence des C-S-H et des AFm dans les feuillettes de C-S-H. Pour une concentration en sulfate critique atteinte, l'ettringite entre en condition de sursaturation, ce qui engendre des contraintes locales fortes. Ces contraintes peuvent induire des expansions locales et par la suite entraîner l'écaillage en surface des échantillons. Une fois les espèces aluminium disponibles à cette profondeur épuisés, les ions sulfate migrent vers les épaisseurs plus profondes et la concentration en sulfate augmente dans ces zones.

*La phase 3 : ruine totale en profondeur (cœur des échantillons altéré)*

L'augmentation de la teneur en ions sulfate dans des épaisseurs plus profondes entraîne une fixation plus importante de ces ions à ce niveau. Les fissures développées dans la phase 2 progressent vers le cœur et accentuent à la fois la migration des ions sulfate dans la matrice et la lixiviation des ions calcium surtout suite à la décohésion des C-S-H. Ainsi, le cœur peut être altéré à cause de l'augmentation de ces contraintes dans des espaces de plus en plus confinés.

Dans ce chapitre, nous avons vu que les liants au laitier sont aussi susceptibles d'avoir une mauvaise résistance dans des milieux riches en ions sulfate, surtout dans des conditions d'exposition dès le jeune âge. Or, dans la pratique ce type de liant est beaucoup utilisé à la fois dans les fondations profondes et dans les environnements maritimes (riches en ions chlorure et en ions sulfate). Le retour d'expérience montre que des dégradations ont été observées et ces liants sont plutôt réputés par leur bonne durabilité dans de tels milieux. En effet, dans le cas des fondations profondes ou les pieux, les bétons sont généralement exposés aux sulfates en provenance du sol (sulfate en solution) à des échéances dépendantes du rabattement de la nappe. Ce qui peut



expliquer, que ces bétons peuvent avoir muris avant d'être en contact avec les ions sulfates (en concentrations beaucoup plus faibles que celles choisies dans cette étude) et peuvent donc avoir acquis une bonne résistance mécanique avant d'être contaminés par les ions sulfate. De plus, dans ce type de milieu, des géotextiles sont généralement préconisés pour former justement une barrière physique contre la migration des ions délétères dont les ions sulfate. Les bétons formulés avec ce type de liant exposés dans les milieux marins, sont à la fois soumis à la migration des ions chlorure et sulfate. Cette compétition peut alors avoir un rôle important dans l'atténuation des pathologies dues à l'ASE. Ce point fera l'objet du chapitre VI.

En plus de ces constats in-situ, plusieurs recherches ont approuvées la bonne résistance de ce type de liant vis-à-vis de l'ASE [231, 232, 233]. Cependant, cette durabilité est dépendante de la composition du laitier et surtout de sa teneur en alumines [216, 234].

# **IMPACT DE LA PRESENCE DES IONS CHLORURE SUR LES ASPECTS DE L'ASE ET VICE VERSA**

*Le comportement de deux types de liant vis-à-vis de l'attaque sulfatique externe a été étudié dans les trois derniers chapitres (chapitres 3, 4 et 5). Or, très souvent les matériaux cimentaires sont exposés à des environnements couplant plusieurs types d'agressions. Par exemple, les milieux marins sont des environnements agressifs pour les structures en béton armé. En effet, la composition chimique de l'eau de mer est riche en ions chlorure et sulfate, à savoir respectivement environ 19 g/l et 2,7 g/l. Une fois combinés avec la matrice cimentaire, ces deux ions peuvent affecter le béton armé par risque de corrosion des armatures pour les chlorures et par risque d'expansion et d'éclatement de la couche d'enrobage pour les sulfates. De plus, comme vu dans le chapitre 6, l'ASE peut induire des dégradations par perte de masse et affecter le béton en surface. Ce qui réduit la barrière physique protectrice qu'est l'enrobage et donc faciliter la diffusion des ions chlorure. C'est pour cette raison qu'une meilleure prédiction de la durée de vie des ouvrages sous de telles conditions d'exposition est nécessaire.*

*Dans ce chapitre, nous exposons nos résultats de l'impact de la présence des ions chlorure sur le transfert des ions sulfate et vice versa. Ces transferts sont étudiés pour les deux liants. L'effet du jeune âge est aussi considéré. Enfin, les conséquences de ces éventuels transferts sur l'évolution de la microstructure des pâtes de ciment sont analysées.*

## **1.22 Quantification de la pénétration ionique à différentes échéances de cure pour les deux pâtes de ciment de l'étude**

Pour faciliter la lecture de ce chapitre, les trois types d'exposition aux solutions salines sont dénommés comme suit :

- P1 : protocole 1 : solution de sulfate de sodium, concentration en sulfate de sodium 15 g/l, soit 10 g/l d'ions sulfate
- P2 : protocole 2 : solution de chlorure de sodium, concentration en chlorure de sodium 30 g/l, soit environ 19 g/l d'ions chlorure
- P3 : protocole 3 : solution de couplage en combinant les deux concentrations des protocoles 1 et 2.

### **1.22.1 Etude de l'effet de la cure sur le transfert des ions chlorures dans le cas du protocole P1**

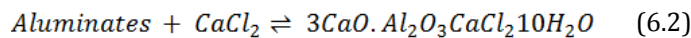
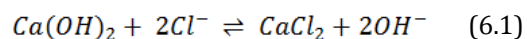
Avant d'aborder l'effet du couplage, nous avons réalisé des mesures de profils de concentration des ions chlorure dans les pâtes de ciment PCO-0,60 et PCL-0,60. Les mesures des teneurs en ions chlorure (chlorures libres et chlorures totaux) en fonction de la profondeur à partir de la surface exposée sont obtenues conformément aux recommandations du GrandDuBé [235]. Les ions chlorure fixés peuvent être déduits de ces mesures. Nous rappelons que les pâtes de ciment étudiées dans le cas du jeune âge sont mises en contact (en condition de semi-immersion) avec les différentes solutions salines directement après le démoulage. Le protocole suivi pour les essais de diffusion des ions chlorure et pour les essais de couplage est le même que celui adopté dans l'étude de l'ASE.

L'effet d'une exposition dès le jeune âge à la solution de chlorure de sodium est étudié par analogie entre les profils de concentration obtenus sur pâte de ciment PCO-0,60-JA et les pâtes de ciment matures PCO-0,60. Le cas du jeune âge est étudié au préalable.

Ensuite, l'impact de cette condition d'exposition sur le transport des ions chlorure est identifié.

Sur la ~~Figure 0-1~~ ~~Figure 0-1~~, nous traçons les teneurs en chlorures libres et totaux en g/100 g de pâte de ciment en fonction de la profondeur en mm dans les pâtes de ciment PCO-0,60-JA, pour trois échéances d'exposition à la solution de chlorure de sodium. Les profils tracés montrent une profondeur de propagation des ions chlorures quasi-identique pour les trois échéances d'immersion. Ce front est d'environ 15 mm dès les 15 premiers jours de contact avec la solution. Cette profondeur est bien supérieure à la profondeur de propagation des ions sulfate (environ 5 mm) mesurée dans le chapitre 5. De plus, la concentration en ions chlorure libres est quasi stable avec le temps, pour les trois échéances étudiées ; seule la teneur en chlorure totaux augmente. Ceci traduit une augmentation de la fixation de ces ions par la matrice cimentaire. Néanmoins, cette augmentation est surtout constatée entre 15 jours et deux mois d'immersion. Dans ces conditions d'exposition, la matrice cimentaire semble avoir de bonne capacité de fixation. Car environ la moitié des ions chlorure est fixée, selon la profondeur considérée.

Deux types de fixation des ions chlorures sont possibles. La fixation physique se fait par adsorption sur les C-S-H et la fixation chimique se fait par les réactions chimiques ci-dessous :



La fixation chimique dépend donc de la disponibilité des ions calcium de la portlandite et des phases aluminates. Par ailleurs la fixation physique dépend surtout de la quantité de C-S-H formée à ces courtes échéances d'hydratation. Au jeune âge, une compétition entre les réactions d'hydratation et l'interaction avec les ions chlorure existe. Ceci peut expliquer la faible fixation mesurée sur les deux premiers mm de profondeur. De plus, la

lixiviation de la portlandite au jeune âge peut contribuer à la perte de fixation chimique des ions chlorure (équation (6.1)) dans la zone proche de la surface.

Sur la [Figure 0-2](#), l'impact d'une exposition dès le jeune âge à la solution de chlorure de sodium est mis en évidence. Sur cette figure, nous traçons les profils de concentration en chlorure (totaux et libres) dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60-JA et les pâtes de ciment matures PCO-0,60. Les résultats montrent une diminution importante de la teneur en chlorure libres et totaux après 1 an de cure saine. Dans le cas de la diffusion des ions chlorures, les propriétés de transport ionique (la porosité et la diffusivité) ont un rôle important dans le processus de transfert des ions chlorure dans la matrice cimentaire [236]. Ces paramètres ne sont pas aussi influents sur le processus de transfert dans le cas des ions sulfate comme nous l'avons vu précédemment. L'originalité dans cette étude est de pouvoir comparer l'effet de la présence des ions sulfate sur le transport des ions chlorure, pour deux conditions de cure différentes avant la contamination. Cet effet est étudié dans la section 6.1.2.

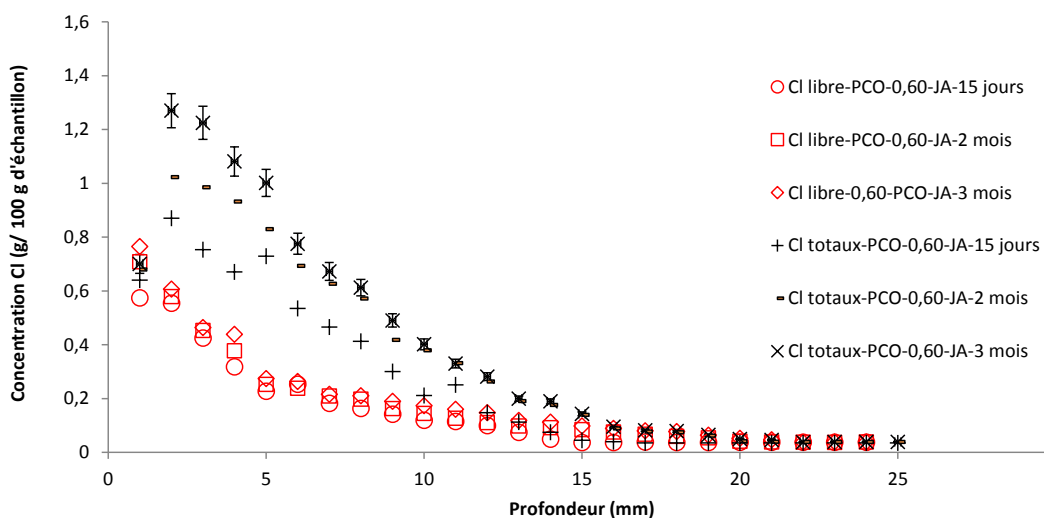


Figure 0-1 : Profils des concentrations en ions chlorure libres et totaux mesurés dans les pâtes de ciment PCO-0,60-JA, exposées dès le jeune âge à la solution de chlorure de sodium.

Dans le cas des pâtes de ciment Portland mature, la cure semble avoir peu d'influence sur la profondeur de propagation du front des ions chlorure, au moins pour l'échéance de 2 mois étudiée ([Figure 0-2](#)). Cependant, la capacité de fixation de la matrice

cimentaire est plus importante pour les pâtes de ciment matures. En effet, malgré un profil de concentration en ions chlorure libres quasi identique aux PCO-0,60-JA, la teneur en chlorure totale est plus grande pour les pâtes de ciment matures, suggérant une meilleure fixation de ces ions par formation de sel de Friedel ou par adsorption sur les C-S-H.

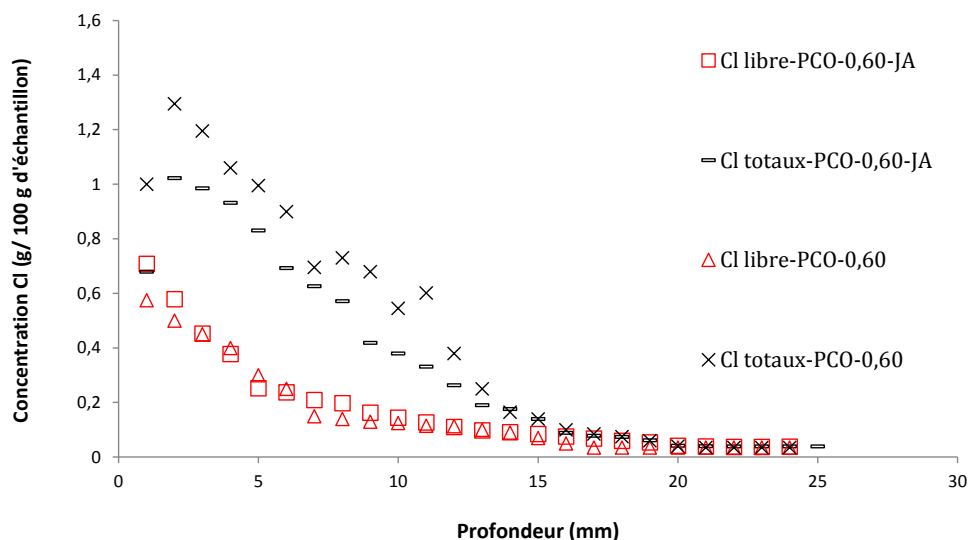


Figure 0-2 : Mise en évidence de l'effet d'une exposition dès le jeune âge sur les profils de concentration en ions chlorure. Profils obtenus sur pâte de ciment matures PCO-0,60 et pâtes de ciment jeunes PCO-0,60-JA après 2 mois de contact avec la solution de chlorure de sodium (35 g/l de NaCl)

Cette meilleure capacité de fixation, peut s'expliquer par la disponibilité de la portlandite pour les pâtes de ciment matures comparée aux pâtes de ciment exposées dès le jeune âge. De plus, la teneur en C-S-H, qui augmente avec l'hydratation, joue un rôle important dans la fixation [145]. En effet cette teneur est uniquement de 53 % à 24 h contre 95 % après 1 an de cure saine (Cf. Chapitre 4, section 4.2).

Les analyses de DRX, exposées sur la (Figure 0-3) confirment ces hypothèses. En effet, pour une exposition dès le jeune âge une coexistence entre l'ettringite et le sel de Friedel est détectée en surface. Or, pour le cas de la cure saine, uniquement le sel de Friedel est majoritaire comparé aux faibles pics relatif à l'Aft. Par ailleurs, ceci est valable uniquement en surface de la pâte de ciment (surface soumise à lixiviation). Pour des profondeurs plus importantes, les pics d'Aft disparaissent en faveur du sel de Friedel, sur toute la zone contaminée par des fortes concentrations en chlorures.

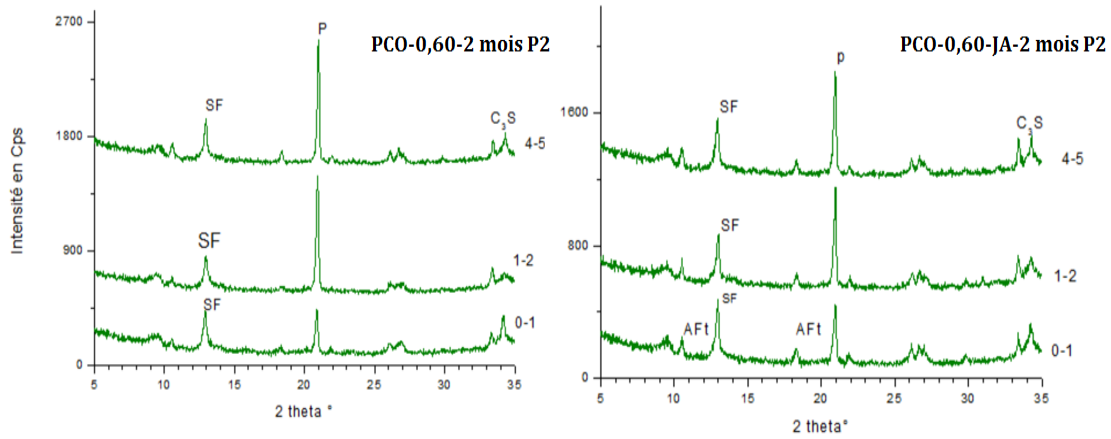


Figure 0-3 : Comparaison des analyses DRX obtenus sur pâtes de ciment Portland après 2 mois d'immersion dans la solution de chlorure de sodium. Mise en évidence de l'effet de la cure sur la fixation chimique des ions chlorure.

Les pâtes de ciment au laitier montrent quant à eux une meilleure résistance à la fois au jeune âge et après cure vis-à-vis de l'avancée du front de propagation des ions chlorure (Figure 0-4Figure 0-4 et Figure 0-5Figure 0-5). Au jeune âge, la capacité de fixation de la matrice PCL-0,60-JA est moindre que celle après 1 an de cure saine.

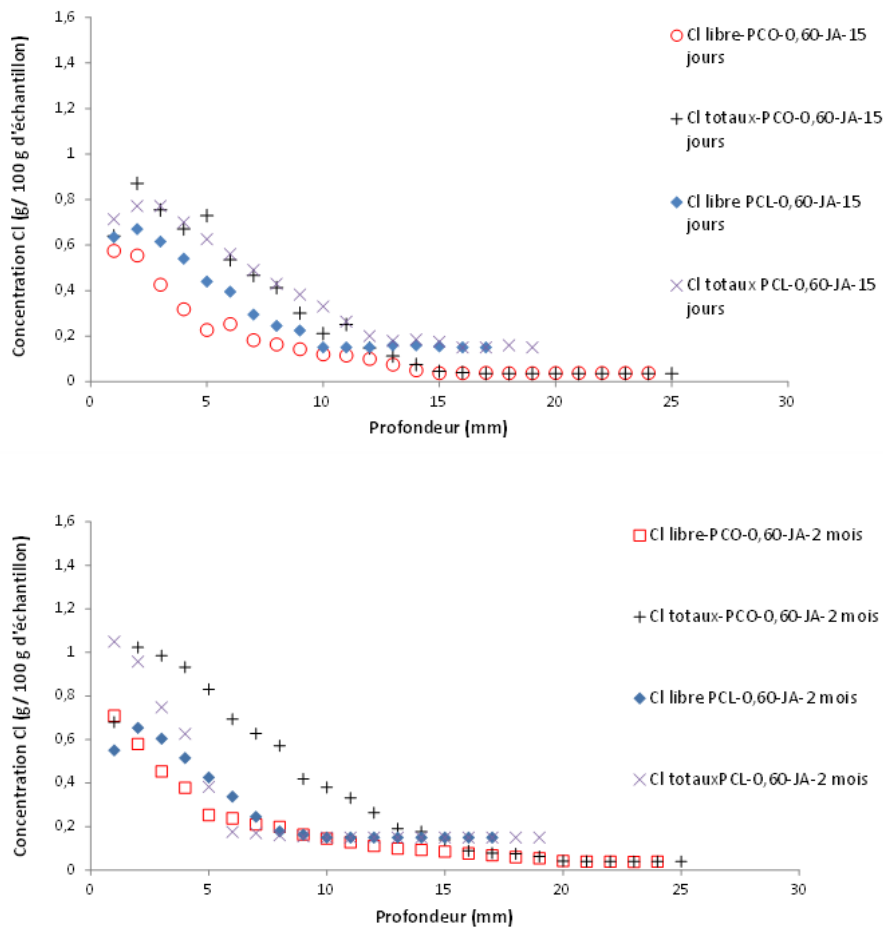


Figure 0-4 : Mise en évidence de l'effet du laitier sur les profils de concentration en chlorure dans le cas d'une exposition dès le jeune âge, après 2 échéances de contact avec la solution de sulfate de sodium (en haut : 15 jours et en bas 2 mois)

En effet sur les deux échéances d'exposition étudiées au jeune âge, la teneur en chlorure totale est presque égale à celle des ions chlorure libres. Cette faible fixation peut s'expliquer à la fois par une teneur de portlandite plus faible et surtout par la faible quantité de C-S-H à ces échéances, comparé à la même pâte de ciment mature et à la pâte de ciment Portland [145, 146, 143, 150] (Cf. Chapitre 5, section 5.3.1). La capacité de fixation est améliorée pour une hydratation avancée du matériau (Figure 0-5). De plus après 1 an de cure saine, les pâtes de ciment au laitier résistent encore mieux à



l'avancée du front de propagation comme à la pénétration totale des ions chlorure. Ceci s'explique par une porosité plus faible et une distribution de taille de pore plus fine.

