



HAL
open science

Qualification des matériaux cimentaires exposés à l'attaque sulfatique externe : étude des mécanismes et proposition d'indicateurs

Sonia Boudache

► **To cite this version:**

Sonia Boudache. Qualification des matériaux cimentaires exposés à l'attaque sulfatique externe : étude des mécanismes et proposition d'indicateurs. Génie civil. École centrale de Nantes, 2019. Français. NNT : 2019ECDN0044 . tel-02443223

HAL Id: tel-02443223

<https://theses.hal.science/tel-02443223>

Submitted on 17 Jan 2020

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'ÉCOLE CENTRALE DE NANTES

COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 602

Sciences pour l'Ingénieur

Spécialité : Génie Civil

Par

Sonia BOUDACHE

Qualification des matériaux cimentaires exposés à l'attaque sulfatique externe : étude des mécanismes et proposition d'indicateurs

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 29 octobre 2019

Unité de recherche : Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique - UMR CNRS 6183

Rapporteurs avant soutenance :

Véronique Baroghel -Bouny
Gilles Escadeillas

Docteur, HDR, IFSTTAR
Professeur des Universités, Université de Toulouse

Composition du Jury :

Président : Karim Ait-Mokhtar
Examineurs : Carmen Andrade
Laurent Izoret
Horacio Colina

Professeur des Universités, Université de La Rochelle
Professeur, National research council of Spain
Directeur Produits et Application, ATILH
Directeur délégué Recherche, ATILH

Directeur de thèse : Ahmed Loukili
Co-directeur. de thèse : Emmanuel Rozière

Professeur des Universités, Ecole Centrale de Nantes
Maître de Conférence HDR, Ecole Centrale de Nantes

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, Ahmed Loukili et Emmanuel Rozière. Merci à vous de m'avoir fait confiance et de m'avoir soutenue pendant ces années de thèse. Les derniers mois de thèse, consacrés à la rédaction, ont été particulièrement enrichissants. Vous m'avez poussée à m'affirmer et à prendre confiance en moi.

Je remercie évidemment l'ATILH, en particulier Horacio Colina et Laurent Izoret. Malgré vos emplois du temps chargés, vous avez toujours répondu présent et avez apporté votre savoir. Travailler avec l'ATILH a été un réel plaisir.

Au cours de cette thèse, les réunions du COSUITH m'ont beaucoup appris. J'aimerais ainsi remercier les membres du COSUITH, Claire Capra, Laetitia Bessette, Fabien Barberon, Nathalie Gineys, Laury Barnes-Davin, Benoit Pollet. Les réunions et différentes discussions qui en ont découlé ont été particulièrement enrichissantes et déterminantes.

Je voudrais remercier Véronique Baroghel-Bouny ainsi que Gilles Escadeillas d'avoir évalué mon manuscrit, et ce dans un temps restreint. Merci à Karim Aït-Mokhtar d'avoir accepté de présider le jury. Merci également à Carmen Andrade d'avoir participé à ce jury.

Je tiens à adresser un remerciement particulier à Georges Massaad, ma thèse s'inscrivant à la suite de la sienne. Merci de m'avoir pris sous ton aile à mon arrivée au labo. Tu as été une inspiration et un modèle, j'ai eu beaucoup de chance de travailler avec toi.

Merci également à Maxime Robira pour ton apport particulier et décisif à cette thèse. En plus de tes grandes qualités scientifiques, j'ai beaucoup apprécié nos discussions pendant les moments de ma rédaction.

Je tiens à remercier Vincent Wiezniewski, Matthias Marcel et Manon Michaut. Merci pour toute l'aide que vous m'avez apportée dans le labo.

Je voudrais aussi remercier Katia Coussin, qui gère tout d'une main de maître.

Je remercie également mes chers collègues qui ont fait de ces années de thèse un moment si précieux. Merci à ceux qui m'ont accueillie et guidée lorsque j'étais « nouvelle » : Siyimane, Reda, Abderrahmane en particulier. Et merci à mes « petites sœurs » : Carol, Aliénor, Sara, Ilhem, Guillemette, Faten...

Enfin, je remercie ma famille et mes parents qui m'ont toujours soutenue et écoutée. Merci de m'avoir épaulée durant toutes mes études et pas seulement la thèse. Merci à Yannick,

aussi et bien sûr. Et merci à mes amis qui m'ont écoutée râler sans trop toujours tout comprendre. Merci Aurore et merci Nicolas, du fond du cœur.

Table des matières

Introduction.....	7
Chapitre I - Etat des connaissances sur les mécanismes et conséquences des attaques sulfatiques externes sur les matériaux cimentaires	11
1. Chimie du ciment et attaque sulfatique externe	11
1.1. Définition du milieu réactionnel.....	11
1.2. Définition de l'attaque sulfatique externe	18
2. Phénoménologie de l'attaque sulfatique externe.....	20
2.1. Mécanismes principaux de l'ASE	20
2.2. Phases formées et altérées lors de l'attaque sulfatique externe.....	23
2.3. Paramètres influençant l'attaque sulfatique externe	28
3. Essais de caractérisation de l'attaque sulfatique externe.....	36
3.1. Définition d'un essai.....	36
3.2. Revue des essais	37
3.3. Revue des indicateurs.....	44
4. Bilan	46
Chapitre II - Etude expérimentale de ciments CEM I : des indicateurs macroscopiques aux évolutions microscopiques.....	49
1. Introduction.....	49
2. Définition de la formule de Sadran :	50
3. Etude expérimentale sur des ciments CEM I.....	51
3.1. Propriétés des ciments	51
3.2. Programme expérimental et méthode d'analyse	53
4. Résultats et discussion	63
4.1. Suivi de la dégradation au niveau macroscopique.....	63
4.2. Analyse macroscopique de la dégradation	68
4.3. Etude expérimentale de la microstructure	76
5. Bilan	84
Chapitre III - Comportement des mortiers et bétons face à l'ASE : effets du liant et du pré-conditionnement.....	87
1. Introduction.....	87
2. Programme expérimental	90
3. Ciments et mortiers.....	90
3.1. Matériaux	90
3.2. Procédure expérimentale.....	91
3.3. Résultats et discussion	93
4. Etude sur Bétons	115

4.1. Matériaux	115
4.2. Procédure expérimentale et analyse des données	117
4.3. Résultats	117
5. Bilan	123
Chapitre IV - Etude de l'adsorption des sulfates par les C-S-H et C-A-S-H	127
1. Introduction.....	127
2. Etat de l'art sur les propriétés et la synthèse des C-S-H	128
2.1. Structure des C-S-H.....	128
2.2. Propriétés d'adsorption des C-S-H	132
2.3. Synthèse des C-S-H.....	133
3. Programme expérimental : caractérisation des C-S-H et C-A-S-H.....	136
3.1. Synthèses réalisées.....	136
4. Programme de caractérisation des C-S-H, C-A-S-H et de la solution de sulfates.....	137
5. Premiers résultats de l'étude	137
5.1. Isothermes d'adsorption des ions sulfates.....	140
6. Bilan	142
Conclusions et perspectives	145
Références.....	149
Annexes	159