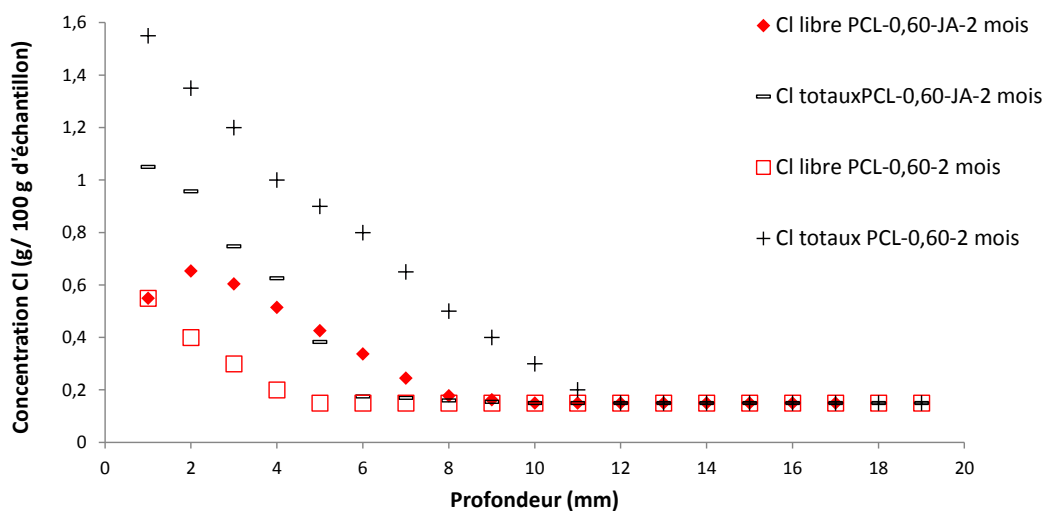


Figure 0-5 : Mise en évidence de l'effet de la cure sur les profils de concentration en chlorure, après 2 mois de contact avec la solution de sulfate, cas des pâtes de ciment au laitier (CEM III/A)

## 1.22.2 Effet de la présence des ions sulfate sur le transfert des ions chlorure

### 1.22.2.1 Cas des pâtes de ciment Portland

Les profils de concentration en ions chlorure libres et totaux sont tracés sur la [Figure 0-6](#), dans le cas des pâtes de ciment exposés dès le jeune âge aux deux protocoles P2 et P3. L'influence de la présence des ions sulfate sur la fixation des ions chlorure est mise en évidence sur la [Figure 0-7](#).

Cette figure montre l'augmentation de la teneur en chlorure libre dès la première échéance étudiée (15 jours), en présence d'ions sulfate dans la solution de chlorure de sodium. Cette augmentation se poursuit après 3 mois d'immersion. Ce résultat traduit

une compétition dans la fixation des ions sulfate et chlorure par les hydrates de la pâte de ciment.

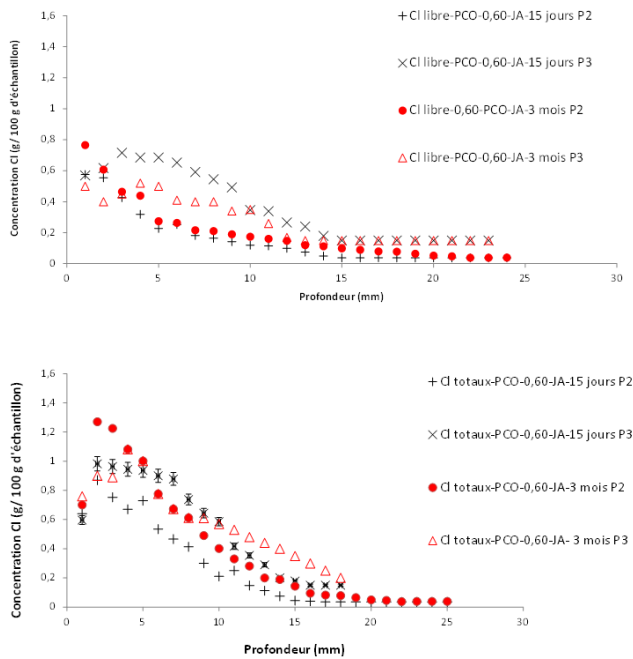


Figure 0-6 : Effet de la présence des ions sulfate sur le transfert des ions chlorure dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60-JA

Cette compétition dépend de la profondeur de pénétration des ions sulfate. Comme le montre la [Figure 0-8](#). La concentration en chlorure liée diminue dans la zone contaminée par les ions sulfate. Cette teneur augmente au-delà de cette zone.

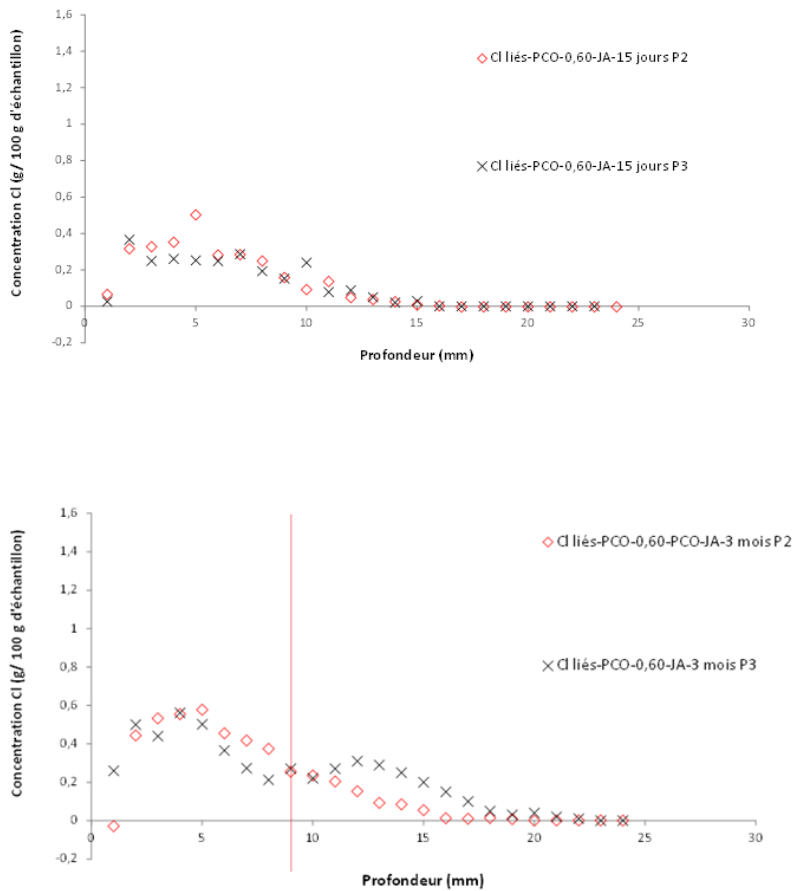


Figure 0-7 : Effet du couplage (protocole P3) sur la capacité de fixation de la matrice cimentaire, dans le cas d'une exposition dès le jeune âge dans les pâtes de ciment PCO-0,60-JA

La ~~Figure 0-8~~ **Figure 0-8** met en évidence l'effet de la cure sur l'évolution de la teneur en chlorure lié, en présence d'ions sulfate dans la solution. Dans le cas des pâtes de ciment matures, l'épaisseur de la zone de compétition de fixation est plus faible. Elle concerne la zone la plus proche de la surface.

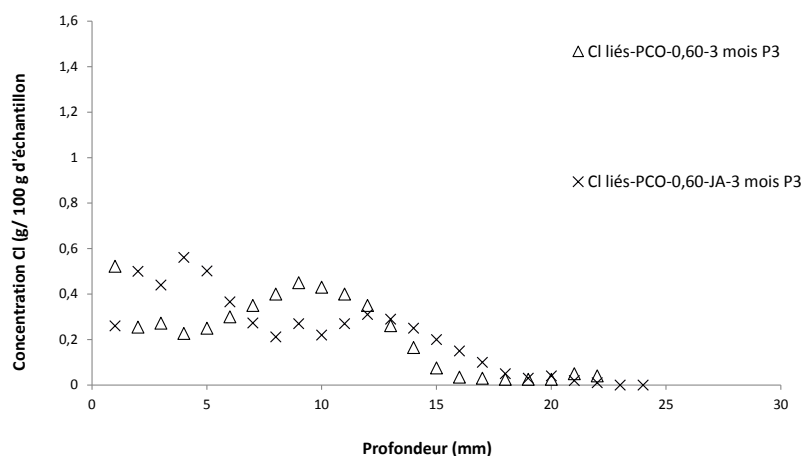


Figure 0-8 Effet du couplage (protocole P3) sur la capacité de fixation de la matrice cimentaire dans le cas des pâtes de ciment matures PCO-0,60

#### 1.22.2.2 Cas des pâtes de ciment au laitier de haut fourneau

L'effet du protocole P3 sur le transport et la fixation des ions chlorures est aussi étudié dans le cas des pâtes de ciment au laitier immergées dès le jeune âge (Figure 0-9) et après 1 an de cure saine

Les résultats montrent un effet neutre de la présence des ions sulfate sur la concentration en chlorure libre pour une exposition dès le jeune âge. En effet, les pâtes de ciment PCL-0,6-JA sont indifférentes à un tel couplage. Cependant, une légère augmentation (dans la faible zone contaminée par les ions sulfate) de la teneur en chlorure libre pourrait être observée dans le cas des pâtes de ciment PCL-0,6 matures comme le montre la Figure 0-9.

Cet effet neutre de la présence des ions sulfate sur le transport et de la fixation des ions chlorure dans le cas des pâtes de ciment au laitier peut avoir deux origines. La première peut être relative à la teneur en sulfate pénétrée dans la matrice. En effet comme vu dans le chapitre 5, cette teneur est plus faible dans le cas des pâtes de ciment au laitier comparé aux pâtes de ciment Portland. De plus le front de contamination par les ions sulfate est plus faible dans le cas de ces pâtes de ciment. La deuxième cause est relative à la composition chimique des PCL. La faible teneur en portlandite et la quantité de C-S-H

plus faible comparée à celle des PCO à une échéance d'hydratation donnée peut expliquer cet effet neutre. Cette deuxième hypothèse est étudiée dans la section 6.2 de ce chapitre.

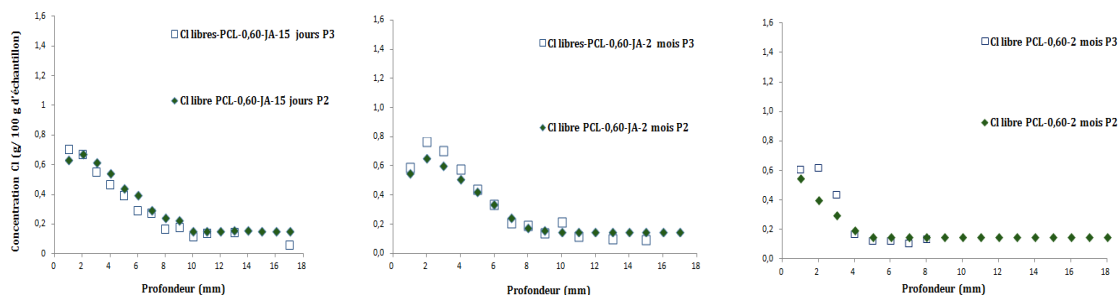


Figure 0-9 : Effet du couplage (protocole P3) sur la teneur en chlorure libre de la matrice cimentaire, dans le cas d'une exposition dès le jeune âge dans les pâtes de ciment PCL-0,60-JA et dans le cas d'une exposition après 1 an de cure saine PCL-0,60

## 1.23 Effet de la solution chlorure-sulfate sur les interactions chimiques avec la microstructure

### 1.23.1 Suivi de l'évolution des interactions chimiques avec la microstructure

Certaines études montrent que la capacité de fixation des ions chlorure par les C-S-H pourrait dépasser les 80 % des chlorures fixés, selon la concentration en ions chlorure dans la solution interstitielle et selon le type de ciment [237, 238]. Cette fixation peut entraîner des modifications dans la distribution des espèces silicates et dans la structure des chaînes de C-S-H [239]. Dans cette section, ces éventuelles évolutions sont étudiées par les analyses de RMN du  $^{29}\text{Si}$ , dans les trois conditions d'exposition salines, à savoir la solution de chlorure de sodium seul (P1), la solution de sulfate de sodium seul (P2) et la solution de couplage (P3).

### 1.23.1.1 Cas des pâtes de ciment Portland

Sur la ~~Figure 0-10~~ ~~Figure 0-10~~, les spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  sont donnés pour les différentes conditions d'exposition des pâtes de ciment Portland PCO-0,60 matures (a) et les pâtes de ciment PCO-0,60-JA, exposés dès le jeune âge. Ces résultats montrent que l'évolution des espèces silicates diffère selon la solution extérieure. En effet, la distribution des chaînes de C-S-H est plus affectée dans le cas du contact avec la solution de sulfate de sodium seule, où un important rallongement des chaînes a été constaté pour les pâtes de ciment matures et les pâtes exposées dès le jeune âge (Cf. ~~Figure 0-10~~ ~~Figure 0-10~~ (a)). Ce rallongement est dû à l'augmentation des chaînes longues  $Q^2$ , suite à la décalcification et la polycondensation des chaînes de C-S-H. En présence des ions chlorures dans les deux autres solutions, les proportions des phases silicates et les longueurs moyennes des chaînes varient peu (Cf. ~~Figure 0-10~~ ~~Figure 0-10~~ (a)). Concernant l'effet des solutions salines sur le degré d'hydratation des pâtes de ciment (~~Figure 0-11~~ ~~Figure 0-11~~), l'effet accélérateur de l'hydratation est surtout retrouvé pour la solution de sulfate de sodium. Pour une exposition dès le jeune âge, cet effet est mitigé étant donné la compétition entre l'hydratation, la migration ionique et les interactions avec la microstructure.

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique

Mis en forme : Police :12 pt, Non Italique

Les différentes évolutions dans les distributions des silicates montrent clairement que la présence des ions chlorure dans la solution extérieure a un rôle important dans cette distribution. Par ailleurs, il semble que l'altération des C-S-H par décalcification en présence des ions sulfate est nettement réduite dans le cas du couplage (pas de rallongement notable dans les chaînes de C-S-H ni de polycondensation). Cet impact du couplage est valable pour une exposition dès le jeune âge et pour une exposition après une cure saine.

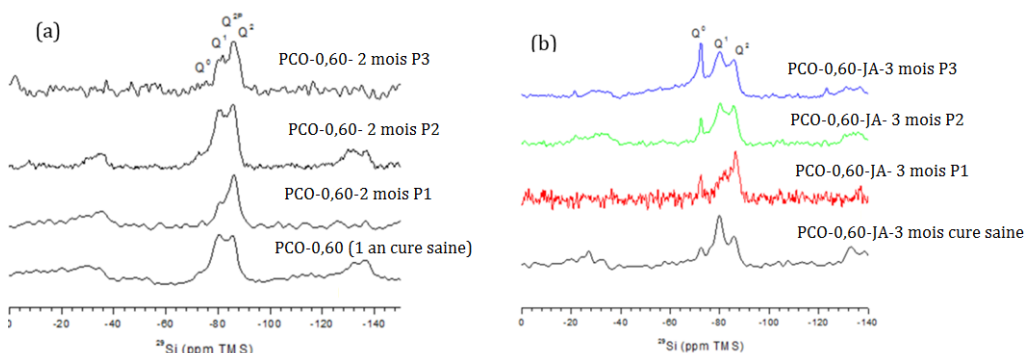


Figure 0-10 : Spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  obtenus sur pâtes de ciment Portland pour différentes conditions

*d'exposition après cure saine (a) ou dès le jeune âge (b) ; Q0 silicates anhydres (C3S et C2S), Q1 et Q2 (C-S-H).*

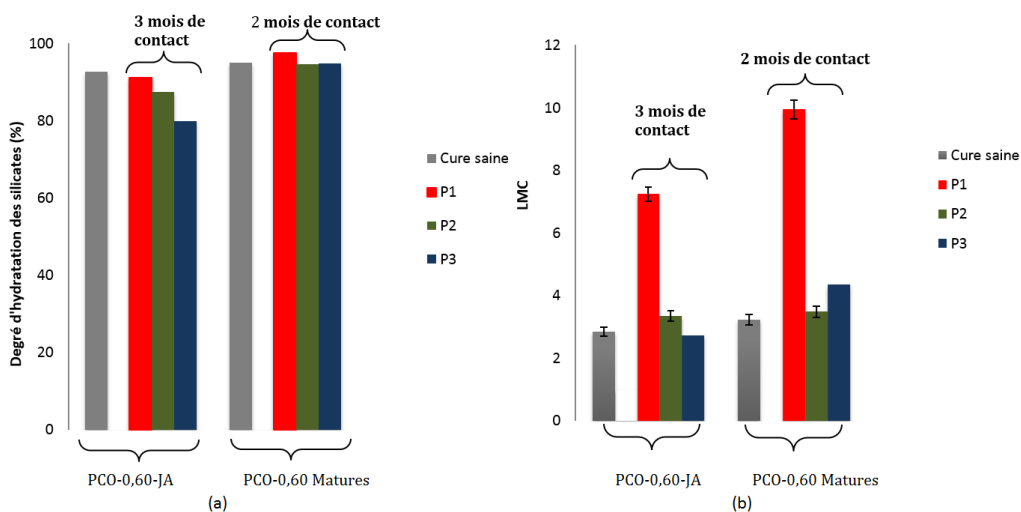


Figure 0-11 : Longueurs Moyennes des Chaines C-S-H (LMC) déterminées sur les pâtes de ciment PCO-0,60-JA et les pâtes de ciment matures PCO-0,60 après les différentes conditions d'exposition par analyses des spectres RMN du  $^{29}\text{Si}$  (a), pourcentages des degrés d'hydratation des silicates sur les mêmes pâtes de ciment (b)

### 1.23.1.2 Cas des pâtes de ciment au laitier, CEM III/A

Les analyses par RMN du  $^{29}\text{Si}$ , dans le cas des pâtes de ciment au laitier ont pu être réalisées uniquement dans le cas des pâtes matures PCL-0,60. Ces résultats sont exposés dans la [Figure 0-12](#) et le [Tableau 0-1](#). Les résultats montrent peu de différences entre les trois solutions salines de contact. En effet, les proportions d'hydrates Q<sup>1</sup> et Q<sup>2</sup> sont quasi similaires, aboutissant à des longueurs moyennes de chaînes presque identiques (légèrement plus courte dans le cas du couplage). Il en est de même pour le degré d'hydratation où peu de différences sont mesurées. Cependant, dans les trois conditions d'exposition, une augmentation générale du degré d'hydratation est mesurée par rapport à la cure saine.