Introduction

L'attaque sulfatique externe (ASE) des bétons est définie par la pénétration de sulfates en solution au sein du matériau. La présence des sulfates et les déséquilibres chimiques avec la solution environnante entraînent des réactions de dissolution-précipitation des hydrates de la pâte de ciment. L'effet le plus marquant de la dégradation sulfatique est la précipitation d'ettringite expansive. La précipitation de ce minéral, dont le volume molaire est supérieur à celui des hydrates, implique la formation de fissures endommageant irréversiblement le matériau. Cependant les matériaux cimentaires constituent un milieu réactionnel complexe, et les effets de l'attaque sulfatique externe ne se limitent pas à la précipitation de l'ettringite. La formation de gypse ou de thaumasite a aussi pu être constatée. De plus, selon la nature du contre-ion (sodium ou/et magnésium), le mécanisme peut différer et se caractériser par une dégradation des C-S-H affectant les propriétés mécaniques du matériau (Neville, 2004). Les différentes phases de la matrice cimentaire interagissent différemment avec les sulfates. Ces différents mécanismes chimiques s'influencent les uns les autres et affectent la durabilité du matériau en fonction des constituants chimiques. La connaissance approfondie de la nature minéralogique du matériau est donc une clef pour la prédiction de sa durabilité.

L'étude et la compréhension des phénomènes chimiques en eux-mêmes ne constituent pas pour autant une finalité. Les matériaux cimentaires existent avant tout pour leurs propriétés à l'échelle macroscopique sollicitées lors de leur application. L'attaque sulfatique externe affecte la durabilité des ouvrages en béton et en ce sens a fait l'objet de nombreuses études visant à contrecarrer ses effets. Les recommandations visant à limiter l'attaque sulfatique externe sont nombreuses et jouent sur plusieurs facteurs. Tout d'abord, il est recommandé d'utiliser un rapport eau/ciment faible afin de ralentir la pénétration des sulfates. Cette indication s'avère cependant limitée. En effet, si la composition du ciment rend possible la précipitation d'ettringite secondaire, le ralentissement de la pénétration sera simplement un moyen de retarder relativement l'attaque et ses effets inévitables. La composition du ciment s'avère être un facteur clef. L'ettringite étant une phase aluminée, l'absence de C_3A rendrait donc impossible sa formation. En ce sens, plusieurs normes s'appuient sur ce critère pour définir si un ciment est résistant ou non aux sulfates. Cependant, avec la compréhension de plus en plus fine du mécanisme d'attaque et le développement de nouveaux ciments, les normes s'avèrent parfois insuffisantes. Pour pallier cette carence, les essais de qualification en laboratoire jouent un rôle essentiel. De nombreux essais existent ; ils sont associés à des indicateurs permettant de définir le comportement d'un matériau face à l'attaque sulfatique externe. Cependant, il n'y a pas de consensus et souvent les lacunes persistantes dans la compréhension du mécanisme de dégradation rendent difficile l'appréciation des résultats.

Menés en Collaboration avec l'Association Technique des liants Hydrauliques (ATILH), les travaux de la thèse ont pour objectif de définir les critères les plus pertinents à prendre en compte pour

un essai de qualification, avec une attention particulière sur l'influence de la composition des ciments.

Le premier chapitre propose un état des connaissances sur les mécanismes connus de l'attaque sulfatique externe et ses conséquences sur le comportement du béton. Le milieu réactionnel constitué par la pâte de ciment hydratée y est présenté. L'attaque sulfatique externe est définie à deux niveaux : à la fois comme dégradation spécifique affectant la durabilité mais aussi comme une attaque chimique faisant intervenir plusieurs réactions. La présentation de la phénoménologie de l'attaque permet de mettre en lumière ses étapes clés, qui vont influencer les moyens mis en œuvre pour la contrer. L'attaque peut être rapidement résumée en deux étapes : la pénétration des sulfates et les réactions avec les hydrates. L'importance de la nature et de la composition du ciment font donc partie des paramètres qui vont influencer fortement le mécanisme de l'attaque. Dans le cadre de la mise en œuvre d'un essai de dégradation, les paramètres expérimentaux ne se limitent pas à la seule composition du ciment. Les conditions de pH, de température et la nature de la solution de sulfates (contre-ion et concentration) sont des paramètres sur lesquels on peut jouer pour affiner les essais. Cependant, un essai de qualification se doit d'être représentatif. L'influence des paramètres d'essai sur le mécanisme de dégradation est passée en revue. De plus, la diminution du temps de réponse à l'attaque étant une préoccupation constante, plusieurs essais accélérés sont présentés ainsi que leurs avantages et limites.

Le deuxième chapitre est dédié à une étude expérimentale sur quatre CEM I différents visant à vérifier la pertinence de la formule de Sadran ($C_3A + 0,27 C_3S$). Cette formule simple permet, à partir des teneurs initiales d'un ciment en C_3A et C_3S de définir le caractère résistant aux sulfates ou non d'un ciment Portland CEM I. En considérant les C_3S et les C_3A la formule de Sadran tend à rendre compte de la capacité d'un ciment à former de l'ettringite pendant l'attaque sulfatique externe. En effet, bien que l'ettringite ne puisse pas précipiter en l'absence d'aluminate, la concentration en calcium joue aussi un rôle majeur. Les calcium sont issus de la lixiviation de la portlandite principalement formée à partir de C_3S . Nous avons alors mis en place une étude portant sur quatre ciments CEM I avec différents indices de Sadran dans le but d'éprouver expérimentalement ce critère. Il a alors été relevé deux mécanismes de dégradation influencés majoritairement soit par la précipitation, soit par la lixiviation. Cependant, le critère déterminant le type de mécanisme n'est pas l'indice de Sadran mais essentiellement la teneur en C_3A .

Alors que le deuxième chapitre a pu définir deux mécanismes de dégradation, le troisième s'intéresse à des échantillons de mortiers et bétons fabriqués à partir de liants connus pour être peu réactifs face aux sulfates. Le but recherché est de définir la meilleure approche pour la qualification de ce type de matériau. Un pré-conditionnement thermique a pu être appliqué sur des échantillons de mortiers dans le but de diminuer le temps de réponse à la dégradation. L'étude de l'attaque, par une méthodologie récemment développée au GeM, s'appuie sur plusieurs indicateurs macroscopiques (longueur, masse, rayon, volume) et permet

l'évaluation de la dégradation à plusieurs niveaux. Il s'avère alors que face à des ciments peu réactifs aux sulfates, l'accélération de la pénétration des sulfates n'est pas systématique et modifie parfois sensiblement le mécanisme. La stratégie a également pu être mise en place sur des bétons. Alors qu'ils n'ont montré aucune expansion, la méthodologie a permis de les distinguer.

Le quatrième chapitre, ouvrant sur des perspectives, se concentre sur une autre source d'ions calcium et aluminium, les C-(A)-S-H. Ces hydrates sont présents en grande quantité dans les matériaux à base de ciments CEM III et CEM V. La réactivité des C-(A)-S-H face aux sulfates pose encore question. Des C-(A)-S-H ont été synthétisés et les C-S-H mis en suspension dans des solutions de sulfates. Le but est d'étudier à la fois leur capacité à fixer les sulfates, mais aussi, leur tendance à relâcher des ions calcium en solution.

Chapitre I - Etat des connaissances sur les mécanismes et conséquences des attaques sulfatiques externes sur les matériaux cimentaires

Afin de saisir les enjeux qui ont motivé cette thèse, il est important de délimiter l'état des connaissances actuelles sur l'attaque sulfatique externe (ASE). Bien que ne prétendant pas à l'exhaustivité, ce chapitre permettra de faire le point sur les mécanismes communément admis de l'ASE et les explications qui font encore débat. Dans un premier temps, seront présentées la chimie du ciment et les origines de l'attaque sulfatique externe. Le milieu réactionnel dans lequel a lieu l'attaque sera défini au niveau chimique et structural. L'attaque sulfatique externe sera présentée à deux niveaux : en tant que dégradation spécifique affectant la durabilité et en tant que phénomène chimique. La deuxième partie du chapitre permettra de rentrer plus en détails dans la phénoménologie de l'attaque à plusieurs étapes : la pénétration des sulfates, les réactions avec les hydrates et leurs conséquences, mais aussi les paramètres influant sur l'attaque. Enfin, la question des essais de caractérisation sera abordée, permettant de mettre en lumière les questions auxquelles cette thèse à l'ambition de répondre.

1. Chimie du ciment et attaque sulfatique externe

1.1. Définition du milieu réactionnel

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire qu'il durcit au contact de l'eau. Le ciment est composé de clinker, d'un régulateur de prise à base de sulfate de calcium, et éventuellement de constituants principaux autres que le clinker (calcaire, laitier, cendres volantes, etc.) (NF EN 197-1). Les phases du clinker C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF vont s'hydrater et de nouvelles phases vont se former par des mécanismes de dissolution-précipitation (Tableau 1).

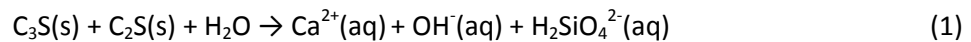
Tableau 1. Phases solides et ions impliqués dans les équilibres chimiques au sein de la microstructure de la pâte de ciment

Nom	Formule chimique	Ions principaux associés
Portlandite	$Ca(OH)_2$	Ca^{2+} , OH^-
Gypse	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Ca^{2+} , SO_4^{2-}
C-S-H	$xCaO \cdot SiO_2(x+0,\delta)H_2O$	Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}$, OH^-
Monosulfoaluminate	$4CaOAl_2O_3SO_3 \cdot 12H_2O$	Ca^{2+} , $Al(OH)_4^-$, SO_4^{2-} , OH^-
Ettringite	$6CaOAl_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 32H_2O$	Ca^{2+} , $Al(OH)_4^-$, SO_4^{2-} , OH^-
Anhydres : C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF	$3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$, $3CaOAl_2O_3$, $4CaOAl_2O_3Fe_2O_3$	Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}$, $Al(OH)_4^-$, $Fe(OH)_4^-$, OH^-

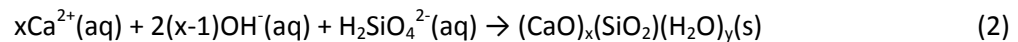
1.1.1. Hydratation des C₃S et des C₂S

Les silicates de calcium représentent la phase cristalline majoritaire.

En contact avec l'eau, les C₃S se dissolvent en libérant des ions calcium, hydroxydes et silicate.



Ces ions se recombinent pour former les silicates de calcium hydratés CaO-SiO₂-H₂O abrégé en C-S-H.



La figure 1 représente l'évolution corrélative des concentrations en silice et calcium pendant l'hydratation des C₃S. La courbe S correspond à la solubilité des C-S-H, la courbe I est la courbe de solubilité des C₃S et la courbe C représente le chemin cinétique de la précipitation des C-S-H lors de l'hydratation des C₃S.

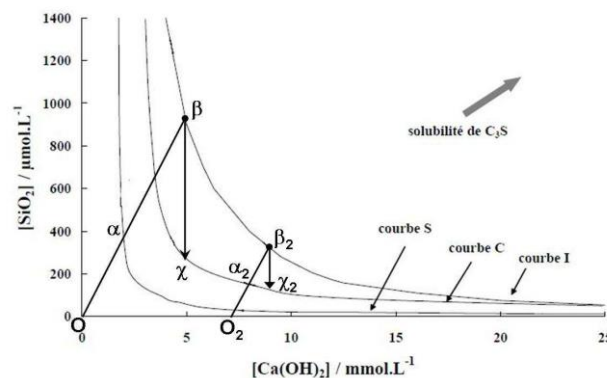


Figure 1. Diagramme chaux-silice montrant l'évolution des concentration en Ca(OH)₂ et SiO₂ pendant l'hydratation des C₃S (Bergarin, 2012)

Le segment Oα correspond à l'équation (1). Au point α, la sursaturation par rapport aux C-S-H est atteinte. La dissolution du C₃S continue jusqu'au point β. La sursaturation maximale par rapport au C-S-H est alors atteinte, ils vont donc précipiter spontanément et les équations (1) et (2) ont lieu en même temps. Au point γ, la concentration en silice diminue fortement. C'est à partir de ce point que les concentrations silice et calcium vont suivre le chemin cinétique C, la vitesse de dissolution des C₃S y est égale à la vitesse de précipitation des C-S-H.

Les silicates de calcium hydratés sont les hydrates principaux de la pâte de ciment, ils peuvent représenter jusqu'à 60 % en volume des produits d'hydratation (Ciach et al., 1971). Les silicates de calcium hydratés ont des structures cristallines diverses. La stœchiométrie des C-S-H est variable et définie par le rapport entre le nombre d'oxydes de calcium et de silicium. Noté C/S, il est généralement proche de 1,7. Sa structure cristalline est difficile à définir précisément mais il se présente sous la forme de feuillets composés de CaO non cristallins aux centres entourés des tétraèdres de silice en chaîne (Rodriguez, 2015). Plusieurs modèles ont été avancés pour décrire la structure des C-S-H de la pâte de ciment. Ces modèles se basent sur deux minéraux, C-S-H naturels, en particulier, la tobermorite et la jennite (Lothenbach et Nonat, 2015).