Ces observations nous permettent de constater la différence des éventuelles interactions physico-chimiques dans les deux liants. En effet, les C-S-H des pâtes de ciment Portland sont plus sensibles vis-à-vis des trois conditions d'exposition comparés aux pâtes de ciment à base de CEM III/A.



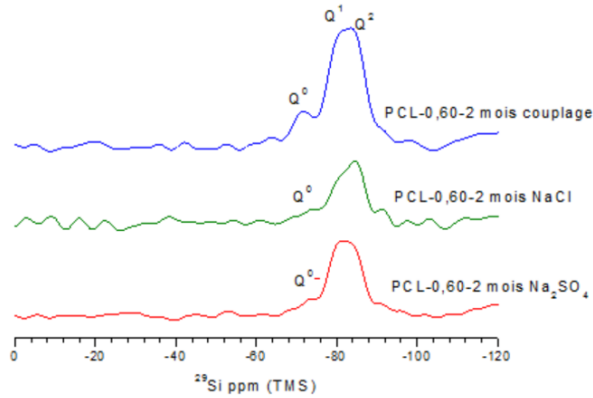


Figure 0-12 : Spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$  obtenus sur pâtes de ciment au laitier (CEM III/A) pour différentes conditions d'exposition après cure saine ;  $Q^0$  silicates anhydres ( $C_3S$  et  $C_2S$ ),  $Q^1$  et  $Q^2$  (C-S-H).

PCL 1 an cure saine+ 2 mois $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (P2)				Q1+Q2	2+2(Q2/Q1)
$Q^0$	-72,59	10,6	10,6	85	4,89
$Q^1$	-79,49	34,8	34,8		
$Q^2$	-86,87	24,3	24,3		
$Q^{2p}$	-83,1	25,9	25,9		
$Q^0$ (laitier)	-76,04	4,5	4,5		
PCL 1 an cure saine+ 2 mois NaCl (P1)				Q1+Q2	2+2(Q2/Q1)
$Q^0$	-72,59	10,6	12,18	82,52	5,50
$Q^1$	-79,49	34,8	30		
$Q^2$	-86,87	24,3	29		
$Q^{2p}$	-83,1	25,9	23,52		
$Q^0$ (laitier)	-76,04	4,5	4,33		
PCL 1 an cure saine+ 2 mois couplage (P3)				Q1+Q2	2+2(Q2/Q1)
$Q^0$	-72,59	10,6	16,7	85	3,63
$Q^1$	-79,49	34,8	30,3		
$Q^2$	-86,87	24,3	27		
$Q^{2p}$	-83,1	25,9	22		
$Q^0$ (laitier)	-76,04	4,5	4		

Tableau 0-1 : Résultats d'analyse des spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$ , les longueurs moyennes des chaînes de C-S-H et les degrés d'hydratation dans le cas des pâtes de ciment PCL-0,60.

### 1.23.2 Impact du couplage ionique sur la distribution des espèces aluminium

L'évolution des proportions des phases aluminates a été suivie par RMN de l' $^{27}\text{Al}$ , en corrélation avec les résultats de DRX. Le pic de sel de Friedel est facilement détectable par l'analyse de ces spectres de RMN uniquement dans le cas des pâtes de ciment à base

de CEM I. Dans le cas du laitier, ce pic est systématiquement inclus dans celui des phases AFm. L'identification des différentes populations relatives à la répartition des sites aluminium dans la région octaédrique a déjà fait l'objet de discussion dans la littérature [240, 241, 242]. La contribution des hydrates d'aluminium dans la pâte de ciment saine aux interactions avec les ions chlorure et sulfate est mise en évidence dans cette section, pour les pâtes de ciment portland et les pâtes de ciment au laitier.

#### **1.23.2.1 Cas des pâtes de ciment Portland**

La composition minéralogique globale des pâtes de ciment Portland est analysée par DRX sur la zone contaminée à la fois par les ions chlorure et sulfate. Cette analyse permet de suivre l'évolution des phases sensibles à cette contamination (Figure 0-13 et Figure 0-14). Dans le cas des pâtes de ciment matures (Figure 0-13), l'ettringite est la principale phase cristalline en surface de l'échantillon en présence des ions chlorure et sulfate. Ensuite sur les autres profondeurs, le sel de Friedel domine avec une faible ou quasi non présence d'Aft. Or, pour les pâtes de ciment exposées dès le jeune âge, l'ettringite est présente dans les deux cas d'exposition (P2 et P3). Elle est la principale phase cristalline en surface du matériau dans le protocole P3 pour les deux premières profondeurs proches de la surface. Dans le cas d'immersion dans la solution de chlorure et de sodium, une coexistence de l'Aft et du sel de Friedel est détectée en surface. Comme pour les pâtes de ciment matures, ces observations concernent uniquement la surface. En profondeur le sel de Friedel domine en absence d'apport externe d'ions sulfate à cette échéance d'immersion.

Ces observations confirment la compétition dans la fixation pour les deux types de liant étudiés (Cf. Section 6.1.2). En effet, les concentrations en ions sulfate et chlorure dans la matrice pilotent les équilibres thermodynamiques. L'ettringite est plus stable comparée au sel de Friedel en présence de concentrations suffisantes d'ions sulfate.

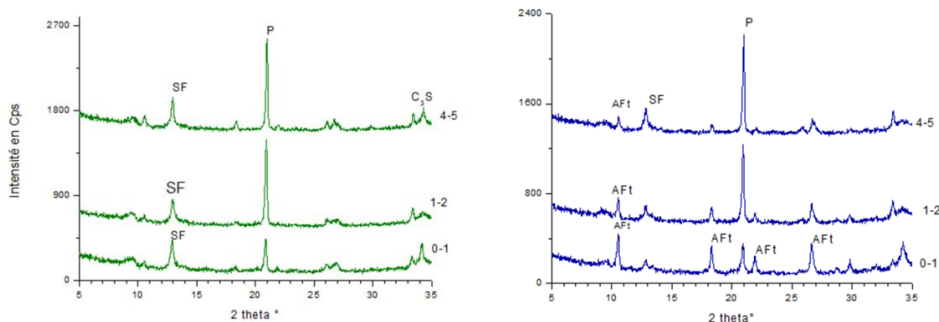


Figure 0-13 : Analyses des résultats de DRX obtenus sur pâtes de ciment matures PCO-0,60, après 2 mois de contact avec la solution NaCl (en vert-P2) et après 2 mois de contact avec la solution mixte de chlorure et sulfate de sodium (en bleu-P3)

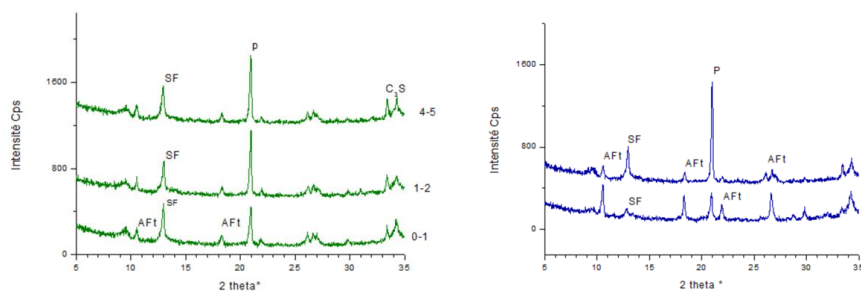


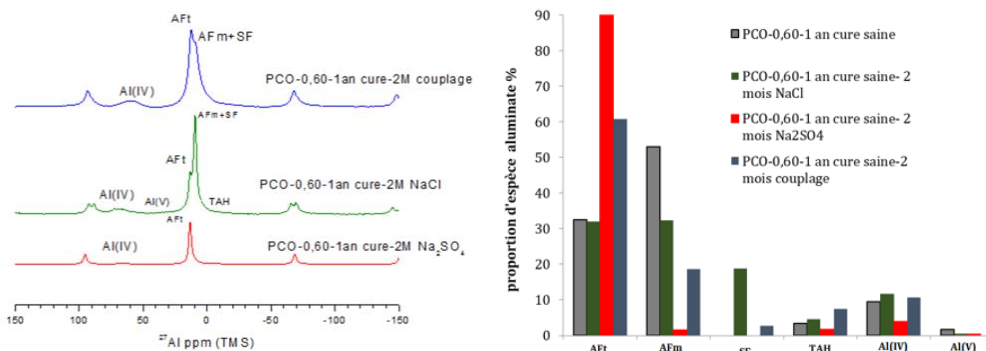
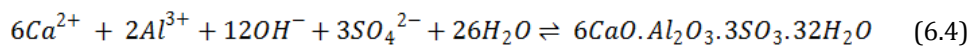
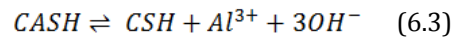
Figure 0-14 : Analyses des résultats de DRX obtenus sur pâtes de ciment PCO-0,60-JA, après 2 mois de contact avec la solution NaCl (en vert-P2) et après 2 mois de contact avec la solution mixte de chlorure et sulfate de sodium (en bleu-P3)

Les analyses des résultats de RMN de  $^{27}\text{Al}$  appliquée sur des prélèvements en surface de la pâte de ciment (première profondeur) sont présentées sur la [Figure 0-15](#) et la [Figure 0-16](#). Ces résultats concernent respectivement les prélèvements en surface des pâtes de ciment Portland matures et les pâtes de ciment Portland exposées dès le jeune âge, pour les trois conditions d'exposition aux solutions salines.

On considère en premier lieu le cas de la solution de chlorure de sodium. La proportion des espèces aluminium montre clairement la précipitation du sel de Friedel à partir de la dissolution des phases AFm. En effet, peu de variation est mesurée dans la proportion d'aluminium incorporée dans les C-S-H (Al(V)) et le pourcentage de l'aluminium des

phases AFt est inchangé. De plus, la quantité de sel de Friedel formée semble faible et suggère que la fixation chimique par formation de sel de Friedel est négligeable à cette échéance. Dans le protocole P3, ces équilibres sont modifiés. En effet, les résultats montrent que l'ettringite devient la phase aluminium principale dans le système, avec une diminution du rapport AFm/AFt. La présence des ions sulfate dans la solution interstitielle provoque donc la dissolution des mono-sulfoaluminates de calcium pour précipiter l'ettringite, selon les équations (6.3) et (6.4). Le sel de Friedel est présent en proportion très négligeable. Etant moins stable par rapport à l'AFt [151, 142], il peut aussi se dissoudre pour former de l'ettringite. Les phases aluminates de type TAH et les aluminiums incorporés dans les C-S-H ne sont pas affectés par les sulfate et chlorure. Tant que la réserve en AFm le permet, ces phases ne contribuent pas à la formation de l'ettringite.

Or, dans le cas de l'ASE, comme nous l'avons déjà vu, l'AFm est presque totalement consommé après deux mois d'immersion dans la solution de sulfate de sodium. La distribution des espèces aluminium montre un début de consommation dans les espèces TAH et Al(IV) qui suggère que les aluminiums initialement présents des C-S-H, peuvent se dissoudre pour précipiter sous formes de phases AFt. La cristallisation de cette ettringite se fait dans les C-S-H selon ce mécanisme de dissolution/précipitation.



*Figure 0-15 : Analyses des spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , cas des pâtes de ciment Portland matures pour une exposition durant deux mois à la solution de sulfate de sodium (rouge), de chlorure de sodium (vert) et à la solution de couplage (bleu).*

La même distribution est mesurée dans le cas d'une exposition au jeune âge (Cf. [Figure 0-16](#)). Ces mesures reflètent la même tendance générale dans les évolutions des espèces aluminiums avec des quantités équivalentes de phases néoformées/dissoutes. Cette similitude reflète un résultat important surtout dans le cas des ions chlorures, où dans ces conditions d'exposition dès le jeune âge, la teneur en calcium à la surface de l'échantillon est plus grande que dans celui de la pâte de ciment mature. Mais la quantité d'ions chlorures ne semble pas affecter la fixation chimique. Ce qui suggère que la part importante de fixation est faite physiquement. Ce résultat a été démontré dans la littérature par la méthode des isothermes d'interaction [237]

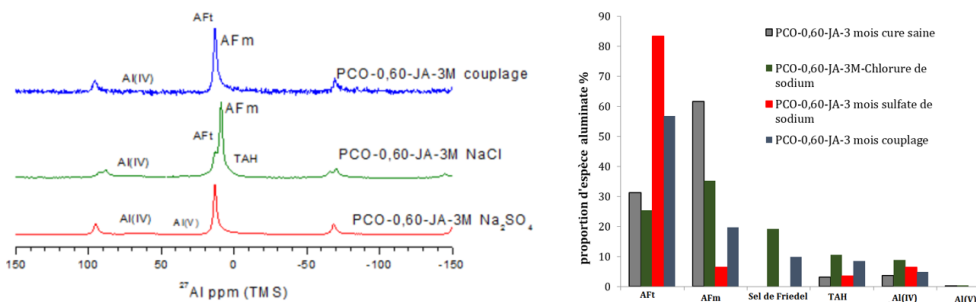


Figure 0-16 : Analyses des spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , cas des pâtes de ciment Portland exposées dès le jeune âge PCO-0,60-JA, durant deux mois à la solution de sulfate de sodium (rouge), de chlorure de sodium (vert) et à la solution de couplage (bleu).

### 1.23.2.Effet du laitier (CEM III/A) sur les évolutions de la distribution des espèces aluminium dans des conditions de couplage ionique

Dans le cas des pâtes de ciment PCL, le CEM III/A forme du sel de Friedel à partir des aluminiums initialement présents dans les C-S-H. Le rapport AFm/AFt demeure presque inchangé, les quantités d'ettringite augmentent donc également. Cela signifie que les aluminates incorporés dans les C-S-H peuvent encore se dissoudre pour former à la fois de l'ettringite et du sel de Friedel.

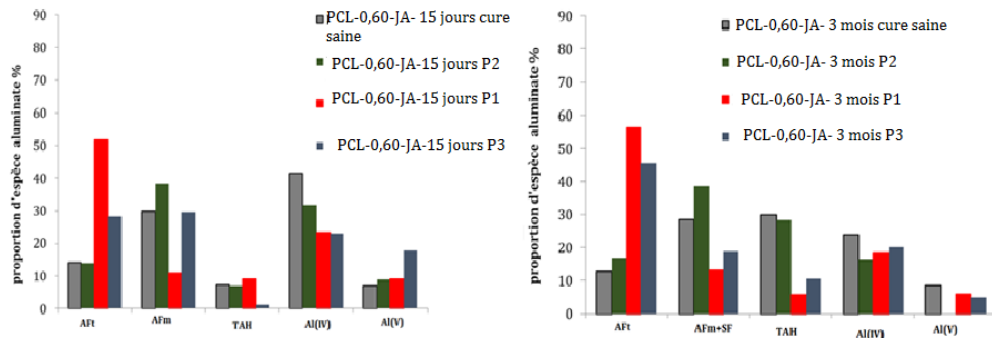


Figure 0-17 : Analyses des spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , cas des pâtes de ciment PCL-0,60-JA exposées dès le jeune âge durant deux semaines et trois mois à la solution de sulfate de sodium (rouge), de chlorure de sodium (vert) et à la solution de couplage (bleu).

## 1.24 Conclusion générale sur l'effet du couplage sur les aspects physico-chimique des deux pathologies étudiées

Dans ce chapitre, l'effet de l'exposition à une solution saline combinant à la fois les ions sulfate et les ions chlorures a été étudié sur les deux liants CEM I et CEM III/A, pour les deux conditions d'exposition.

La mesure des profils de concentration d'ions chlorure en présence ou non d'ions sulfate a permis de montrer une compétition dans les mécanismes d'interaction à la fois des ions sulfate et des ions chlorure avec la microstructure. La teneur en ions chlorure libres dans les pâtes de ciment Portland augmente en présence des ions sulfate, dans les deux conditions d'exposition (jeune âge et mature). Ces résultats sont les mêmes pour des échéances d'exposition de maximum 3 mois. La présence des ions sulfate diminue la fixation chimique des ions chlorure dans la zone proche de la surface et augmente donc les éventuels risques de corrosion par augmentation du front de propagation dans ce type de liant, du moins à des courtes échéances d'exposition. Dans le cas des pâtes de

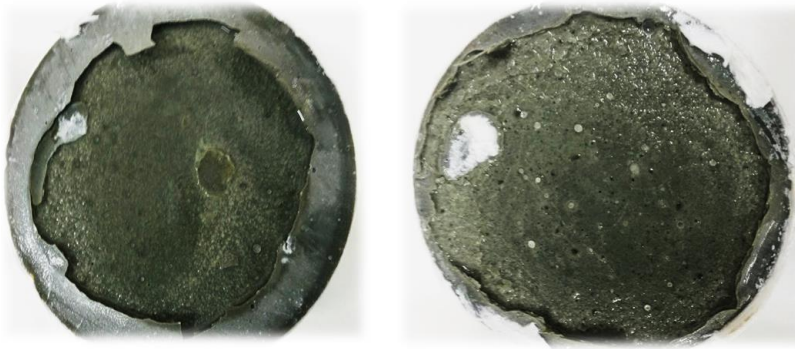
ciment au laitier, cet effet est neutre pour une exposition au jeune âge. Dans le cas des pâtes de ciment au laitier matures, une légère augmentation des chlorures libres est mesurée dans la zone contaminée par les ions chlorure.

D'autre part, les interactions chimiques dans les pâtes de ciment dépendent du type de ciment et de la nature de la solution saline. Dans le cas du CEM I, le sel de Friedel est peu formé dans des conditions de couplage. Dans des conditions de chlorure seul, il précipite à partir des phases AFm. Dans le cas du laitier, le piégeage des chlorures se fait principalement par le biais de la dissolution des aluminiums des C-S-H. En effet, la réserve d'aluminium incorporée dans les C-S-H dans ce type de liant permet une fixation continue des ions chlorure, surtout sur les C-S-H. La fixation chimique est moins importante et donc l'impact des ions sulfate est moins important. C'est ce qui peut expliquer le peu de variation en termes de front de propagation observée sur les pâtes de ciment PCL-0,60.

Dans le protocole P3, malgré la diminution dans le pourcentage d'AFt observée pour les deux types de liant, les pâtes de ciment matures PCO-0,60 ont montré des dégradations par désagrégation en surface sur des faibles épaisseurs, 6 mois après le test P3 ([Figure 0-18](#)~~Figure 0-18~~). Cette dégradation est survenue sans fissuration visuellement apparente. Ce fait rejoint nos conclusions des précédents chapitres concernant l'ASE. En effet, nous avons pu conclure que la quantité d'AFt, néoformée ne suffit pas pour expliquer les dégradations observées.