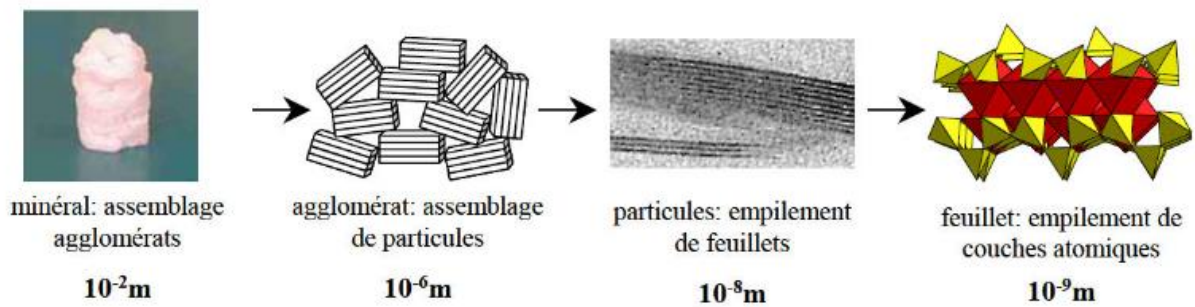
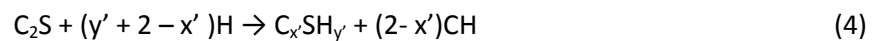


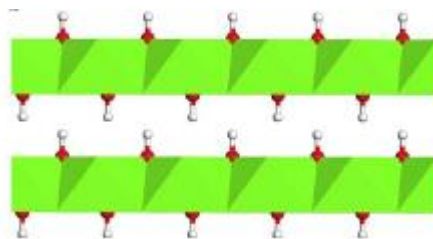
Figure 2. C-S-H à différentes échelles (Minet, 2003)

Les C-S-H peuvent aussi inclure des ions aluminium en substitution dans la chaîne des silicates. Les C-S-H peuvent être décalcifiés en présence de solution acide. Ils sont une source d'ions calcium.

L'hydratation des silicates de calcium produit également du dihydroxyde de calcium ou Portlandite selon les équations (3) et (4) suivantes :



La structure de la portlandite (figure 3) est bien connue, elle est trigonale compacte (Hajilar et Shafei, 2016).



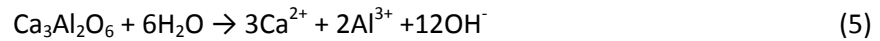
La portlandite est stable à un pH minimum de 12. Elle est donc très sensible aux attaques par des solutions extérieures et libère des ions calcium. Elle se décompose aux hautes températures (supérieures à 500 °C) en oxyde de calcium et eau.

Il y a compétition entre les germinations des C-S-H et de la portlandite. Pour chaque mole de C₃S dissoute et de C_x-S-H_y précipitée, il y a 3-x mole de Ca(OH)₂ en solution. Tant que la teneur en ions silicium est suffisante, c'est la germination des C-S-H qui l'emporte.

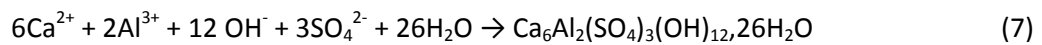
L'hydratation des C_3S étant exothermique, elle peut être suivie par des méthodes calorimétriques.

1.1.2. Hydratation des C_3A et C_4AF

Lors de l'hydratation, les C_3A se dissolvent et libèrent en solution des ions calcium, hydroxydes et aluminates (5). Le gypse ajouté lors de la fabrication du ciment libère lui des ions sulfates et calcium (6) :



Ces ions précipitent pour former de l'ettringite $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$.



Lorsque tout le gypse est consommé, la solution se trouve sous-saturée par rapport à l'ettringite qui se dissout alors et précipite pour former du monosulfate de calcium hydraté.

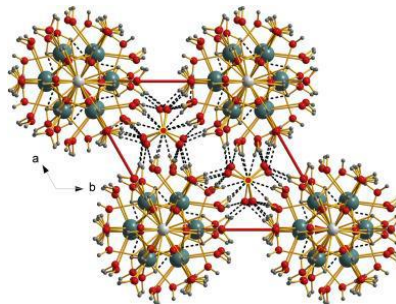


Figure 4. Représentation 3D de l'ettringite (Scholtzova et al., 2015)

Le minéral de l'ettringite (figure 4) est rare à l'état naturel. La structure de l'ettringite est connue depuis les années 70 (Baquerizo, 2016), elle est formée de colonnes de $Al(OH)_6$ octaédriques alternées avec des tétraèdres de CaO_8 avec lesquels ils partagent des OH communs. Entre les colonnes se trouvent des chaînes de sulfates et d'eau. La majorité des molécules d'eau sont coordonnées avec les Ca des colonnes.

L'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles (figures 5 et 6). Sa croissance cristalline et sa morphologie dépendent des espèces en présence dans le milieu. Certains plastifiants tels que le citrate, le tartrate ou le sorbitol inhibent la nucléation et la croissance des cristaux d'ettringite. La taille des cristaux d'ettringite décroît lorsque la concentration en Ca^+ dans la solution augmente. Les cristaux se présentent sous la forme de sphérulites dont la densité augmente aussi avec la concentration en Ca^{2+} .

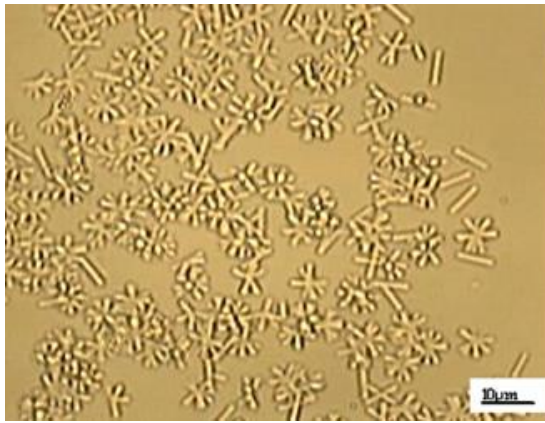


Figure 5. Cristaux d'ettringite naturelle observés par microscopie optique (Ferrari et al., 2014)

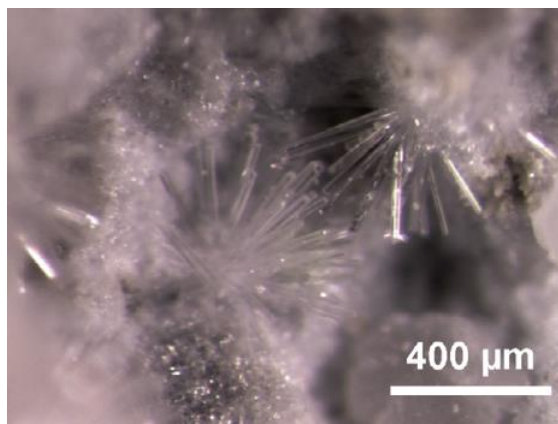


Figure 6. Sphérulites d'ettringite formées dans une solution de concentration 50mM en calcium après 1H d'agitation (Komatsu, 2009)

L'ettringite sera stable chimiquement sur un intervalle assez large de concentrations en sulfates (figure 7). En revanche, la stabilité de l'ettringite est limitée dans une gamme de pH restreinte (Damidot et al., 1992) :

- 25°C : $10,43 < \text{pH} < 12,52$
- 50°C : $10,52 < \text{pH} < 12,41$
- 85°C : $10,87 < \text{pH} < 12,25$

Par conséquent, les environnements avec un pH inférieur à 10 comme les eaux naturelles constituent un environnement dans lequel l'ettringite sera dissoute.

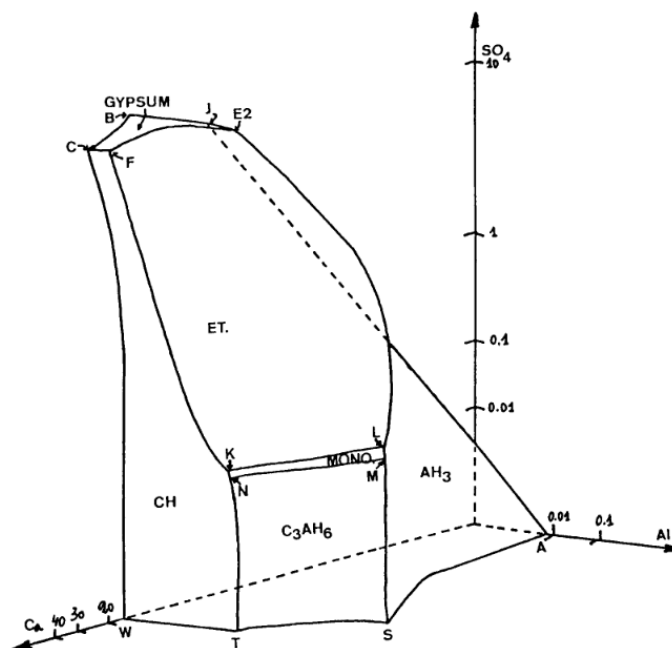


Figure 7. Diagramme de stabilité de l'ettringite à 50°C dans l'eau en fonction des concentrations en mmol/L en sulfates, calcium et aluminium (Damidot et al., 1992)

La phase cristalline C_4AF est la phase principale contenant du fer dans les ciments de Portland. Le rapport A/F est considéré comme étant égal à 1 (Hansen et al., 1928), cependant les analyses microsondes de Hornain (Hornain, 1976) de différents C_4AF de clinkers industriels montrent que le rapport A/F varie de 0,6 à 2,07. Les produits d'hydratation du C_4AF contiennent du fer et de l'aluminium. Le produit principal est un hydrogrenat de formule $C_3(A,F)H_6$. La présence de sulfates modifie l'hydratation des C_4AF . Dans ce cas, les produits d'hydratation majoritaires sont l'ettringite et le monosulfoaluminate. Ces derniers contiennent alors des fers en substitution des aluminiums (Cuesta, 2015).

1.1.3. Solution interstitielle

La solution interstitielle présente dans le réseau poreux de la pâte de ciment est caractéristique de l'hydratation. Les ions principaux présents en solution sont les alcalins Na^+ et K^+ mais également une grande quantité de Ca^{2+} . La présence de Mg^{2+} , Na^+ et Fe^{2+}/Fe^{3+} est aussi notable. Les concentrations de ces différents ions vont dépendre de la nature du ciment (Andersson et al., 1989). L'âge du matériau a aussi une influence. La composition de la solution interstitielle va varier au cours du temps, tout au long de l'hydratation mais aussi lors de la vie du béton et de son contact avec l'environnement. Rothstein et al. (Rothstein et al., 2002) ont étudié l'évolution de la concentration des principaux ions présents dans la solution interstitielle d'un ciment Portland ordinaire jusqu'à 28 jours après gâchage. Les concentrations en ions alcalins augmentent fortement dès 12 heures après gâchage. Lors de cette étape, l'eau de gâchage est

consommée et donc la quantité du solvant diminue. Les ions alcalins donnent à la solution un pH compris entre 12,4 et 13,5.

La solution interstitielle a une grande influence sur les équilibres en cours dans le matériau, mais également sur la migration d'éléments extérieurs. Plusieurs paramètres peuvent être relevés :

- la force ionique : la force ionique d'une solution est la somme des activités des ions qui la composent, elle fait donc intervenir deux éléments, la concentration et la charge des ions. La force ionique va rendre compte des interactions électrostatiques entre les ions. Lorsque la force ionique est faible, concentrations et activités peuvent être confondues.
- la composition de la solution : il y a compétition entre les différents ions pour la précipitation
- le potentiel redox : il définit la nature réductrice ou oxydante de la solution
- le pH : définit l'activité des protons dans la solution. Un pH basique au sens de Bronsted signifie que la solution aura tendance à capter des protons

La connaissance de ces paramètres permet de connaître le comportement des ions en solutions face à un agent extérieur à un instant t . Il est assez difficile de connaître l'évolution de cette solution interstitielle. De plus n'étant pas issue d'un produit de synthèse, la solution verra sa composition varier fortement d'un échantillon à l'autre et rend l'exploitation des résultats difficilement transposable tels quels. Il est cependant possible de collecter la solution interstitielle par application de pressions élevées sur des pâtes de ciment, 375 MPa selon Longuet et al. (Longuet et al., 1973).

1.1.4. Porosité

La pâte de ciment forme un milieu poreux. La microstructure de la pâte de ciment résulte de la précipitation des hydrates qui remplacent l'eau dans l'environnement immédiat des anhydres. Il y a deux types de porosité :

- La porosité capillaire définie par l'espace entre les grains de ciment non comblé par les hydrates. Ces pores ont une taille importante de l'ordre du μm
- La porosité interne aux hydrates et C-S-H. Ces pores sont plus petits, de l'ordre de 1 à 10 nm. Plusieurs modèles ont été avancés pour décrire la structure des C-S-H de la pâte de ciment. Les C-S-H peuvent être décrits par un mélange de tobermorite et jennite ou tobermorite et portlandite en fonction des rapports Ca/Si (Richardson and Groves, 1992).

La porosité de la pâte de ciment présente donc des tailles de pores assez étendues. Elle va dépendre du rapport e/c et de la nature des C-S-H.

La porosité est un des paramètres les plus importants quant à la diffusion des espèces chimiques extérieures dans le matériau. La diffusion va dépendre de l'interconnexion des pores et pas seulement de leur taille (Yang et al., 2006).

1.2. Définition de l'attaque sulfatique externe

En tant que matériau de construction le béton est soumis à des interactions avec son environnement qui affectent sa durabilité. Les sulfates présents en solution dans le milieu de contact (sol, eaux souterraines...) font partie des agents extérieurs potentiellement agressifs pour le béton. Il est communément admis que les dégradations dues à l'attaque sulfatique externe proviennent de la précipitation de l'ettringite, du gypse ou de la thaumasite (Brown, 2002). S'en suit une fissuration du matériau. La partie extérieure du matériau peut aussi se détacher et il y a une perte de cohésion avec les granulats. Les dégradations sont facilement observables par des essais en laboratoire (figure 8).