La dégradation observée sur les pâtes de ciment matures dans des conditions de couplage similaires à l'eau de mer confirment l'importance de la prise en compte de l'effet de l'interaction ions-matrice cimentaire pour prédire correctement les profondeurs contaminées par les ions chlorures et sulfate ainsi que les concentrations respectives dans cette zone. En effet, un exemple d'essai avec uniquement la prise en compte de la migration des ions chlorure ne sera pas représentatif de ces phénomènes, pourtant très importants dans les éventuelles dégradations





*Figure 0-18 : Dégradation par écaillage sur des épaisseurs très minces observées dans le cas des pâtes de ciment PCO-0,60, après 1 an de cure saine et 6 mois d'immersion dans la solution combinant les ions sulfates et chlorure.*

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'entreprise partenaire de ce projet de recherche (Bouygues Construction), a soulevé une problématique de chantier pour les ouvrages en environnement marin. En effet, les structures en béton font généralement leur cure directement dans l'eau de mer après retrait des coffrages dans le cas d'une immersion totale ou une semi-immersion. Cette problématique de chantier nous a motivée à réaliser l'étude de l'effet du jeune âge sur la durabilité des bétons dans de telles conditions. Deux types de cures ont été confrontées pour répondre à la fois aux conditions d'exposition in-situ et aux essais réalisés en laboratoire.

La représentativité des essais de durabilité en laboratoire est souvent critiquée comme évoqué dans le premier chapitre de ce mémoire. Notamment, dans le cadre de l'ASE, les conditions d'essai influencent fortement les mécanismes de dégradation liés à cette pathologie. Cependant, pour répondre aux contraintes de faisabilité de cette étude et des chantiers en général, l'essai élaboré doit permettre l'évaluation des dégradations dans un temps raisonnable. Le choix des conditions d'essai s'est donc basé à la fois sur les conditions d'exposition réelles et sur les résultats d'études antérieures. Ce travail s'est organisé autour de deux étapes majeures. La première étape a été la mise au point d'un essai de résistivité vis-à-vis de l'ASE dans le laboratoire d'accueil (FM2D-IFSTTAR), tenant compte des études antérieures et des besoins de la recherche. La deuxième étape a été le choix de la combinaison des techniques expérimentales pour l'évaluation et la compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu durant l'ASE et durant une exposition de type eau de mer.

Pour approcher aux mieux les conditions in-situ, le pH de la solution environnante a été régulé et maintenu à 8 (pH proche de celui de l'eau de mer). Cette solution a été périodiquement renouvelée pour assurer une source infinie d'ions sulfate dans le cas d'étude de l'ASE et une source infinie en ions sulfate et chlorure dans le cas d'étude du

milieu marin. Par ailleurs, les tests d'immersion ont été réalisés en condition de semi-immersion, ce qui fait, entre autre, l'originalité de cette étude par rapport à l'état de l'art actuel. En effet, généralement, l'ASE est étudiée en condition d'immersion totale, moins représentative de l'exposition aux milieux riches en sulfate in-situ. Pour exploiter la méthode des profils, le transport ionique a été assuré en mode unidirectionnelle grâce à cette semi-immersion. Dans le but d'assurer une durée d'essai relativement courte, la concentration en ion sulfate choisie a été de 10 g/L. Cette concentration bien que relativement élevée par rapport aux conditions réelles (la concentration moyenne dans l'eau de mer est d'environ 2,7 g/L par exemple), elle présente un bon compromis entre les différentes études antérieures. Concernant les paramètres relatifs aux matériaux, le recours aux pâtes de ciment à fort E/C ( $E/C = 0,60$ ) a été adopté. Néanmoins, la diminution du ratio E/C ( $E/C = 0,45$ ) dans certaines approches a été nécessaire pour confirmer certaines hypothèses. Toutes les expériences discutées dans ce mémoire ont été menées sur deux types de liants, un ciment Portland (CEM I) et un ciment avec 62% de laitier (CEM III/A), issu du même clinker.

La deuxième originalité de ce travail a été de mener ces essais sur des pâtes de ciment mises en contact dès le jeune âge (24 heures après coulage). Ce contact dès le jeune âge avec des milieux riches en sulfate et chlorure vise à simuler le cas des ouvrages en béton dans l'eau de mer. Dans un premier temps, l'effet de l'exposition dès le jeune âge a été analysé sur les mécanismes de l'ASE. Enfin, l'influence de cette exposition à une solution simulant en partie l'eau de mer a été étudiée. En parallèle, des études similaires ont été menées sur des pâtes de ciment matures âgées de un an afin de se rapprocher des cas d'études en laboratoires.

Les investigations expérimentales menées dans le cadre de l'ASE ont montré en premier lieu que cette attaque est caractérisée par deux processus majeurs, un processus physique de transport ionique et un processus chimique d'interaction avec la microstructure. Le premier aspect est caractérisé à la fois par un transport des ions sulfate vers la matrice cimentaire mais aussi par une lixiviation des ions calcium (entraînant la lixiviation des hydroxydes en provenance de la portlandite) dans la solution extérieure. Par le biais des profils de concentration en sulfate mesurés par ICP, il a été montré que l'ASE est pilotée par la diffusion et que la cinétique des interactions

chimiques entre les hydrates et l'apport externe en sulfate est supérieure à celle de la diffusion à partir de la surface. L'auto-ralentissement de la propagation des ions sulfate a aussi été mis en évidence. Les profils mesurés ont montré que le front de migration des ions sulfate est vite stabilisé suivi d'une accumulation en surface des ions sulfate. Ensuite, cette accumulation a été attribuée par les analyses d'ATG/AD, de DRX et de RMN à la fixation des ions sulfate par précipitation de l'Aft tant que la réserve en aluminium et en calcium le permettait et à la coexistence de gypse et d'ettringite par moment en surface (surtout dans le cas des pâtes de ciment Portland matures).

L'impact de l'âge du matériau sur sa dégradation au contact avec la solution de sulfate de sodium a été mis en évidence en plusieurs étapes. D'abord par des observations visuelles. Ces observations montrent que dans le cas des pâtes de ciment Portland, le matériau résiste bien à l'ASE (aucune dégradation n'est observée après 1 an). Or le matériau mature se dégrade rapidement et brutalement en surface et ensuite plus en profondeur vers le cœur, après seulement deux mois du test. A l'inverse les pâtes de ciment au laitier jeunes, ont montré des dégradations rapides par perte de masse et fissuration dès 3 mois d'ASE aboutissant à la ruine du matériau après 4 mois d'exposition. Les mêmes pâtes ayant subies une cure humide longue ont montré un début de dégradation légère après 1 an d'essai et selon le même processus constaté au jeune âge. La dégradation a été déclenchée par l'apparition de fissures en périphérie des éprouvettes. Ces dernières se développent par la suite vers le centre, entraînent un écaillage en surface des pâtes de ciment. Cet écaillage se propage en profondeur des pâtes de ciment suivi par des fissures transversales traversantes causant la ruine totale et brutale.

Les différences dans les aspects physico-chimiques de l'ASE, selon l'âge du matériau ont été mises en évidence. Celles-ci concernent peu le transport des ions sulfate, quasi insensible à ce paramètre (surtout dans le cas du jeune âge) mais plutôt les réactions chimiques mises en jeu. Ces réactions dépendent de la disponibilité de la portlandite, des phases AFm et Aft et de l'aluminium incorporé dans les C-S-H (surtout pour le cas du CEM III/A) avant l'exposition à la solution de sulfate de sodium. Dans le cas des pâtes de ciment Portland, après 24 heures d'hydratation le rapport AFm/Aft est très faible. En présence d'ion sulfate d'apport externe inépuisable et en présence d'ion calcium, les

analyses de RMN de  $^{27}\text{Al}$ , de DRX et du MEB, ont montré que l'ettringite continue à cristalliser dans une porosité large et évolutive avec l'hydratation en présence de sulfate, sans endommager la matrice. A l'inverse, après 1 an d'hydratation dans l'eau, le rapport AFm/AFt est plus grand et la portlandite est plus disponible, l'ettringite précipite donc par dissolution des monosulfoaluminates et du gypse est détecté par analyses MEB et DRX, tant que les concentrations en ions calcium et sulfate le permettaient. La cristallisation de ces hydrates s'est désormais faite dans un espace poreux beaucoup plus confiné. La quantification de l'ettringite précipitée dans les deux cas d'exposition a permis de démontrer que les dégradations observées ne dépendent pas directement de l'augmentation de volume molaire. En effet, en termes de distribution d'hydrates, au jeune âge l'ettringite a été plus abondante que dans le cas des pâtes matures après 2 mois d'ASE. Or cette précipitation abondante n'a pas été à l'origine de la ruine du matériau. Par conséquent, la théorie de pression de cristallisation en condition de sursaturation a été utilisée dans ce travail pour expliquer les fissures induites par des contraintes de traction supérieures aux limites admissibles par la matrice cimentaire. Cette théorie est aussi appuyée par certaines études récentes sur le sujet. Les équilibres thermodynamiques avant et après contact avec la solution de sulfate de sodium jouent donc un rôle majeur dans les mécanismes de dégradation. De plus, l'influence du type de liant sur les mécanismes de dégradation a été montrée. Encore une fois, les réactions chimiques mises en jeu sont à l'origine de l'initiation de l'attaque. En ce qui concerne le laitier, la combinaison des analyses de RMN de  $^{27}\text{Al}$  du  $^{29}\text{Si}$  et de la DRX ont permis de soulever le rôle important des aluminium incorporés dans les C-S-H dans le processus de ruine observé au jeune âge. Pour ce liant, l'AFt précipite surtout à partir de ces espèces. Elle précipite donc entre les feuillets de C-S-H (dans une porosité très fine). La faible résistance mécanique des pâtes de ciment au laitier au jeune âge explique donc la rapidité de la dégradation engendrée, suite à cette néoformation d'AFt.

En ce qui concerne l'ASE, ce mémoire a donc permis de mettre en évidence l'effet négatif de la cure humide longue, surtout dans le cas du ciment Portland. Finalement l'exposition dès le jeune âge pour des ciments de type CEM I peut être bénéfique pour la durabilité des bétons vis-à-vis de l'ASE. Néanmoins, ces résultats sont valides pour le CEM I utilisé dans ce travail. Ce ciment, très riche en  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$  a été pourtant choisi pour sa potentielle réactivité avec les ions sulfate.

Enfin l'influence de l'exposition à une solution saline combinant à la fois les ions sulfate et les ions chlorure a été étudiée. Cette étude a permis de mettre en évidence la compétition dans les mécanismes d'interaction avec la matrice cimentaire à la fois des ions sulfate et chlorure. Cette compétition a été identifiée en premier lieu, par la méthode des profils de concentration en chlorure. En effet, une augmentation des ions chlorure libres, surtout dans le cas des pâtes de ciment Portland est mesurée, en présence des ions sulfate dans la solution interstitielle. Les pâtes de ciment au laitier ont une très faible capacité de fixation des ions chlorure, au jeune âge. Cette capacité de fixation est quasi inchangée en présence d'ions sulfate. Dans de telles conditions proches de l'eau de mer, la présence des ions sulfates augmente la teneur en chlorure libre et augmente donc le risque de dépassivation des armatures. Néanmoins, dans le cas des pâtes de ciment au laitier, cet effet est réduit surtout, pour une exposition au jeune âge. A l'exception des pâtes de ciment au laitier matures où, une légère augmentation des chlorures libres est mesurée dans la zone contaminée par les ions chlorure. Ensuite, l'évolution de la capacité de fixation des ions chlorure a été étudiée par des analyses RMN de  $^{27}\text{Al}$  et RMN du  $^{29}\text{Si}$  ainsi que des analyses de DRX. Ces analyses ont permis d'identifier clairement la perte de fixation chimique des ions chlorure dans la zone contaminée par les ions sulfate. Dans cette partie de l'étude, il a ainsi été mis en évidence que dans les milieux de type eau de mer, il est nécessaire de prendre en compte cette compétition ionique qui change les capacités de fixation des ions chlorure de la matrice. Le rôle prépondérant des C-S-H et des espèces aluminium quant à la fixation des ions chlorures doit donc être considéré. Cependant, ces résultats ont été validés que pour des échéances d'immersion courtes allant de 15 jours à 3 mois.

Nous avons insisté au début de ce mémoire sur l'influence des conditions expérimentales sur les mécanismes de l'attaque sulfatique externe. L'originalité de notre étude a aussi sa limite. Cette dernière réside dans les conditions expérimentales liées à la fois au matériau et aux conditions extérieures. A titre d'exemple, la modification du pH de la solution, de la concentration de la solution de sulfate de sodium ou le mode d'immersion (immersion totale par exemple) peut considérablement modifier les résultats obtenus. Le couplage de plusieurs phénomènes physico-chimique a rendu difficile par moment le travail d'analyse, surtout dans le cas du jeune âge. Au fur et à mesure de la lecture de ce mémoire, on peut aussi constater que certaines expériences

n'ont pas pu être portées à terme, considérant les échéances de contact relativement courtes avec les solutions salines faute de temps. Ce qui dégage les limites de certaines conclusions qui restent valables à court terme de l'essai considéré. Surtout, dans l'étude de l'effet de couplage, les échéances de mesures n'ont pas pu être réalisées au-delà des trois mois de contact avec les solutions salines. L'évolution des matériaux étudiés peut changer à long terme. De plus, la dégradation des pâtes de ciment Portland matures par perte de masse observée après 6 mois dans ces conditions d'exposition rejoint la nécessité d'approfondir les analyses pour des échéances plus longues dans le cas de l'étude du couplage (chlorure et sulfate).

Pour aller encore plus loin dans l'effet de la composition saline de l'eau de mer sur les interactions ions-matrice cimentaire, l'étude pourrait être plus complète, si nous considérons le contre-ion. L'eau de mer n'est pas uniquement composée de chlorure et de sulfate de sodium. En effet, la présence surtout de sulfate de magnésium, serait susceptible de modifier les conclusions faites à ce stade de cette étude. Ce dernier est connu par l'attaque des C-S-H. Ce qui pourrait induire à terme à la décohérence de la matrice cimentaire. La fixation physique des ions chlorure par les C-S-H pourrait ainsi être impactée par le sulfate de magnésium.

Dans les modèles actuels, la prédiction de la durée de vie des ouvrages en béton dans des environnements marins est souvent attribuée à la présence des ions chlorure. L'estimation de la profondeur de la zone contaminée par les ions chlorure est un moyen de prédire la période d'incubation avant la corrosion des armatures par dépassement de la couche de protection de ces dernières. Comme cette étude le montre, la prise en compte de la présence des ions sulfate et la prise en compte du paramètre interaction ion-matrice dans ces modèles serait plus représentative du cas réel.

Afin de compléter les analyses données dans ce mémoire, plusieurs perspectives peuvent se dégager. Par exemple, cette étude a été réalisée à l'échelle des pâtes de ciment pour mieux cerner les mécanismes d'interaction ions-matrice cimentaire. Il serait intéressant d'étudier les mêmes phénomènes à l'échelle du mortier et bien évidemment du béton pour que la généralisation de nos analyses soit possible à l'échelle de ces matériaux. Aussi, l'effet important relatif à la nature du liant mis en évidence dans ce mémoire et dans la majorité des études à ces sujets, nécessite des études

complémentaires avec un plus grand choix de liants, surtout les liants avec différents types d'addition minérale.

Dans le cas de l'ASE, la défaillance du matériau est directement liée à son comportement mécanique. Il serait intéressant de faire la liaison entre l'initiation de cette pathologie et l'évolution des caractéristiques mécanique du matériau, par des mesures complémentaires, comme la mesure de l'expansion et de variation du module de Young au cours de l'attaque.



# ANNEXE A : RESULTATS BRUTS D'ATG ET DE DRX

Dans cette annexe, nous décrivons de manière exhaustive les résultats obtenus en ATG et en DRX sur les ciments anhydres et les pâtes de ciment. Ces analyses sont faites dans le département matériaux et structures MAST de l'IFSTTAR (groupe CPDM). Les échantillons sont des poudres issues des pâtes de ciment. La description des résultats ici concerne uniquement les pâtes de ciment saines.

## Analyse du ciment CEM I

L'autocontrôle en usine de la composition chimiques et des propriétés mécaniques du CEM I est donné sur la Figure A-1. Néanmoins, le lot de ciment livré est analysé une deuxième fois par les techniques disponibles en laboratoire.

AUTOCONTRÔLE du mois										QUALITE																			
06 / 2013										CEM I 52,5 N CE CP2 NF																			
CIMENT courant suivant NF EN 197-1																													
Identification			Chimie					Composition					Physique				Résistance			Autres caractéristiques									
Num. Ech.	J	VP	Lieu prélev.	PAF %	MgO %	INS %	SO3 %	Cl- %	S %	V %	W %	L %	CS %	K %	SSB cm <sup>3</sup> /g	DP min	STB mm	Rc2j MPa	Rc7j MPa	Rc28j MPa	Q41h J/g	S <sup>2-</sup> %	Al2O3 %	CaO %	C3A %	RS %	ES %		
LU13004603	03		Chelles S5	1.96	0.79		2.98	0.06							4330	170	0.3	36.8		60.6				5.12	64.25				
LU13004594	05		SILO 1	2.33	0.77		2.90	0.06							4360	185	0.6	34.7	50.6	59.9				5.01	64.19				
LU13004899	10		Chelles S5	2.02	0.80	0.47	2.96	0.06							4490	160	0.5	36.0		59.4				5.17	64.09				
LU13004899	12		SILO 1	1.91	0.80		2.95	0.06							4250	160	0.6	36.2		61.2				5.14	64.07				
LU13005177	17		Chelles S5	1.86	0.82		2.99	0.06							4490	175	0.4	37.9		62.6				5.21	64.11				
LU13005163	19		SILO 1	1.82	0.78		3.02	0.06							4370	170	0.4	34.3		62.5				5.10	63.77				
LU13005356	24	VP	SAC	2.12	0.81	0.48	3.02	0.06			4.5	95.5			4480	190	0.8	35.8		60.5		0.02		5.22	63.55				
LU13005452	26		SILO 1	2.22	0.77		2.99	0.06							4260	170	0.5	33.7		60.5				5.11	63.83				
Moy				2.03	0.79	0.48	2.98	0.06			4.5	95.5			4379	173	0.5	35.7	50.6	60.9		0.02		5.14	63.98				
Calcul sur la période										à fin																			
07 / 2012										06 / 2013																			
Nombre				104	104	26	104	104	0	0	0	0	14	14	104	104	104	104	1	104	0	14	104	104	0	0	0	0	
Moyenne				1.93	0.79	0.49	3.01	0.06					4.8	95.2	4362	150	0.5	37.0	50.6	60.9		0.01	5.17	63.98					
Ecart type				0.21	0.04	0.10	0.09	0.01					0.2	0.2	76	18	0.2	1.45	0.00	1.36		0.01	0.08	0.25					

MgO : Magnésie	Cl- : Chlorures	Q41h : Chaleur d'hydratation 41 heures	C3A : Aluminate tricalcique	S : Laitier	L : Calcaire
INS : Insolubles	SSB : Aire massique	S <sup>2-</sup> : Sulfures	RS : C3A + 0,27 C3S	V : Cendres Siliceuses	CS : Constituants Secondaires
SO3 : Sulfates	DP : Début de prise	Al2O3 : Alumine	ES : C4AF + 2 C3A	W : Cendres Calcaiques	K : Clinker
	STB : Stabilité	CaO : Chaux			

Figure A-1 : Autocontrôle de l'usine du ciment CEM I 52,5 N CE CP2 NF

**Analyse thermique :**

Les analyses thermogravimétriques et les analyses thermiques différentielles ont été avec un analyseur thermique simultané NETZSCH STA 409E avec les conditions opératoires ci-dessous :

- chauffage de 25 °C à 1150 °C à 10 °C/min soit sous balayage d'air (80 ml/min) soit sous
- balayage d'azote (80 ml/min),
- prise d'essai de l'ordre de 160 mg placée dans un creuset en platine taré et calciné.