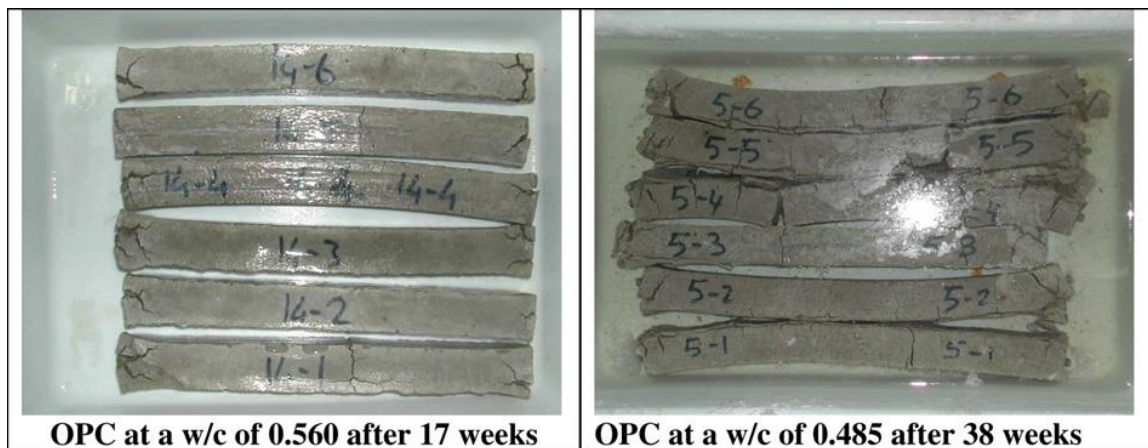


Figure 8. Eprouvettes de mortier dégradées lors de tests en laboratoire dans une solution de sulfates de sodium à 5 % (Sahmaran, 2007)

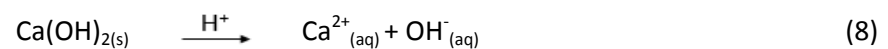
Les conséquences de l'attaque sur la durabilité sont multiples. Il y a une perte de résistance mécanique due à l'endommagement de la pâte de ciment et la perte de cohésion. La présence de fissures va faciliter la pénétration d'éléments agressifs. Le décollement de la partie extérieure peut mettre à nu les armatures du béton (Figure 9).



Figure 9. Bétons dégradés par les sulfates (El Hachem, 2010)

L'attaque sulfatique externe commence par la pénétration des ions sulfates par diffusion dans la matrice cimentaire. Leur cheminement dépend de la diffusivité du matériau, donc de sa porosité. Les sulfates réagissent alors avec les composés chimiques du matériau, le facteur influent est donc cette fois, la composition chimique du béton. Une fois que les deux étapes, diffusion et réaction, ont eu lieu de nouveaux composés se forment. La diffusion et les réactions chimiques dépendent de nombreux paramètres qui seront explicités dans la suite du mémoire.

La présence des sulfates et de leurs cations dans la matrice cimentaire perturbe les équilibres chimiques. Les hydrates de la pâte cimentaire sont dépendants des équilibres de précipitation et donc des conditions de pH et de température particulièrement. La présence d'ions sodium et potassium est caractéristique des solutions interstitielles des ciments Portland. Les hydrates se forment par précipitation dans les pores capillaires à un pH supérieur à 12. C'est le pH auquel la matrice cimentaire est stable, les solutions extérieures, dont une solution de sulfate, sont des acides corrosifs. Lorsque le pH diminue en dessous de 12, la portlandite se dissout pour réguler le pH par effet tampon (8) :



Le lien entre la pénétration des sulfates et la lixiviation de la portlandite a été établi. Lors d'essais d'attaque sulfatique sur des éprouvettes de mortier. El Hachem (El Hachem, 2010) a mesuré la quantité d'ions OH^- lixiviés grâce à une titration par l'acide nitrique (l'ajout d'acide nitrique visait à maintenir la solution de sulfate à un pH de 7).

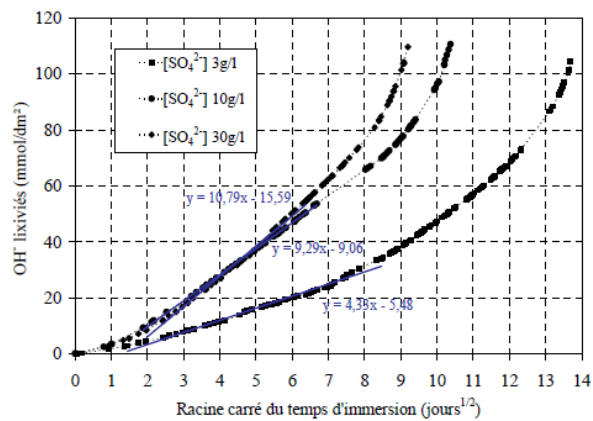


Figure 10. Cinétiques de lixiviation d'ions hydroxydes à différentes concentrations de sulfates (El Hachem, 2010)

La figure 10 montre que la quantité d'OH⁻ libérés augmente avec la concentration de la solution de sulfates. La présence d'ions calcium dans la solution a été mesurée par dosage colorimétrique à l'EDTA. Un rapport de 0,5 a été établi entre les concentrations en Ca²⁺ et OH⁻, ce qui correspond au nombre stœchiométrique de l'équation de dissolution de la portlandite. Mais pour une concentration en sulfates de 30 g/L, un rapport plus élevé a été trouvé, indiquant que, dans ce cas, la portlandite n'est pas le seul minéral libéré.

Les ions libérés quittent la matrice cimentaire mais peuvent aussi rester dans la solution interstitielle et être sollicités pour des réactions chimiques. Les ions calcium ont la possibilité de former du gypse par réaction avec les ions sulfates, mais la solution interstitielle étant sous saturée par rapport au gypse, il est instable et se dissout à nouveau. Les ions calcium et sulfates peuvent alors réagir avec les composés issus de l'ettringite ou du monosulfoaluminate, ces deux derniers composés étant solubles à un pH inférieur à 11. L'ettringite secondaire est expansive, elle va causer l'apparition de fissures et endommager le matériau.

Les étapes de l'attaque sulfatique, telles que décrites, sont un résumé qui vise à mettre en avant les points importants et les paramètres les plus influents. La présence d'ion sulfate dans la matrice cimentaire va déstabiliser les hydrates qui vont libérer des ions en solution. Ceux-ci vont alors réagir pour former des composés qui peuvent être expansifs et donc destructeurs. Par la suite, nous explorerons plus en détails les paramètres qui vont jouer sur ces mécanismes.

2. Phénoménologie de l'attaque sulfatique externe

2.1. Mécanismes principaux de l'ASE

Nous avons vu dans le chapitre précédent que Les produits principaux formés lors de l'ASE sont le gypse et l'ettringite. Mais la formation de ces minéraux dépend de conditions d'équilibre

précises et il y a compétition pour leur formation. La non-homogénéité du matériau est aussi à prendre en compte, la formation de minéraux expansifs aura lieu dans des sites préférentiels. Plusieurs mécanismes ont été avancés pour décrire le déroulement et la localisation de l'attaque sulfatique externe.

Irassar (Irassar et al., 2003) explique que l'ettringite se forme à partir des phases monosulfoaluminates. La décalcification des C-S-H a lieu dans le même temps et fournit les ions calcium nécessaires à la précipitation de l'ettringite. Elle précipite en surface en premier lieu, c'est le premier produit d'attaque détecté. Après 1 à 2 ans, l'ettringite est formée plus en profondeur autour des granulats. Lorsque les sources d'aluminates sont épuisées, le gypse précipite, en commençant par les couches externes. Les produits de réactions se forment par zones chronologiques avec dans le même temps une avancée du front de décalcification des C-S-H (figure 11).

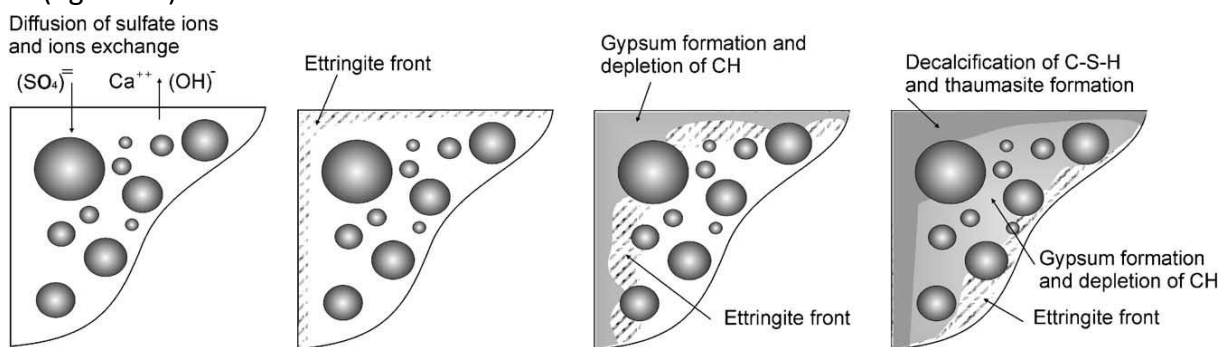


Figure 11. Evolution de l'ASE définie par Irassar (Irassar et al., 2003)

Différentes zones peuvent être définies (Skalny et al., 2003) :

- La pâte de ciment non dégradée
- Une zone où l'ettringite se forme à partir des monosulfoaluminates et de la lixiviation de la portlandite
- Une zone avec du gypse, où la portlandite est absente et où les C-S-H sont partiellement décalcifiés (ils fournissent les Ca^{2+} pour pallier l'épuisement en $\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- Une zone contenant des C-S-H partiellement décalcifiés

L'ettringite est une des causes des fissures observées. Yu et al ; (Yu et al., 2013) notent cependant que ce mécanisme par zones ne concorde pas avec les dégradations macroscopiques observées. Ils proposent alors un autre mécanisme à partir d'observations MEB et EDX sur des échantillons de mortier plongés dans des solutions de sulfates de sodium de concentrations variées.

En premier, les sulfates réagiraient avec les phases minérales, principalement les monosulfoaluminates. L'augmentation de la concentration en sulfates de la solution interstitielle est alors limitée. Quand les aluminates disponibles ont tous réagi, la concentration en sulfate en solution augmente. La solution est alors sursaturée par rapport à l'ettringite qui précipite à partir des monosulfoaluminates finement dispersés dans les C-S-H. L'environnement confiné que constitue la fine porosité des C-S-H va alors subir les pressions de cristallisation qui

vont entraîner de l'expansion. En ce qui concerne le gypse, il ne précipiterait que plus tard lorsque les fissures sont déjà formées.

La porosité joue alors un double rôle. Elle contrôle la diffusion mais elle va aussi subir la précipitation des phases minérales. La norme NF EN 206-1 recommande un rapport eau/ciment de 0,5 maximum pour les bétons, afin de limiter la diffusivité et donc la pénétration des sulfates. De nombreuses études ont observé l'influence d'une porosité importante sur la pénétration d'agents extérieurs (Cavdar et al. 2010 ; Piasta et al., 2015). Cependant les pressions de cristallisation générées lors de l'attaque sulfatique externe résultent d'une porosité fine. Ikumi et al. (Ikumi et al., 2019) ont soumis des échantillons de mortiers, avec des distributions de tailles de pores variées, à une attaque sulfatique externe. Le comportement de ces échantillons a également été comparé avec celui de mortier où des bulles d'air ont été injectées. La composition des ciments, riche en C_3A , et la concentration de la solution en sulfates (30 g/L) ont été choisies pour accélérer la réaction et favoriser la précipitation d'ettringite.

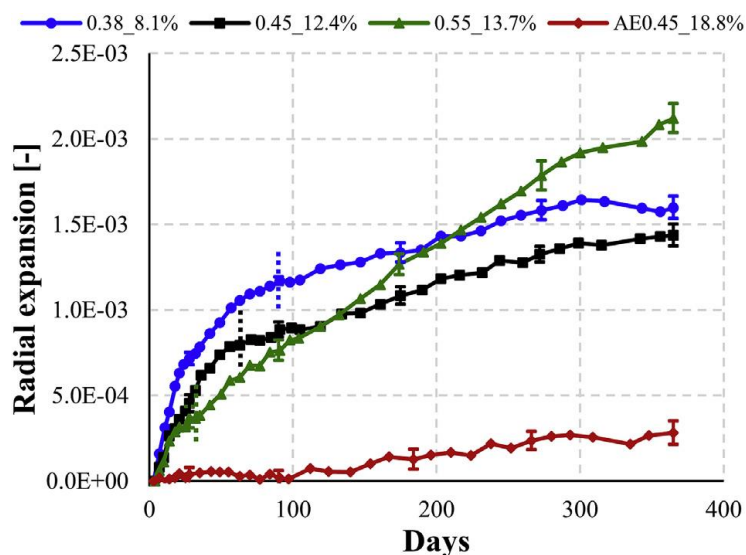


Figure 12. Expansion latérale des échantillons (Ikumi et al., 2019)

L'échantillon avec air injecté a une augmentation de rayon nettement inférieure à celle des autres échantillons et qui ne se manifeste qu'à partir de 100 jours (figure 12). Cela serait dû à la capacité des larges pores causés par les bulles d'air à accueillir l'ettringite précipitée sans subir de pression de cristallisation. Les trois autres échantillons ont une augmentation de rayon en deux étapes :

- Une augmentation rapide particulièrement notable pour les échantillons avec la plus faible porosité ; l'ettringite précipite dans les petits pores et cause de l'expansion
- Un ralentissement ; l'ettringite précipitée bouche les pores et limite la pénétration des sulfates.

Le double rôle de la porosité (absorber la précipitation de l'ettringite et limiter la pénétration des sulfates) a été évalué pour les 4 échantillons (figure 13).