Les courbes obtenues sont donc les suivantes :

- la courbe thermogravimétrique ATG (en rouge) qui donne la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température,
- la dérivée première de la courbe ATG notée DTG (en vert),
- la courbe d'analyse thermique différentielle ATD (en bleu).

La Figure A-2 permet de comprendre comment est interprété un essai thermogravimétrique sur une pâte de ciment du type CEM I. Elle permet de déterminer la perte au feu total (PAF) entre la température ambiante et 1150 °C. La teneur en portlandite est calculée à partir de la perte en eau consécutive à sa décomposition suivant la formule :

$$\% \text{ Portlandite} = \% \text{ H}_2\text{O} \times (74,095 / 18,015) = \% \text{ H}_2\text{O} \times 4,113$$

La teneur en calcite est calculée à partir de la perte en CO<sub>2</sub> consécutive à sa décomposition suivant la formule :

$$\% \text{ Calcite} = \% \text{ CO}_2 \times (100,09 / 44,01)$$

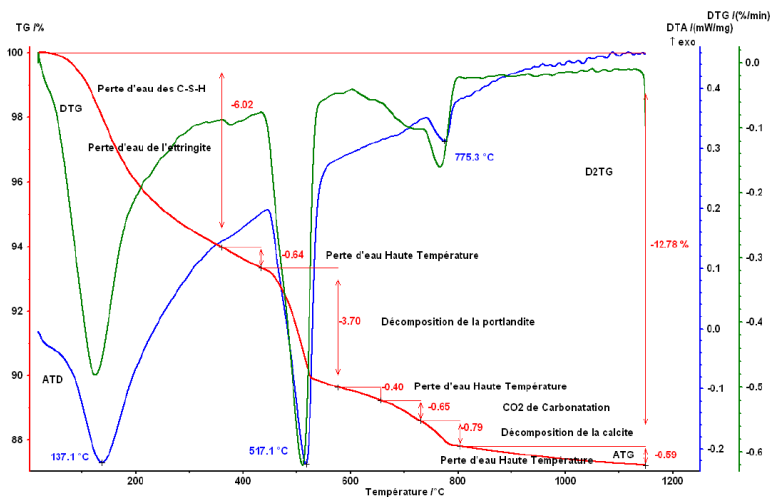


Figure A-2 : Exemple de courbes d'analyses thermiques obtenues sur pâte de ciment Portland.

Les courbes d'analyse thermique obtenues sous AIR, sur un échantillon du CEM I anhydre sont données sur la Figure A-3. La perte au feu totale est de 2,59 % à 1140 °C. Entre la température ambiante et 195°C, la courbe ATG montre une perte (0,74 %) qui peut correspondre au départ d'eau absorbée et de l'eau du gypse (pic ATD endothermique à 150.6 °C). Entre la 195 °C et 380°C, la courbe ATG montre une petite perte quasi continue (0,11 %) qui peut correspondre aussi à un départ d'eau absorbée. Une troisième perte de 0,43 % s'effectue selon un phénomène endothermique (maximum du pic ATD à 435.9 °C). Cette perte d'eau correspond à la décomposition de la portlandite. La teneur estimée en portlandite est de 1,8 %. A partir de cette température, la perte de poids correspond à un départ de CO<sub>2</sub>. La courbe présente une seule perte de poids dans le domaine de la décomposition des carbonates. Cette perte (1,17 %) permet d'estimer la teneur en calcite contenue dans ce ciment. Il contiendrait donc 3,9 % de calcite. La carbonatation de ce ciment n'est pas estimable. La dernière et 1140°C, s'effectue de façon quasi continue. Elle correspond à de l'eau haute température.

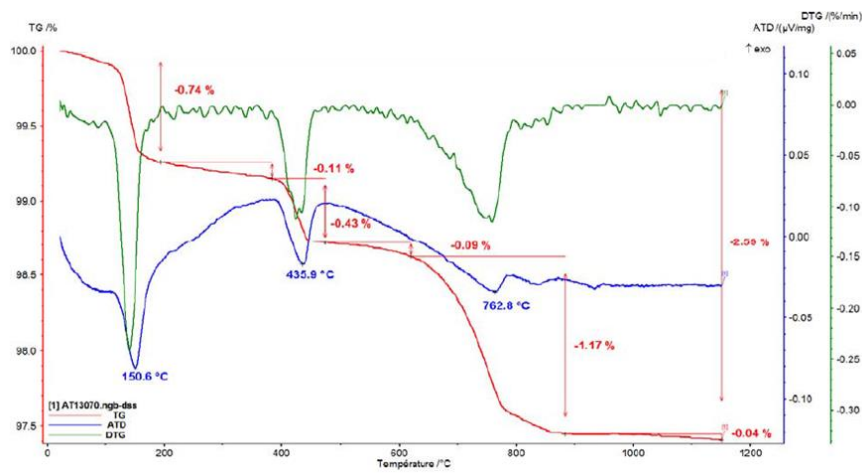


Figure A-3 : Courbes ATG et ATD du CEMI de l'étude.

#### **Analyse par diffraction des rayons X :**

L'échantillon total donne le diagramme exposé sur la Figure A-4 comportant de nombreuses raies de diffraction avec des intensités peu importantes (maximum : 484 coups). Les phases cristallisées principales sont l'alite (hatrurite) ou  $C_3S$  (raies à 2,78 Å et 2,61 Å) et la bélite ou  $C_2S$  (raies à 2,78 Å et 2,88 Å). Les autres phases secondaires sont en faibles teneurs comme le  $C_3A$  (raie à 2,69 Å), la Brownmillerite (raie à 7,31 Å), du gypse (raie à 7,63 Å) et la calcite (raie à 3,03 Å). Des traces de portlandite sont possibles (raie à 4,92 Å).

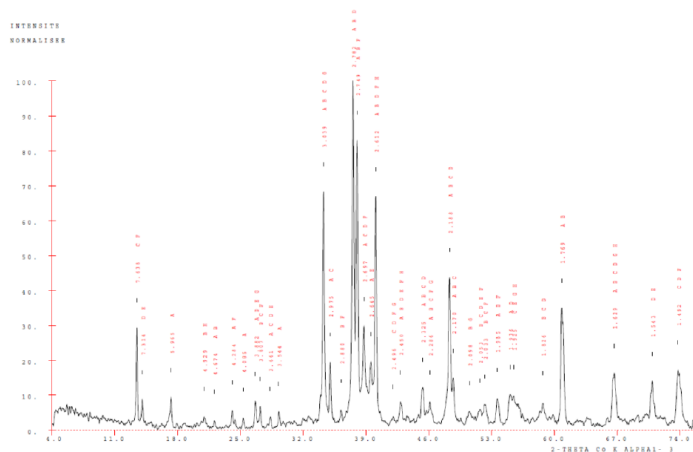


Figure A-4 : Analyses brut de DRX sur le ciment CEM I de cette étude

### Analyses Thermiques sur pâtes de ciment saines

Pour quantifier les éventuelles lixiviation de la portlandite surtout en surface de l'échantillon, des mesures de profils de teneurs massique en CH ont pu être réalisées grâce aux analyses d'ATG/ATD (Figure A-5). Ci-dessous quelques résultats bruts obtenus sur pâtes de ciment saines après 1 mois de cure dans l'eau.

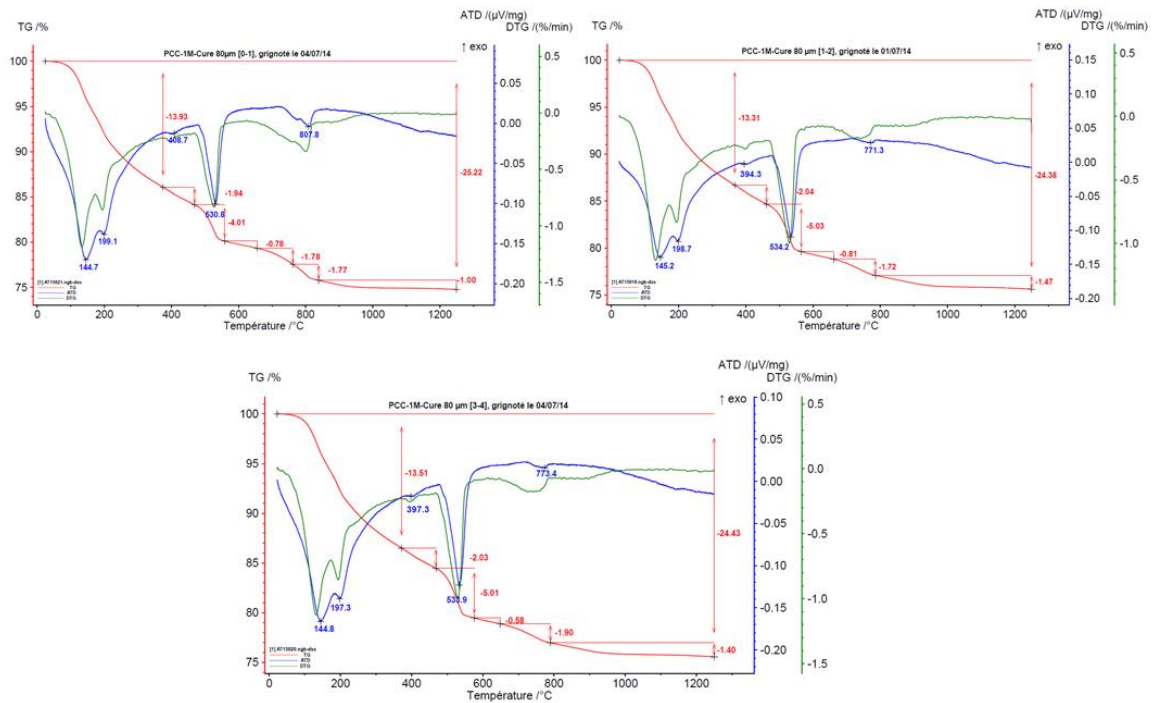


Figure A-4 : Courbes ATG et ATD sur plusieurs profondeurs de la pâte de ciment PCO-0,60-1 mois de cure saine.

# ANNEXE B : DETAILS DES CALCULS DE QUANTIFICATION DES PHASES SOLIDES DE LA PATE DE CIMENT

Dans cette annexe, deux calculs sont détaillés. En premier lieu les calculs relatifs à la quantification des phases solide maximales théoriques pouvant être précipitées en présence d'ions sulfate (chapitre 3) sont exposés. Ensuite, un exemple de calcul pour la quantification des différentes phases solides se la pâte de ciment est présenté. L'exemple exposé est celui de la pâte de ciment de référence, PCO 1 an de cure saine (chapitre 3).

## **B.1. Calculs des phases solides théoriques maximales pouvant être précitées en présence d'ions sulfate**

Les équations empiriques ci-dessous sont exploitées pour calculer la fixation chimique maximale des ions sulfate par la pâte de ciment PCO-0,60 et la teneur théorique en sulfate libre maximale dans la solution interstitielle. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le Tableau B-1 et le Tableau B-2.

$$Mp = Mc (1 + 0,25\alpha)$$

$$\alpha = 1 - e^{-3,3 \frac{W}{C}}$$

$$Mp0 = \frac{1 + 0,25\alpha}{1 + \frac{W}{C}}$$

$$P0 = 1 - \left(1 + \rho c \frac{W}{C}\right)^{-1}$$

$$P = P0 \left(1 - 0,25\alpha \frac{C}{W}\right)$$

avec :

$M_c$  la teneur en ciment initiale ;

$M_p$  la teneur en ciment dans la pâte de ciment ;

$M_{p0}$  la teneur en ciment dans la pâte de ciment ;

$\alpha$  le degré d'hydratation théorique (pour au moins 28 jours d'hydratation dans le cas de la cure dans l'eau) ;

$P_0$  la porosité de la pâte de ciment fraîche ;

$\rho_c$  la masse volumique de la pâte de ciment ;

$P$  la porosité de la pâte de ciment pour un degré d'hydratation  $\alpha$  ;

Fixation chimique				
C3A	0,08		C4AF (%)	0,03
E/C	0,60		E/C	0,60
alpha	0,86		alpha	0,86
Mc (g)	0,82		Mc (g)	0,82
Msolid (g)	1,00		Msolid (g)	1,00
C3A (g)	0,07		C <sub>4</sub> AF (g)	0,02
Mole de C3A	0,00		Mole de C4AF	0,00
Aft (g)	0,33		Aft (g)	0,07
Mole de SO <sub>3</sub>	0,00		Mole de SO <sub>3</sub>	0,00
Masse	0,06		Masse	0,01

	g/gsolide	%
<b>Fixation chimique maximale</b>	0,071	7,065
<b>Concentration en sulfates libres maximale</b>	0,003	0,292
<b>Concentration en sulfates mesurée par ICP</b>	0,100	10,000

Tableau B-1 : Résultats des calculs relatifs à la fixation chimique théorique des ions sulfate par la matrice de la pâte de ciment PCO-0,60

<b>Sulfates libres</b>	
E/C	0,600
alpha	0,862
Mc (g)	0,823
Msolid (g)	1,000
P0	0,654
P	0,419
densité de la pâte	2,471
Volume de pâte réelle pour 1 g de pâte	0,405
Volume d'eau pour 1 gramme de Msolide	0,292
concentration	0,010
sulfate libre	0,003
<b>Sulfates du ciment</b>	
E/C	0,600
alpha	0,862
Mc (g)	0,823
Msolid (g)	1,000
% de sulfates	0,029
concentration	0,024

Tableau B-2 : Résultats de calculs relatifs aux valeurs théoriques maximales en ions sulfate libres dans la solution interstitielle et dans la pâte de ciment saine PCO-0,60.

## **B.2. Quantification des phases solides des pâtes de ciment (chapitre 3)**

- $\%Al_2O_{3ciment}$  : pourcentage massique d'alumine obtenu par les analyses élémentaires dans le ciment anhydre
- $\%SiO_{2ciment}$  : pourcentage massique de silice obtenu par les analyses élémentaires dans le ciment anhydre
- $\%CaO_{ciment}$  : pourcentage massique d'oxyde de calcium obtenu par les analyses élémentaires dans le ciment anhydre
- $\%AFt_{RMN}$  : pourcentage de phases AFt obtenu par la RMN de l' $^{27}Al$
- $\%AFm_{RMN}$  : pourcentage de phases AFm obtenu par la RMN de l' $^{27}Al$
- $\%CSHetE_{ATG}$  : perte d'eau du groupe CSH+E obtenue par l'ATG
- $\%CH_{ATG}$  : pourcentage massique de portlandite obtenu par l'ATG
- $\%CaCO_3$  : pourcentage massique de carbonate de calcium obtenu par l'ATG



- %Si<sub>restant,RMN</sub> : pourcentage de silicium restant dans les phases anhydres obtenu par la RMN du <sup>29</sup>Si
- %SF<sub>,RMN</sub> : pourcentage de sels de Fridel obtenu par la RMN de l'<sup>27</sup>Al
- M<sub>SiO<sub>2</sub></sub> : masse molaire de la silice (60 g/mol)
- MAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : masse molaire d'alumine (102 g/mol)
- M<sub>CaO</sub> : masse molaire de l'oxyde de calcium (56 g/mol)
- M<sub>anhydre</sub> : masses molaires des phases anhydres C<sub>2</sub>S ou C<sub>3</sub>S
- M<sub>AFt</sub> : masse molaire d'ettringite (1255,7 g/mol)
- M<sub>AFm</sub> : masse molaire moyenne des AFm prise égale à 622 g/mol
- M<sub>CH</sub> : masse molaire de la portlandite (74 g/mol)
- M<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> : masse molaire du carbonate de calcium (100 g/mol)
- M<sub>E</sub> : masse molaire du H<sub>2</sub>O (18 g/mol)
- $\frac{c}{(e+c)}$  : proportion massique initiale des phases solides anhydres dans les pâtes PCO (=0,625)

## B.1 Quantification des phases aluminates

Dans 100g de pâte de ciment CEM I, le nombre de mole d'alumine se calcule à partir de l'équation ci-dessous :

$$n_{Al_2O_3} = \frac{\%Al_2O_3_{liant} \times \frac{liant}{e+liant}}{M_{Al_2O_3}} \times 100$$

$$=(4,85 \times 0,625) / 102 = 0,03 \text{ moles}$$

D'après la RMN de l'<sup>27</sup>Al, le pourcentage massique en ettringite peut se calculer comme suit :

$$\%_{AFt} = \frac{\%Al_2O_3 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 \times \%_{AFt,RMN} \times M_E$$

$$= [(4,85 \times 0,625) / 102] \times 29\% \times 1255,7 = 10,6\%$$

De même pour les phases AFm, (53% RMN de l'<sup>27</sup>Al) le pourcentage massique se calcule selon l'équation ci-dessous :

$$\%_{AFm} = \frac{\%Al_2O_3 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 \times \%_{AFm,RMN} \times M_{AFm}$$

$$= [(4,85 \times 0,625) / 102] \times 53 \times 622 = 9,8\%$$

## B.2 Quantification des C-S-H

Cette quantification passe par le calcul des quantités molaires de SiO<sub>2</sub>, CaO, H<sub>2</sub>O et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenu dans la pâte.

Détermination du nombre de mol de SiO<sub>2</sub> des C-S-H dans 100 g de pâte :

D'après la RMN du <sup>29</sup>Si, il y a 95% de siliciums qui sont dans les feuillets de C-S-H ou gel de silice, donc dans 100 g de pâte il y a 0,20 mole selon l'équation :

$$n_{SiO_2} = \frac{\%SiO_2 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{SiO_2}} \times 100 \times \%_{Si\ CSH,RMN}$$

$$= [(20,22 \times 0,625) / 60] \times 100 \times 95\% = 0,20 \text{ moles}$$

Détermination du nombre de mole d'eau des C-S-H dans 100 g de pâte

$$n_{H_2O} = (\%_{CSH\text{et}E,ATG} - \frac{\%_{AFt} \times 32 \times M_{H_2O}}{M_E}) \times 100 / M_{H_2O}$$

$$= [21,93 - [(10,56 * 32 * 18,015) / 1255,7]] = 0,95 \text{ moles}$$

Détermination du nombre de mole de calcium dans les C-S-H

Ce calcul se fait par étape en déterminant la quantité de calcium fixée par les autres phases et ensuite, le nombre de mole de calcium des C-S-H peut être déduit :

$$n_{Ca, portlandite} = \frac{\%portlandite, ATG}{M_{portlandite}} \times 100$$

$$= 15/74 = 0,20 \text{ moles.}$$

Il y a 6 moles de calciums pour une mole d'ettringite donc

$$n_{Ca, Aft} = \frac{\%Al_2O_3 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e + \text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 \times \%_{Aft, RMN} \times 6$$

$$= [(4,85 * 0,625) / 102] * 29\% * 6 = 0,05 \text{ moles}$$

Il y a 3 moles de calciums pour une mole de phase AFm donc

$$n_{Ca, AFm} = \frac{\%Al_2O_3 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e + \text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 \times \%_{AFm, RMN} \times 3$$

$$= [(4,85 * 0,625) / 102] * 53\% * 3 = 0,046 \text{ moles}$$

Nombre de mole de calcium restant dans les phases anhydres et CaCO<sub>3</sub>

On suppose qu'il ne reste plus de phases anhydres en C<sub>3</sub>A ou C<sub>4</sub>AF ou que le nombre de mole de calcium de ces phases est négligeable devant le nombre de mole de calcium contenu dans les C-S-H. D'après la RMN du <sup>29</sup>Si, il reste 5 % de silicium sous forme C<sub>3</sub>S donc le nombre de mole de calcium restant dans 100 g de pâte est :

$$n_{Ca, anhydre} = \frac{\%SiO_2 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e + \text{liant}}}{M_{SiO_2}} \times \%_{Si \text{ restant}, RMN} \times 3 :$$

$$= [(20,22 * 0,625) / 60] * 5\% * 3 = 0.032 \text{ mole}$$

D'après l'ATG, le nombre de mole de calcium contenu dans le  $\text{CaCO}_3$  pour 100 g de pâte est :

$$n_{\text{Ca,CaCO}_3} = \frac{\% \text{CaCO}_3, \text{ATG}}{M_{\text{CaCO}_3}} \times 100$$

$$= ((2,64 \times 2,27) / 100) \times 100 = 0,06 \text{ mole}$$

Donc le nombre de mole de calcium des C-S-H (+ gel de silice) contenu dans 100 g de pâte est :

$$n_{\text{Ca,CSH}} = \left( \frac{\% \text{CaO}_{\text{liant}} \times \frac{\text{liant}}{e + \text{liant}}}{M_{\text{CaO}}} - \sum \text{Calcium, autres phases} \right) \times 100$$

$$((62,81 \times 0,625) / 56) - [0,06 + 0,032 + 0,046 + 0,05 + 0,2] = 0,312 \text{ mole}$$

Détermination du nombre de mole d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  des C-S-H dans 100 g de pâte d'après la RMN  $^{27}\text{Al}$

$$n_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{CSH}} = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3, \text{liant} \times \frac{\text{liant}}{e + \text{liant}}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \times 100 \times \% \text{Al(IV+V), RMN}$$

$$= 0,03 \times (5,43 + 9,39) = 0,004 \text{ mole}$$

Le pourcentage massique de C-S-H (+ gel de silice) dans 100 g de pâte est donc égale à :

$$\%_{\text{m, C-S-H}} = n_{\text{Ca,C-S-H}} \times M_{\text{CaO}} + n_{\text{SiO}_2} \times M_{\text{SiO}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Al}_2\text{O}_3} \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$= 0,312 \times 56 + 0,20 \times 60 + 0,95 \times 18,015 + 0,004 \times 102 = 46,9\%$$

La teneur massique en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rapportée à la quantité totale de C-S-H (+ gel de silice) est de :

$$\%_{\text{m, Al}_2\text{O}_3, \text{CSH}} = \frac{\text{Nombre de mole de Al}_2\text{O}_3}{\text{Teneur massique CSH}} \times M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$= (0,004 / 47\%) \times 102 = 0,86\%$$

Quantification des phases anhydres.

$$\%_{m,anhydres} = \frac{\%SiO_2_{liant} \times \frac{liant}{e+liant}}{M_{SiO_2}} \times \%_{Si Q^0, RMN} \times M_{anhydre}$$

Quantification des phases restantes (TAH, Fer...). Ce calcul se fait par différence avec les autres phases selon la formule :

$$\%_{m,restantes} = 100 - \sum \text{autres phases}$$

*D'une certaine manière, ces autres phases représentent l'incertitude des calculs. Plus le pourcentage de ces phases est élevé plus l'incertitude augmente.*

# ANNEXE C : EXPERIENCES DE RMN MAS ( $^{29}\text{Si}$ ET $^{27}\text{Al}$ )

L'analyse par résonance magnétique nucléaire du solide employant la rotation à l'angle magique (RMN MAS) à une impulsion a été réalisée sur les échantillons de broyas des pâtes de ciment comme décrit au chapitre II, sections. Ces expériences ont été réalisées à l'ESPCI Paris sur un spectromètre Bruker à 11.7 T. La décomposition des spectres obtenus a été faite par le programme DMFIT. Les paramètres et les modèles de calcul pris en compte dans ce programme sont détaillés dans les travaux de J.-B. d'Espinose de Lacaillerie et al. 2008<sup>7</sup>.

## C.1 RMN du silicium $^{29}\text{Si}$

*Le spin de  $^{29}\text{Si}$  est de  $\frac{1}{2}$ , son abondance est de 4,7 % et son rapport gyromagnétique est de 0,19 MHz T<sup>-1</sup>. Les positions en ppm des pics employées pour décomposer les résonances des hydrates dans les spectres sont données à titre d'exemple dans le*

*Tableau C-0-1*

*Tableau C-0-1, pour les pâtes de ciment PCO-0,60 et dans le*

*Tableau C-0-2*

---

<sup>7</sup> Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie, Christian Fretigny, Dominique Massiot, "MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model", *Journal of Magnetic Resonance* 192, 2008, pages 244-251.

**Tableau C-0-2**, pour les pâtes de ciment PCL-0,60. Le ciment CEM III/A anhydre a été testé en RMN du  $^{29}\text{Si}$  pour définir le pic relatif aux anhydres (laitier et clinker). Ces deux décompositions types, réalisées avec le programme DMFIT, sont illustrées sur la Figure C-1 et la Figure C-2. Les modèles analytiques utilisés pour ce cas de décomposition sont des modèles Gaussien simples. Le logiciel DMFIT ajuste le spectre expérimental de chaque échantillon en variant les intensités des pics définis ci-dessus. Le pourcentage de distribution des phases silicium est calculé à partir de l'intégrale de chaque pic de résonance. L'erreur de calcul est estimée à environ 5%.

Il est important de noter que ni les déplacements chimiques des différents pics, ni leur largeur, n'ont variés en fonction des conditions expérimentales (mise en contact avec les solutions salines).

Espèce Aluminium attribuée	Modèle analytique utilisé pour la décomposition sur DMFIT	Position du pic $\delta_{cs}$ (ppm)
Q <sup>0</sup>	Gaussian	-72,13
		-72,46
Q <sup>1</sup>	Gaussian	-80,11
Q <sup>2</sup>	Gaussian	-86
Q <sup>2P</sup>	Gaussian	-82,7

*Tableau C-0-1 : Données relatives à la décomposition des spectres de RMN du  $^{29}\text{Si}$ , pour les pâtes de ciment PCO-0,60.*

Espèce Aluminium attribuée	Modèle analytique utilisé pour la décomposition sur DMFIT	Position du pic $\delta_{CS}$ (ppm)
Q <sup>0</sup>	Gaussian	-72,59
Q <sup>1</sup>	Gaussian	-79,49
Q <sup>2</sup>	Gaussian	-86,87
Q <sup>2P</sup>	Gaussian	-83,10
Laitier (slag)	Gaussian	-76,04

Tableau C-0-2: Données relatives à la décomposition des spectres de RMN du <sup>29</sup>Si, pour les pâtes de ciment PCL-0,60.

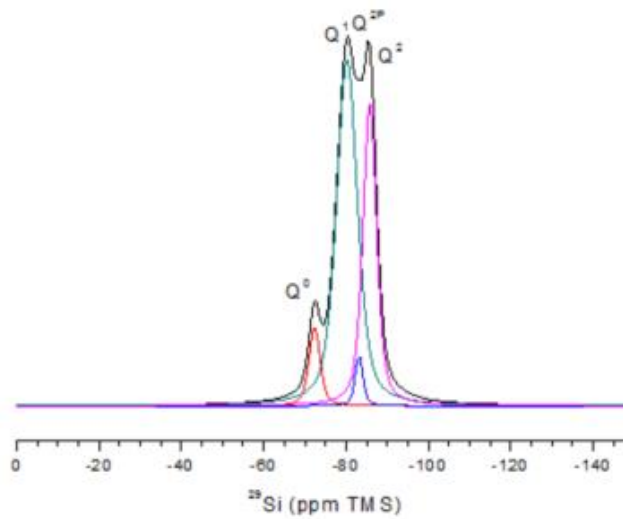


Figure C-1 : Décomposition type d'un spectre de RMN du <sup>29</sup>Si, sur pâte de ciment PCO-0,60 après 1 an de cure saine.



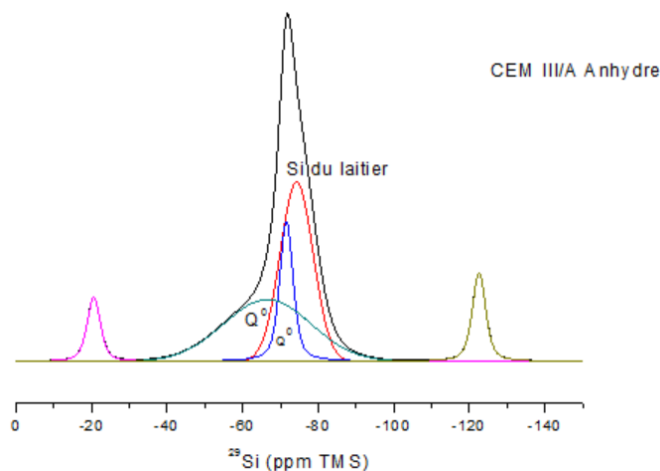


Figure C-2 : Décomposition type d'un spectre de RMN du  $^{29}\text{Si}$ , sur un prélèvement du ciment CEM III/A, anhydre pour définition du pic du silicium relatif au laitier anhydre.

## C.2 RMN de l'aluminium $^{27}\text{Al}$

Le spin de l' $^{27}\text{Al}$  est de  $5/2$ , son abondance naturelle est de 100 % et son rapport gyromagnétique est de 0,26. La position des pics de chaque phase, la largeur de raie et le modèle analytique du fit attribué sont donnés dans le [Tableau C-0-3](#).

L'aluminium est un noyau quadripolaire. Il se couple donc avec le gradient de champ électrique environnant. C'est ce qu'on appelle l'interaction quadripolaire. Cependant, les matériaux cimentaires sont des solides désordonnés. Ainsi, il résulte de ce désordre structural autour du noyau aluminium sondé des variations dans le gradient de champ électrique (Electrical field gradient, EFG). Ceci influence la répartition des interactions quadripolaire. Pour prendre en compte ces désordres et permettre une décomposition quantitative des spectres RMN de MAS, nous adoptons le modèle analytique de Czjzek repris dans le programme DMFIT<sup>7</sup>.

La décomposition du spectre RMN de l' $^{27}\text{Al}$  prend en considération :

- Le déplacement chimique seul (écranage du champ pour un électron) ; lorsque le couplage quadripolaire est négligeable devant le déplacement chimique, le modèle utilisé est, comme pour un spin  $1/2$ , un modèle gaussien-lorentzien.

- La combinaison du déplacement chimique et du couplage quadripolaire ; dans ce cas, le modèle Czjzek est utilisé.

Enfin, lorsqu'elles sont présentes comme dans le cas des AFt et AFm, les bandes de rotation relatives aux transitions satellites sont prises en compte dans le calcul final de la distribution des espèces aluminium. Cette prise en compte permet de diminuer l'incertitude sur le calcul des pourcentages d'espèces final. Un exemple de décomposition du spectre est illustré sur la ~~Figure C-3~~ ~~Figure C-3~~. Sur cette figure, uniquement deux bandes de rotation sont illustrées. Cependant, nous prenons en considération environ quatre bandes de rotation.

Espèce Aluminium attribuée	Modèle analytique utilisé pour la décomposition sur DMFIT	Position du pic $\delta_{cs}$ (ppm)
AFt	Lorentz	13,20
AFm	Czjzek	10,41
TAH	Czjzek	6,73
Al penta	Gaussian	35
Al tetra 1	Gaussian	83,22
Al tetra 2		66,62

Tableau C-0-3 : Données relatives à la décomposition des spectres de RMN de  $^{27}\text{Al}$ . Les mêmes déplacements chimiques sont enregistrés pour les deux types de pâte de ciment.

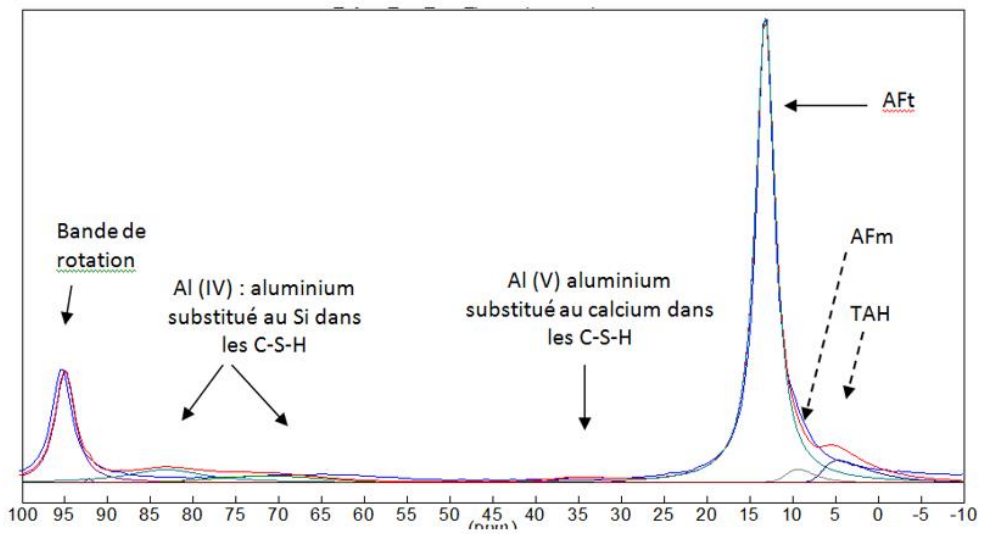


Figure C-3 : Décomposition type d'un spectre de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , sur pâte de ciment PCO-0,60, après 1 an de cure saine.

## BIBLIOGRAPHIE

- 
- [1] A. Nonat, « La Durabilité des bétons », sous la direction de J-P. Ollivier et VICHOT. Angélique, presse de l'école Nationale des Ponts et Chaussées, 2008, chapitre 2: « l'hydratation des ciments », pages 25-50.
- [2] K.L. Scrivener, R. Snellings, B.Lothenbach, «A practical guide to microstructure analysis of cementitious materials» CRC Press, 22 décembre 2015.
- [3] K.L. Scrivener, "Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes", Cement and Concrete Research 42 (2012), pages 511-525.
- [4] Donlad E., Macphee et Eric E. Lachowski , "cement components and their phase relations", LEAS'S, Chemistry of cement and concrete, 4 ème édition par PETER C. HEWLETT, (2001), part 3.
- [5] R.H. Bogue. "The chemistry of Portland Cement". Reinhold Publishing Corporation. 330 West Forty-second St., New York, 1947.
- [6] G. Le Saoût, V. Kocaba, K.L. Scrivener, "Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement", Cement and Concrete Research 41 (2011), pages 133-148.
- [7] H.F.W. Taylor, "cement chemistry", Thomas Telford Services Ltd, (1997).
- [8] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, Karen L. Scrivener, Jeffrey J. Thomas, " Mechanisms of cement hydration". Cement and Concrete Research 41, 2011, pages 1208-1223.

- 
- [9] Michel. M. « accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux », thèse de doctorat, INSA Lyon, (2009).
- [10] L. DIVET, R. LE ROY, G. VAN ROMPAEY, « L'hydratation des laitiers de haut fourneau », LCPC, ENPC, HOLCIM Paris, Marne la Vallée, Belgique, 2006.
- [11] K.L. Scrivener, A. Nonat, "Hydration of cementitious materials, present and future, Cement and Concrete Research 41 (2011) 651-665.
- [12] E. Berodier, "Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration", these EPFL, n° 6417, (2015).
- [13 ] E. Pustovgar, Rahul P. Sangodkar, Andrey S. Andreev, M. Palacios, Bradley F. Chmelka, Robert J. Flatt, Jean-Baptiste d'Espinose de Lacaillerie, "silicate hydration from quantitative analyses of hydrating tricalcium silicates", Nature communication (2016).
- [14] V. Kocaba, Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags, these EPFL, n° 4523, (2009)
- [15] P. Barret, « Thermodynamique chimique : sur l'existence d'un stade d'hydroxylation superficielle dans le processus de dissolution du silicate tricalcique  $3\text{CaO SiO}_2$  et son influence sur la solubilité de ce constituant du ciment ». C.R. Acad. SC. vol.288, (1979), pages 461-464.
- [16] NONAT. A, « the structure and stoichiometry of C-S-H », cement and concrete research, vol 34, 2004, pages 1521-1528.
- [17] A. Bazzoni, "Study of early age hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy, Thèse EPFL n° 6296, (2014).
- [18] K.L. Scrivener, P. Juilland, Paulo J.M. Monteiro, « Advances in understanding hydration of Portland cement », Cement and Concrete Research 78 (2015) pages 38-56.
- [19] D. Damidot, A. Nonat, P. Barret, Kinetics of tricalcium silicate hydration in diluted suspensions, Journal American Ceramic Society 73 (1990) pages 3319-3322.

- [20] J. Haas, A. Nonat, « From C-S-H to C-A-S-H: “Experimental study and thermodynamic modeling”, *Cement and Concrete Research*, 68, 2015, pages 124-138
- [21] P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani (Eds), *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*. Springer, 1996.
- [22] F. MEDUCIN, « Etudes des phases silicatées du ciment hydraté sous haute pression et haute température. Thèse de doctorat, Paris: Université Paris 6, 2001.
- [23] P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, J.C. Petit Triple-quantum two-dimensional Al-27 magic angle nuclear magnetic resonance study of the aluminum incorporation in calcium silicate hydrates *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), pp. 12075–12082
- [24] E. L'Hôpital, B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik, K. Scrivener, “Incorporation of aluminium in calcium silicate hydrates”, *Cement and Concrete Research* 75, 2015, pages 91-103
- [25] S. Pourchet, L. Regnaud, J.P. Perez, A. Nonat, « Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate», *Cement and Concrete Research* 39, 2009, pages 989-996
- [26] F.E. Jones, “The quaternary system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O at 25°C”, *Journal of Physics Chemistry*, 48, 1944, pages 311-394.
- [27] M. Zajac, A. Rossberg, G. Le Saout, B. Lothenbach, « Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements”, *Cement and Concrete Composites* 46, 2014, pages 99\_108
- [28] S.W. Tang, Z.J. Li, H.Y. Shao, E. Chen, “Characterization of early-age hydration process of cement pastes based on impedance measurement” *Construction and Building Materials*, 68, 2014, pages 491-500.
- [29] R.B. Perkins, C.D. Palmer, “Solubility of ettringite Ca<sub>6</sub>(Al(OH)<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·26H<sub>2</sub>O at 5-750°C”, *Geochimica et Cosmochimica*, 63, 1998, pages 1969-1980.
- [30] T.C. POWERS, T.C., T.L. BROWNYARD. «Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste» *Portland Cement Association*, 1948: 992-1013.

- 
- [31] V. BAROGHEL-BOUNY, « Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, méthodes, analyse et interprétations ». Paris: Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1994.
- [32] CALIBE. Résultats et recommandations du projet national CALIBÉ. Paris: Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées (ENPC) , 2004. (ASH, et al. 1993)
- [33] ASH, J.E., M.G. HALL, J.I. LANGFORD, et M. MELLAS. «Estimations of degree of hydration of Portland cement pastes.» Cement and Concrete Research 23, n° 2 (1993): 399-406.
- [34] M. Daimon, « Mécanisme et cinétique de l'hydratation du ciment au laitier ». Proceedings of the 7th International Conference on the Chemistry of Cement, Paris, 1980
- [35] T. Bakharev, J.G. Sanjayan, Y.-B. Cheng. "Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete". Cement and Concrete Research 30 (9) pp. 1367-1374. (2000)
- [36] J.J. Biernacki, J. M. Richardson, P. E. Stutzman, D. P. Bentz. "Kinetics of slag hydration in the presence of calcium hydroxide". Journal of American Ceramic Society 85 (9) pp. 2261-2267 (2002)
- [37] Moreira, M., "Pore structure in blended cement pastes", in Department of Civil Engineering. 2011, Technical University of Denmark.
- [38] Day, R.L. and B.K. Marsh, "Measurement of porosity in blended cement pastes". Cement and Concrete Research, 1988. 18(1): p. 63-73.
- [39] J. Alexandre, J. L. Sèbilleau. Le laitier de haut-fourneau. Edition Centre technique et de promotion des laitiers, Paris, 1988, 340 p. ISBN 2-9503049-0-7
- [40] K. L. Scrivener, B. Lothenbach, N. De Belie, E. Gruyaert, J. Skibsted, R. Snellings, A. Vollpracht, "State of the art on methods to determine degree of reaction of SCMs", Materials and Structures, 48, 2015, pages 835-862.
- [41] G. DE SCHÜTTER, «Hydratation and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement.» Cement and Concrete Research 29, n° 1 (1999): 143-149.

[42] A. Leemann, G. Le Saout, F. Winnefeld, D. Rentsch, B. Lothenbach, J. Am. Ceram. Soc., 94 (2011) 1243.

[43 ] M. Zajac, A. Rossberg, G. Le Saout, B. Lothenbach, "Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements", Cement and concrete composite 46, 2014, pages 99-108

[44] J.Jelenic, A. Panovic, R. HallT. Gasesa, "Effect of gypsum on the hydration and strength development of commercial Portland cements containing alkalis sulfates", Cement and Concrete Research, 7 (3), 1977 pages 239-246.

[45] S. Gunay, S. Garrault, A. Nonat, P. Termkhajornkit, "Influence of calcium sulphate on hydration and mechanical strength of tricalcium silicates", Proceedings of the 13th ICC, Madrid, Espagne, 2011.

[46] M. Medala, « Etude des interactions entre les phases minérales constituants le ciment Portland et des solutions Salinesées

[47] M. Whittaker, M. Zajac, M. Ben Haha, F. Bullerjahn, L. Black, "The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends", Cement and Concrete Research, 66, 2014, pages 91-101.

[48] S. Gunay, S. Garrault, A. Nonat, P. Termkhajornkit, "Influence of calcium sulphate on hydration and mechanical strength of tricalcium silicate", Proceedings of the 13th ICC, Madrid, Spain, 2011

[49] A. Bentur, "Effect of gypsum on the hydration and strength of C3S pastes", J. Am. Ceram. Soc, 59 (1976) 210-213.

[50] M.Medala, « Etudes des Interactions Entre les Phases Minérales Constituant le Ciment Portland et des Solutions Salinesées, Thèse de Doctorat 2005. Université de Dijon.



- 
- [51] R. Sersale, R. Cioffi, G. Frigione, F. Zenone, Relationship between gypsum content, porosity and strength in cement, *Cement and Concrete Research*, 21 (1991), pages 120–126.
- [52] Adan Neville, « The confused world of sulfate attack ». In *cement and concrete resaerch*, 34, 2004 pages 1275-1296.
- [53] I. Biczok, “Concrete Corrosion Protection”, Chemical publishing, New York, pages 543, 1967
- [54] I. Biczok, “Concrete Corrosion and concrete protection”, Budapest, Akadémiai Kiadó, 1964.
- [55] E. Candlot, « Ciments et chaux hydrauliques. Fabrication, propriétés, employ », 3ième édition, Librairie polytechnique Ch. Béranger, Edition Paris, p. 408 (1906).
- [56] P.K. Mehta, « Evalutation of Sulfate-Resisting Cements by a New Test Method », *ACI Journal*, 1975, pages 573-575.
- [57] O. Saeed, B. Al-Amoudi, « Performance of 15 reinforced concrete mixtures in magnesium-sodium sulphate environements. », *Construction and Building Materials* 9, 1995, pages 149-158.
- [58] O. Saeed, B. Al-Amoudi, “Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulphate environements”. *Cement and Concrete Composites* 24, 2002, pages 305-316
- [59] C. Yu, W. Sun, K. Scrivener, “Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions, *Cement and Concrete Research*, 43, 2013, pages 105-111.
- [60] B. Lothenbach, B. Bary, P. Le Bescop, T. Schmidt, N. Leterrier, “Sulfate ingress in Portland Cement”, *Cement and Concrete Research*, 40, 2010, pages 1211-1225.
- [61] M. Collepardi, “A state of the art review on delayed ettringite attack on concrete”, *Cement and Concrete Composites*, 25, 2003, pages 401-407.

[62] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, "The distribution of sulfate in hydrated Portland cement paste", 12th International Congress on the Chemistry of Cement", Montréal 2007.

[63] E. Rozière, « Etude de la durabilité des bétons par une approche performancielle ». Thèse de doctorat, Nantes : Ecole Centrale de Nantes et l'Université de Nantes, 2007.

[64] S. Messad, « Mise au point d'un essai de Vieillissement accélérée de l'attaque sulfatique externe pour l'application du concept de performance équivalente dans le cadre de la norme NF EN 206-1 ». Thèse de Doctorat, Toulouse : Université de Toulouse, 2009.

[65] X. Brunetaud, M. R. Khelifa, M. Al-Mukhtar, "Size effect of concrete samples on the kinetics of external sulfate attack", *Cement and Concrete Composites*, 34, 2013, pages 370-376

[66] W. Müllauer, Robin E. Beddoe, D. Heinz, "Sulfate attack expansion mechanisms", *Cement and Concrete Research* 52, 2013, pages 208-215.

[67] W. Kunther, B. Lothenbach, K. L. Scrivener, "On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions", *Cement and Concrete Research* 46, 2013, pages 23-29.

[68] Z. Makhloufi, S. Aggoun, B. Benabed, E.H. Kadri, M. Bederina, "Effect of magnesium sulfate on the durability of limestone mortars based on quaternary blended", *Cement and Concrete Composites* 65, 2016, pages 186-199

[69] G. Indu Siva Ranjani, K. Ramaurthy, "Behaviour of foam concrete under sulphate environments", *Cement and Concrete composites*, 34, 2012, pages 825-834

[70] T. Aye, C.T. Oguchi, « Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks », *Construction and Building Materials*, 25, 2011, pages 2988-2966.

- 
- [71] R. El-Hachem, E. Rozière, F. Grondin, A. Loukili New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials
- [72] D. Bonen, MD. Cohen, « Magnesium sulfate attack on Portland cement paste-I . Microstrcutyure analysis”, Cement and Concrete Research, 22 (1), 1992, pages 707-718.
- [73] D. Bonen, MD. Cohen, « Magnesium sulfate attack on Portland cement paste-II . Microstrcutyure analysis”, Cement and Concrete Research, 22 (1), 1992, pages 169-180.
- [74] D. Planel, J. Sercombe, P. Le Bescop, F. Adenot, J-M. Torrenti, “Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack : Kinetics and size effect”, Cement and Concrete Research, 36, 2006, pages 137-143.
- [75] D. Planel, « Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons ». Thèse de Doctorat, Marne La Vallée : Université de Marne La Vallée, 2002
- [76] RS. Gollop, H.F.W. Taylor, « Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack III. Sulfate-resisting Portland cement: Reaction with sodium and magnesium sulfate solutions”, Cement and Concrete research, 25 (7), 1995, pages 1581-1590
- [77] P.K. Mehta, « Concrete : structure, properties and materials », Prentice-Hall, 1986, pages 105-169.
- [78] ADENOT F., « Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment ». Thèse doctorale de l'Université d'Orléans. (1992)
- [79] ADENOT F., Aspart A., « Modélisation de l'influence du débit de renouvellement de la solution agressive sur la cinétique de dégradation d'une pâte de ciment ». Congrès Sciences des Matériaux et Propriétés des bétons, Toulouse. (1998)
- [80] TORRENTI J.-M., Didry O., Ollivier J.-P., Plas F., (1999) « La dégradation des bétons: Couplage fissuration - dégradation chimique ». éd. Hermès Sciences Publications, Paris - ISBN 2-7462-0009-0.

- [81] MATTE V., Moranville M., Adenot F., Richet C., Torrenti J.-M., (2000) « Simulated microstructure and transport properties of ultra-high performance cement-based materials ». *Cement and concrete Research*, vol. 30, pp. 1947-1954.
- [82] TOGNAZZI C., (1999) « Couplage fissuration - dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation ». Thèse doctorale de l'INSA de Toulouse.
- [83] Kamali S, Moranville M, Leclercq S, "Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: Experiments and modelling. *Cement and Concrete Research*, 38(4), 2008, pages 575-85.
- [84] Kamali S, Gérard B, Moranville M. "Modelling the leaching kinetics of cement based materials-influence of materials and environment", *Cement and Concrete Composites*, 25 (4-5), 2003, pages 451-458.
- [85] Scherer GW, "Stress from crystallization of salt", *Cement and Concrete Research*, 24(9), 2004, pages 1613-1624.
- [86] E. Keita, "Physique du séchage des sols et des matériaux de construction", Thèse de Doctorat, 2015, Paris-Est
- [87] S. Sarkar, S. Mahadevan, J.C.L Van der Sloot H, D.S Kosson, « Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack », *Cement and Concrete Composites*, 32 (3), 2010, pages 241-252.
- [88] A. Neville, « Propriétés des bétons », CRIB, France, 2000, pages 488-492
- [89] F. De Larrard, V. Baroghel-Bouny, R. Le Roy, A. Raharinaivo, J.M. Torrenti, « Construire en béton. L'essentiel sur les matériaux », Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Décembre 2002.
- [90] W.G. Hime, B. Mather, « Sulfate attack, or is it ? », *Cement and Concrete Research*, 29, 1999, pages 789-791.

---

[91] J. Prasad, D.K. Jain et A.K. Ahuja, « Factors influencing the sulfate resistance of cement concrete and mortar », *Asian Journal of Civil Engineering*, 7, 2006, oages 259-268.

[92] Raheeduzzafar, O.S.B. Al-Amoudi, S.N. Abduljauwad, M. Maslehuddin, "Magnesium, sodium sulfate attack in plain and blended cements", *ASCE Journal of Materials in Civil Engineering*, 6 (2),1994, pages 201-22

[93] V.N. Shah, C.J. Hookham, « Long term aging of light water reactor concrete containments', *Nuclear Engineering and Design*, 185, 1998, pages 51-81.

[94] Lee Tae Sueng, Hooton Robert Doug, Jung Ho-Seop, PARK Du6Hee, Chang Sik Choi, "Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature" *Cement and Concrete Research*, 38, 2008, pages 68-76

[95] G.J. Osborne, « Durability of Portland blast-furnance slag cement concrete », *Cement and Concrete Composites*, 21, 1999, pages 11-21.

[96] P.S. Mangat, J.M. El-Khatib, « Influence of initial curing on sulphate resistance of blended cement concrete", *Cement and Concrete Research*, 22 (6), 1992, pages 1089-1100.

[97] R. El-Hachem, « Etude multi-critères de la dégradation des matériaux cimentaires par l'attaque sulfatique externe », Thèse de Doctorat, 2010, Ecole Centrale de Nantes.

[98] P.W. Brown, R.D. Hooton, B.A. Clarck, "The co-existence of thaumasite and ettringite in concrete exposed to magnesium sulphate at room temperature and the influence of blast-furnace slag substitution on sulphate resistance", *Cement and Concrete Composites*, 25, 2003, pages 939-945.

[99] P.W. Brown, "An evaluation of sulfate resistance of cements in a controlled environment", *Cement and Concrete Research*, 11, 1981, pages 719-727.

[100] X. Bruenetot, R. Linder, L. Divet, D. Duragrin, D. Damidot, "Effect of curing conditions and concrete mix design on the expansion generated by delayed ettringite formation", *Materials and Structures*, 40, 2007, pages 567-578.

[101] T. S. Lee, R. D. Hooton, H-S. Jung, D-H. Park, S. C. Chang, "Effect of limestone filler on the deterioration of mortars and pastes exposed to sulfate solutions at ambient temperature", *Cement and Concrete Research*, 38, 2008, pages 68-76.

[102] M.D. Cohen, B. Mather, "Sulfate attack on concrete- research needs", *ACI Mater. J.* 88 (1991) pages 62-69.

[103] B. Tian, M.D. Cohen, "Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion?" *Cement and Concrete Research*, 30, 2000, pages 117-123.

[104] F.P. Glasser, J. Marchand, E. Samson, "Durability of concrete—degradation phenomena involving detrimental chemical reactions", *Cement and Concrete Research*, 38, (2008) pages 226-246.

[105] J. Marchand, J. Skalny, "Materials Science of Concrete: Sulfate Attack Mechanisms", American Ceramic Society, 1999.

[106] J. Skalny, J. Marchand, I. Odler, *Sulfate Attack on Concrete*, Spon Press, 2002.

[107] P.K. Mehta, « Mechanism of expansion associated with ettringite formation », *Cement and Concrete Research*, 3 (1), 1973, pages 1-21.

[108] P.K. Mehta, S. Wang, « Expansion of ettringite by water adsorption », *Cement and Concrete Research* 12 (1), 1982, pages 121-122.

[109] P.W. Brown, H.F.W. Taylor, "The Role of Ettringite in External Sulfate Attack", *Materials Science of Concrete: Sulfate Attack Mechanisms*, The American Ceramic Society, 1999.

[110] X. Zuo, W. Sun, "Simulations on expansive strain of concrete caused by ettringite growth under sulfate attack", *Advanced Materials Research*, (2011) pages 1906-1911.

---

[111] S. Sarkar, S. Mahadevan, J.C.L. Meeussen, H. van der Sloot, D.S. Kosson, "Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack", *Cement and Concrete Composites*, 32, 2010, pages 241–252.

[112] S.Z. Lewin, The mechanism of masonry decay through crystallization, in: *Conservation*

of Historic Stone Buildings and Monuments, National Acad. Press, Washington,

DC, 1982, pp. 120–144.

[113] I.S. Evans, Salt crystallization and rock weathering, *Rev Geomorphologie dynamique*

XIX4 (1969-70) 153–177.

[114] G.W. Scherer, Crystallization in pores, *Cem. Concr. Res.* 29 (1999) 1347–1358.

[115] G.W. Scherer, Stress from crystallization of salt, *Cem. Concr. Res.* 34 (2004)

1613–1624.

[116] G.W. Scherer, Factors affecting crystallization pressure, in: K. Scrivener, J. Skalny, (Eds.), *Internal sulfate attack and delayed ettringite formation*, RILEM publications, Paris, 2004, pp. 139–154.

[117] R.J. Flatt, G.W. Scherer, Thermodynamics of crystallization stresses in DEF, *Cem.*

*Concr. Res.* 38 (2008) 325–336.

[118] X. Ping, J.J. Beaudoin, "Mechanism of sulfate expansion II. Validation of thermodynamic theory, *Cement and Concrete Research*, 22, 1992, pages 845-854.

[119] Hekal E.F. Kishar E. et Mostafa. H, "Magnesium sulfate attack on hardened bended cement pastes under different circumstances", *Cement and Concrete Research*, 32, 2002, pages 1421-1427

[120] R. Barbarulo, "Comportement des matériaux cimentaires, action des sulfates et de la température". Thèse de Doctorat 2002. Ecole Normale Supérieure de Cachan (ENS Cachan).

[121] Mehta P.K., Pirtz D., Polivka M., (1979) Properties of alite cements, *Cement and Concrete Research* 9, 439-450 :

[122] E. Revertegat, C. Richet, P. Gégout, « Effect of pH on the durability of cement pastes », *Cement and Concrete Research*, 22, 1992, pages 259-272.

[123] Khatri R.P., Sirivivatnanon V., Yang J.L. (1997) Role of permeability in sulfate attack, *Cement and Concrete Research* 27 (8), 1179-1189.

[124] E.F Irassar et al : Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland Cements at ambient temperature, In *cement and concrete research*, 2003, pp 31-41

[125] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, J. Neuenschwander, K. Scrivener, Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements, *Cem. Concr. Res.* 39, 2009, pages 1111-1121.

[126] Higgins D.D., Crammond N.J. (2002) Resistance of concrete containing ggbs to the thaumasite form of sulfate attack, In *cement and concrete Composites*, 2003, pp 921-929 :

[127] Damidot D, Glasser FP. Thermodynamic investigation of the CaO---Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>---CaSO<sub>4</sub>---K<sub>2</sub>O---H<sub>2</sub>O system at 25°C. *Cement and Concrete Research*. 1993;23(5):1195-1204

[128] Bellmann F, Möser B, Stark J. Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen. *Cement and Concrete Research*. 2006;36(2):358-63.



- 
- [129] Omar S. Bagharba Al-Amoudi, "Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments", *Cement and Concrete Composites*, 24, 2002, pages 305-316.
- [130] Prasad J., Jain D.K, Ahuja A. K, "Factors influencing the sulfate resistance of cement concrete and mortars", *Asian Journal of Civil Engineering*, 7, 2006, pages 259-268.
- [131] Mehta P .K, "Concrete in the marine environment", Elsevier, Applied Science, London and New York, 1991.
- [132] Skalny J and Pierce J, "Sulfate attack issues", J. Skalny and J. Marchand, Editors, *Materials Science of concrete –Sulfate Attack Mechanisms*, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1999, pages 49-64
- [133] CEN/TC 51 N 865 rev, Sulfate resistance testing-State-of-the-Art. Buxelles: Institut belge de normalization, 2006
- [134] A. Chabrelie, "Mechanisms of Degradation of Concrete by External Sulfate Ions under Laboratory and Field Conditions", Thèse de doctorat N° 4597, EPFL 2010.
- [135] Tutti .K, "Corrosion of steel in concrete", Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982
- [136] PW. Brown, S. Badger, "The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> attack", *Cement and Concrete Research*, 30, 2000, pages 1535-1542
- [137] Jian Geng, Dave Easterbrook, Long-yuan Li, Li-wei Mo, "The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack", *Cement and Concrete Research*, 68, 2015, pages 211-222
- [138] K.D. Weerdt, D. Orsakova, M.R. Geiker, "The impact of sulphate and magnesium on chloride binding in Portland cement paste", *Cement and Concrete Research*, 65, 2014 pages 30–40.
- [139] ARLIGUIE, G. et H. HORNAIN, *Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons*. Paris, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2007. (GranDuBé, AFGC)

- [140] V.S RAMACHANDRAN, «Free and combined chloride in hydrating cement and cement compound. » *Materials and Structures* 19, 1984, 285-289.
- [141] Xiaomeng Wang, « Modélisation du transport multi-espèce dans les matériaux cimentaires saturés ou non et éventuellement carbonatés ». Thèse de Doctorat, Université Paris-Est, avril 2012.
- [142] A.K SURYAVANSHI and J.D. SCANTLEBURY : Mechanisme of Friedel's salt formation in cement rich in tri-calcium aluminate. In *cement and concrete research* 26, 1996, pages 717-727.
- [143] THEISSING. E.M., and HEST-WARDDENIER, « The combining of sodium chloride and calcium chloride by a number of different hardened cement pastes ». in *cement and concrete research*, pages 683-691, 1978
- [144] M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, F .P. Glasser, "Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems", *Cement and Concrete Research*, 40, 2010, pages 1009-1022.
- [145] M. SAILLIO, « Interactions physique et chimiques ions-matrice dans les bétons sains et carbonatés, Influence sur le transport ionique. » Thèse de Doctorat, Paris : Université Paris-Est-Marne-La-Vallée, 2012.
- [146] Thai Quang NGUYEN, « Modélisation physico-chimique de la pénétration des ions chlorures », thèse de doctorat, 2007
- [147] KHITAB Anwar, « Modélisation des transferts ioniques dans les milieux poreux saturés : application à la pénétration des chlorures à travers les matériaux cimentaires », Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 2005.
- [148] Medala Marta, « Etudes des interactions entre les phases minérales constituant le ciment Portland et des solutions salines concentrées. », Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, décembre 2005.
- [149] BARBERON Fabien et al, « Interaction between chloride and cement-paste materials », in *Magnetic Resonance Imaging* 23,2005, pages 267-272.

---

[150] C. Arya, N.R. Buenfeld, J.B. Newman, "Factors influencing chloride-binding in concrete", *Cement and Concrete Research*, 20, 1990, 291-300.

[151] C.ARYA, N.R. BUENFELD and J.B NEWMAN, « Factors influencing chloride binding in concrete. » in *cement and concrete research* 20, pages 291-300, 1990.

[152] R. Talero et al. "cement, Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland », *Construction and Building Materials*, 25, 2011, pages 2370-2380.

[153] J.J BEAUDOIN, V.S RAMACHANDRAN et R.F FELDMAN, « Interaction of chloride and C-S-H ». In *cement and concrete research* 20, 1990, pages 875-883.

[154] O. Stern, "Zeit", *Electrochemistry*, 30, 1924: 508

[155] P. LAMBERT, C.L. PAGE et N.R. SHORT, « Pore solutions chemistry of the hydrated system tricalcium/sodium chloride/water ». In *cement and concrete research* 15 (1985) : 675-687

[156] V. Baroghel-Bouny, V. Wang, M. Saillio, " Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by analytical model or numerical inverse analysis", *Cement and Concrete Research* 34, 2011

[157] De Schutter G, « Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement », *Cement and Concrete Research*, 29, 1999, pages 143-149.

[158] T.S. Nguyen, S. Lorente \*, M. Carcasses, "Effect of the environment temperature on the chloride diffusion through CEM-I and CEM-V mortars: An experimental study", *Construction and Building Materials*", 23, 2009, 795-803.

[159] L. Tang, *Chloride Transport in Concrete – Measurement and Predictions*, Chalmers Univ. of Technology, 1996 [Publication P-96:6].

[160] L. Tang, Engineering expression of the ClinConc model for prediction of free and total chloride ingress in submerged marine concrete, *Cem. Conc. Res.* 38 (2008) 1092–1097.

- [161] L. Tang, Chloride Penetration Profiles and Diffusivity in Concrete Under Different Conditions, Publication P-97:3, Dept. of Building Materials, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 1997.
- [162] F. Deby, M. Carcassès, A. Sellier, « Probabilistic approach for durability design of reinforced concrete in marine environment », Cement and Concrete Research, 39, 2009, pages 466-471.
- [163] C. Andrade, J. Diez, C. Alonso, « Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements », Cement and Concrete Research, 23, 1993, pages 724-742.
- [164] TRUC, « Multi-species transport in saturated cement based materials », 2nd International Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress Into Concrete, 2000.
- [165] LAMBERT, P., C.L. PAGE, et N.R. SHORT. « Pore solutions chemistry of the hydrated system tricalcium/sodium chloride/water », Cement and Concrete Research 15 (1985) pages 675-687.
- [166] SAMSON, E., J. MARCHAND. « Numerical solution of the extended Nernst-Planck model », Journal of Colloid and Interface Science 215, n° 1, (1999) pages 1-8.
- [167] GUILLON, E. Durabilité Des Matériaux Cimentaires - Modélisation de L'influence Des Équilibres Physico-Chimiques sur la Microstructure et Les Propriétés Mécaniques Résiduelles. Thèse de doctorat, Cachan: Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2004.
- [168] Al Amoudi OSB OSB, Maslehuddin M, Abdul-Al YAB. Role of chloride ions on expansion and strength reduction in plain and blended cements in sulfate environments. Construction and Building Materials 1995, 9(1), pages 25-33.
- [169] Abdalkader AHM, Lynsdale C], Cripps JC. The effect of chloride on performance of cement mortars subjected to sulfate exposure at low temperature. In: SCMT 2013-3rd international conference on sustainable construction materials and technology. Kyoto, Japan 2013.

---

[170] Zuquan J, Wei S, Yunsheng Z, Jinyang J, Jianzhong L. Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash”, *Cement and Concrete Research* 2007, 37, pages 1223–32.

[171] De Weerd K, Geiker MR. Changes in the phase assemblage of concrete exposed to seawater – case study. In: Jacobsen S, Justnes H, editors. *Proceeding of the proceedings of the international congress on durability of concrete (ICDC 2012)*, 18–21 June 2012, Trondheim, Norway. Trondheim, Norway: NTNU Trondheim; 2012.

[172] Mathias Maes, Nele De Belie, “Resistance of concrete and mortar against combined attack of chloride and sodium sulphate”, *Cement and Concrete Composites*, 53, 2014, pages 59-72.

[173] Jian Geng , Dave Easterbrook, Long-yuan Li , Li-wei Mo, “ The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack”, *Cement and Concrete Research*, 68, 2015, 211-222.

[174] Brown PW, Badger S. “The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> attack”. *Cement and Concrete Research* 2000, 30, pages 1535–42

[175] A. Morandea, “Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite”, *Thèse de Doctorat, Université Paris-Est (2013)*

[176] V. Baroghel-Bouny, et al. « Méthode d'essai N°58: Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons”. Paris: LCPC, 2002

[177] Ph. Touzet, M. Druon, R. Hantbout, G. Legrand, B. Zitoun, « Recueil des modes opératoires pour l’analyse des ciments, bétons, roches et sols », *Laboratoire Centrale des Ponts et Chaussées*, septembre 1993.

[178] A.F.G.C. GranDuBé, *Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons*, sous la direction de Ginette Arliguie, Hugues Hornainédition *Presse des Ponts et Chaussées* 2007

- 
- [179] S. DIAMOND, «Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials.» *Cement and Concrete Research* 23 (2000) pages 1517-1525
- [180] P. Colombet, A.-R. Grimmer, H. Zanni, P. Sozzani, "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials", Edition Springer 1998.
- [181] P. P. Man, J. Klinowski, A. Trokiner, H. Zanni, and P. Papon, Selective and non-selective NMR excitation of quadrupolar nuclei in the solid state, *Chem. Phys. Lett.* 151, 143-150 (1988)
- [182] P. Faucon, « Durabilité des bétons : physico-chimie de l'altération par l'eau », Thèse de Doctorat, Université Cergy Pontoise, 1997.
- [183] M. Daugaard, Hans J. Jakobsen, J. Skibsted, "A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy", *Cement and Concrete Research* 36, (2006), pages 3-17.
- [184] G. Engelhardt, D. Zeigan, H. Jancke, D. Hoebbel, W. Wieker, " $^{29}\text{Si}$  NMR Spectroscopy of silicate solutions. II. "On the dependence of structure of silicate anions in water solutions from the Na/Si ratio". *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 418, 1975 pages 17-28.
- [185] Cheng Yu, Wei Sun, Karen Scrivener, "Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solution", *Cement and Concrete Research* 72 (2015) pp 37-47.
- [186] R. Barbarulo, H. Peycelon, S. Leclercq, "Chemical equilibria between C-S-H and ettringite, at 20 and 85 °C", *Cement and Concrete Research* 37 (2007) pp 1176-1181.
- [187] Wolfgang Kunther, Barbara Lothenbach, Jørgen Skibsted, "Influence of the Ca/Si ratio of the C-S-H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure", *Cement and Concrete Research* 69 (2015) pp 37-49.
- [188] Waller V, d'Aloia L, Cussigh F, Lecrux S (2004) Using the maturity method in concrete cracking control at early ages, in *Cement and Concrete composites* 26 (2005) pp 589-599.

- 
- [189] Delmi MMY, Aït-Mokhtar A, Amiri O (2006), Modelling the coupled evolution of hydration and porosity of cement based materials, in *Concrete and Building materials* 20 pp 504-514
- [190] M. SANTHANAM et al, Sulfate attack research-Whither now? In *cement and concrete research*, 2001, pp 845-851 :
- [191] E. Rozière, A. Loukili, R. El Hachem, F. Grondin, « Durability of concrete exposed to leaching and external sulfate attacks ». *Cement and Concrete Research* 39, (2009), pages 1188-1198
- [192] T. Gutberlet, H. Hilbig, R.E. Beddoe, “Acid attack on hydrated cement — Effect of mineral acids on the degradation process”, *Cement and Concrete Research* 74 (2015) 35–V. Zivica, A. Bajza, « Acid attack of cement based materials-a review. Part1. Principle of acidic attack”, *Construction and building materials* 15, pages 331-340 (2001)
- [193] R.E. Beddoe, K. Schmidt, “Acid attack on concrete –Effect of concrete composition: part 1.” *Cement Int* (2009), pages 88-94
- [194] Xie Ping, J. J. Beaudoin, «Mechanism of sulfate expansion. I-Thermodynamic principle of crystallization pressure”, *Cement and Concrete Research*, 22, pages 631-640, 1992
- [195] R. J. Flatt, G. W. Scherer, “Thermodynamics of crystallization stresses in DEF”, *Cement and Concrete Research* 38, pages 325-336, 2008
- [196] G. W. Scherer, “Crystallization in pores”, *Cement and Concrete Research* 29, pages 1347-1358, 1999.
- [197] S.P. Timoshenko, J.N. Goodier, « Theory of elasticity”, 3rd ED, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [198] O. Coussy, Deformation and stress from in-pore-drying-induced crystallization of salt, *Journal. Mech. Phys. Solids* 54, pages 1517-1547, 2006.
- [199] V. Baroghel-Bouny et al. *Méthode d'essai N°58. Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons*. Paris: LCPC, 2002.

- 
- [200] P. Faucon, « Durabilité des bétons : physico-chimie de l'altération par l'eau », Thèse de Doctorat, Université Cergy Pantoise, 1997.
- [201] G. Engelhart, D. Michel, « High resolution  $^{29}\text{Si}$  NMR of silicates and zeolites ». New York: Wiley, 1987.
- [202] RICHARDSON, I., A. BROUGH, R. BRYDSON, G.W. ROVES, et C.M. DOBSON. «Location of aluminium in substituted CSH gels as determined by  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  NMR and EELS.» Journal of American Ceramic 76 (1993): 2285-2288.
- [203] M. SAILLIO « Interactions physique et chimiques ions-matrice dans les bétons sains et carbonatés, Influence sur le transport ionique. » Thèse de Doctorat, Paris : Université Paris-Est-Marne-La-Vallée, 2012.
- [204] R. J. Flatt, G. W. Scherer, “Thermodynamics of crystallization stresses in DEF”, Cement and Concrete Research 38, pages 325-336, 2008
- [205] T. Schmidt, B. Lothenbach, M. Romer, J. Neuenschwander, K. Scrivener, “Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements.”, in Cement and Concrete Research, vol 39 (2009), pp 1111-1121
- [206] P. Faucon, « Durabilité des bétons : physico-chimie de l'altération par l'eau », Thèse de Doctorat, Université Cergy Pantoise, 1997
- [207] PERKINS R.B., Palmer C.D., (1998) « Solubility of Ettringite ( $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6] 26\text{H}_2\text{O}$ ) at 5-750C ». Geochimica et Cosmochimica, Acta, Vol. 63, No. 13/14, pp. 1969-1980.
- [208] REVERTEGAT E., Richet C., Gegout P, (1992) « Effect of pH on the durability of cement pastes ». Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 259.
- [209] X. Zuo, W. Sun, Simulations on expansive strain of concrete caused by Ettringite growth under sulfate attack, Adv. Materials Research, (2011), 250-253.
- [210] X. Zuo, W. Sun, Simulations on expansive strain of concrete caused by Ettringite growth under sulfate attack, Adv. Materials Research, (2011), 250-253.



- 
- [211] S. Sarkar, S. Mahadevan, J.C.L. Meeussen, H. Van der Sloot, D.S. Kosson, Numerical simulation of cementitious materials degradation under external sulfate attack », *Cement and Concrete Composites*, 32 (2010) 241-252.
- [212] C. Yu, W. Sun, K. Scrivener, « Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solutions ». *Cement and Concrete Research* 72, (2015), pages 37-47.
- [213] R. El-Hachem, E. Rozière, F. Grondin, A. Loukili, « Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack ». *Cement and Concrete Research* 42 (2012), pages 1327-1335.
- [214] R. El-Hachem, E. Rozière, F. Grondin, A. Loukili, « New procedure to investigate external sulphate attack on cementitious materials ». *Cement and Concrete Composites* 34, (2012), pages 357-364.
- [215] A. Chabrelie «Mechanisms of degradation of concrete by external sulfate ions under laboratory and field conditions », Thèse de doctorat EPFL (2010)
- [216] M. Whittaker, M. Zajac, M. Ben Haha, L. Black, «The impact of alumina availability on sulfate resistance of slag composites cements», *Construction and Building Materials* 119, (2006), pages 356-369.
- [217] B. Lothenbach et al., « sulfate ingress in Portland cement », *CCR* (40), 2010, 1211-1225
- [218] C. Yu et al. « Mechanisms of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions », *CCR* (43), 2013, 105-111
- [219] E. Rozière, A. Loukili, R. El Hachem, F. Grondin, « Durability of concrete exposed to leaching and external sulfate attacks ». *Cement and Concrete Research* 39, (2009), pages 1188-1198.
- [220] M. Saillio, « Interactions physico-chimiques dans les bétons sains et carbonatés », Thèse de doctorat, Université Paris-Est (2012).

[221] C.A. Love, I.G. RICHARDSON, A.R. BROUGH. «Composition and structure of CSH in white portland cement -20% metakaolin pastes hydrated at 25°C» *Cement and Concrete Research* 37 (2007), pages 109-117.

[222] M. MICHEL, « Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux ». Thèse de doctorat, Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2009).

[223] B. LOTHENBACH, K. SCRIVENER, R.D. HOOTON. «Supplementary cementitious materials.» *Cement and Concrete Research* 41, (2011), pages 1244-1256.

[224] R. TAYLOR, I.G. RICHARDSON, R.M.D. BRYDSON. «Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag.» *Cement and Concrete Research* 40 (2010) pages 971-983.

[225] WANG, S.D., et K.L. SCRIVENER. «Hydration products of alkali-activated slag cement.» *Cement and Concrete Research* 25 (1995): 561-571.

[226] TAYLOR, R., I.G. RICHARDSON, et R.M.D. BRYDSON. «Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag.» *Cement and Concrete Research* 40 (2010): 971-983.

[227] HUANHAI, Z., W. XUEQUAN, X. ZHONGZI, et T. MINGSHU. «Kinetic study on hydration of alkali-activated slag» *Cement and Concrete Research* 23, n° 6 (1993): 1253-1258.

[228] E. L'Hôpital, B. Lothenbach, G. Le Saout, D. Kulik, K.L. Scrivener, "Incorporation of aluminium in Calcium-Silicate-Hydrates, *Cement and Concrete Research* 2015.

[229] W. Kunther, B. Lothenbach, J. Skibsted, Influence of the Ca/Si ratio of the C-S-H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure". *Cement and Concrete Research* 69 (2015), pages 37-49.

---

[230] M. Maes, N. De Belie, « Resistance of concrete and mortar against combined attack of chloride and sodium sulfate ». *Cement and Concrete Composites* 53 (2014), pages 59-72.

[231] P.W. Brown, R.D. Hooton, B. A. Clark, "The co-existence of thaumasite and ettringite in concrete exposed to magnesium sulphate at room temperature and the influence of blast-furnace slag substitution on sulphate resistance". *Cement and Concrete Composites* 25, (2003), pages 939-945.

[232] P.W. Brown, "An evaluation of sulfate resistance of cements in a controlled environment". *Cement and Concrete Research* 11, (1981), pages 719-727.

[233] X. Bruenetot, R. Linder, L. Divet, D. Duragrín, D. Damidot, "Effect of curing conditions and concrete mix design on the expansion generated by delayed ettringite formation", *Materials and Structures* 40, 2007, pages 567-578.

[234] H.F.W. Taylor, "Discussion, Sulfate Attack Mechanisms" *Materials Science of Concrete*, special volume, American Ceramic Society, Ohio, 1999, pages 33-34

[235] A.F.G.C. GrandDuBé, *Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons*, sous la direction de Ginette Arliguie, Hugues Hornainédition Presse des Ponts et Chaussées 2007

[236] F. Deby, M. Carcassès, A. Sellier, "Probabilistic approach for durability design of reinforced concrete in marine environment", *Cement and Concrete Research* 39 (2009), pages 466-471.

[237] M. Saillio, "Interactions physico-chimiques dans les bétons sains ou carbonates", these de doctorat, Université Paris-Est, 2012.

[238] J.BEAUDOIN, V.S. RAMACHANDRAN. «Interactions of chloride and CSH». *Cement and Concrete Research* 20 (1990), pages 875-883.

[239] D. SUGIYAMA, «Chemical alteration of C-S-H in sodium chloride solution.» *Cement and Concrete Research* 38 (2008), pages 1270-1275

[240] M.D. Andersern, H.J. Jakobsen, J. Skibsted, "Characterization of the  $\alpha$ - $\beta$  phase transition

in Friedel's salt ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) by variable temperature  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR spectroscopy", *Journal of Physics and Chemistry A* 106 (2002), pages 6676-6682.

[241] G. Paul, E. Boccaleri, L. Buzzi, F. Canonico, D. Gastaldi, "Friedel's salt formation in sulfoaluminate cements: A combined XRD and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR study", *Cement and Concrete Research* 67, (2015) pages 93-102.

[242] P. Faucon, T. Charpentier, D. Bertrandie, A. Nonat, J. Virlet, J.C. Petit, « Characterization of aluminate hydrates and related hydrates of cement pastes by  $^{27}\text{Al}$  MQ-MAS NMR, *Inorganic Chemistry* 37 (1998), pages 3726-3733.