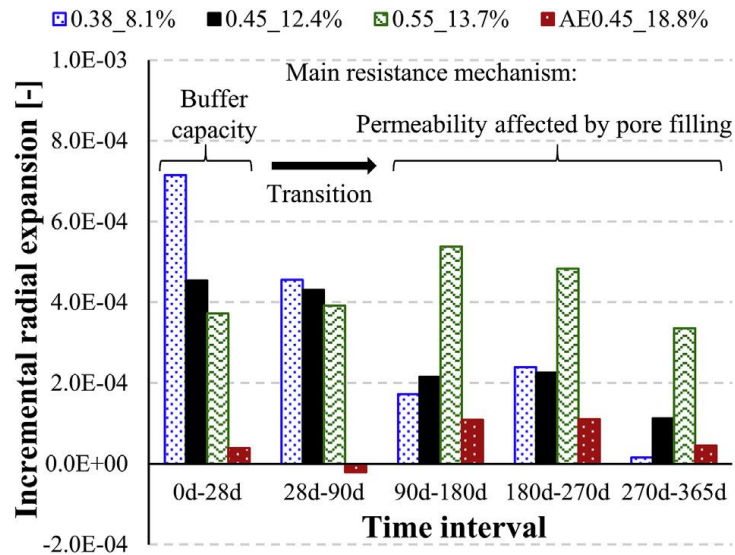


Figure 13. Expansion radiale incrémentée (Ikumi et al., 2019)

Le contrôle de la porosité est un paramètre important mais qui doit être associé à une composition contrôlée du ciment. Un ciment riche en aluminates avec une porosité fine sera particulièrement sensible aux sulfates, même si la pénétration des sulfates est ralentie dans un premier temps. Le remplissage de la porosité permettrait de limiter la pénétration des sulfates, mais les fissures induites par les pressions de cristallisation supplanteraient cet effet. Une porosité importante serait peut-être accommodante pour la précipitation de phases expansives mais rendrait le matériau vulnérable à d'autres agents agressifs.

2.2. Phases formées et altérées lors de l'attaque sulfatique externe

2.2.1. Formation de l'ettringite secondaire

Les conséquences d'une attaque sulfatique externe sont diverses. Toutes ne sont pas identifiées clairement, et leur identification dépend souvent de la manière dont est appréhendée l'attaque sulfatique. Neville (Neville, 2004) rappelle la définition d'une attaque, « action destructive par un agent physique, la corrosion, la dissolution... ». D'après lui, cette définition permet de différencier l'action des sulfates en elle-même de l'attaque sulfatique. Partant de ce principe, la progression des sulfates dans le matériau et les réactions avec les hydrates ne font pas l'attaque. Ce sont les dégâts et dommages directement imputables à ces réactions chimiques qui permettent de qualifier l'action des sulfates d'attaque. Dans la majorité des cas d'attaque sulfatique les dégâts se manifestent par la diminution ou la perte de certaines propriétés du matériau mais aussi par des fissurations, parfois jusqu'à destruction complète. L'ettringite a été identifiée comme la phase cristalline expansive principale à l'origine des dégâts observés.

Le gypse produit par la décalcification de la portlandite est consommé par réaction avec les phases C_3A pour former, comme lors de l'hydratation, de l'ettringite. Dans ce cas l'ettringite est appelée ettringite secondaire (figure 14).

Plusieurs théories ont été avancées pour expliquer le mécanisme de dégradation lié à la formation de l'ettringite.

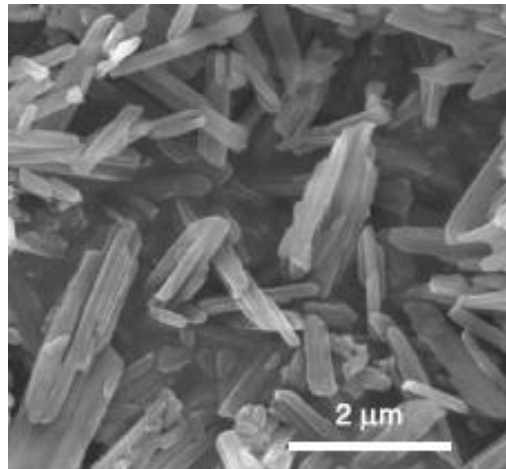


Figure 14. Micrographie MET d'ettringite secondaire (Bauer et al., 2015)

L'expansion par gonflement a été présentée par Mehta (Mehta, 1973). Elle repose sur l'idée que seule l'ettringite « colloïdale » peut développer de larges expansions. En présence de chaux, l'ettringite formée serait colloïdale. Les particules d'ettringite colloïdale sont très petites et finement dispersées dans leur environnement. En raison de leur grande surface spécifique et parce qu'elles seraient chargées négativement, ces particules pourraient attirer une grande quantité de molécules d'eau. Celles-ci s'adsorbent en surface et écarteraient les particules d'ettringite. Comme un gel, l'ettringite colloïdale formerait alors un réseau de particules gonflées par l'eau. Ce gonflement serait alors à l'origine de l'expansion. Il est à noter que la charge de surface de l'ettringite est généralement positive et ne deviendrait négative qu'à partir de certaines concentrations en sulfates dans la solution.

Il a aussi été avancé que la formation de l'ettringite pourrait être topochemique. Les réactions topochemiques ont lieu entre une phase solide et une phase liquide. Dans le cas de l'ettringite, cela signifie qu'il n'y a pas de phénomène de dissolution et de précipitation.

La théorie des pressions de cristallisation est la plus citée à l'heure actuelle (Müllauer et al., 2013 ; Yu et al., 2012 ; Bizzozero, 2014). Elle a l'avantage de permettre le lien entre les potentiels chimiques des ions et les forces mécaniques (Ping et Beaudoin, 1992). Les réactifs passent en solution avant de réagir, puis le produit précipite. Il faut donc atteindre une certaine concentration du milieu par rapport à l'ettringite. Mais la sursaturation n'est pas une condition suffisante à l'existence de pressions de cristallisation. Deux conditions sont nécessaires :

- La sursaturation de la solution interstitielle,
- Le confinement.

L'ettringite doit donc précipiter à partir d'une solution sursaturée dans des pores de dimension inférieure à 100 nm. D'après cette théorie, la quantité d'ettringite précipitée n'est pas le facteur influençant la nature des dégâts causés.

La précipitation de l'ettringite peut être « prévue » par calcul grâce à l'indice de saturation :

$$SI = \log\left(\frac{K}{K_{sp}}\right) \quad (9)$$

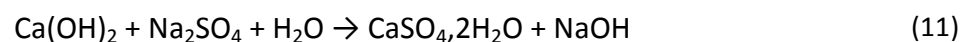
où K est le produit des activités ioniques des espèces en solution constituant l'ettringite et K_{sp} est la constante de solubilité de l'ettringite. Si SI est inférieur à 0, la solution est sous saturée par rapport à l'ettringite. Si SI est supérieur à 0, la solution est sursaturée par rapport à l'ettringite (Bizzozero, 2014). K, le produit des activités ioniques se développe comme suit :

$$K = \{Ca^{2+}\}^6 \times \{Al(OH)_4^-\}^2 \times \{SO_4^{2-}\}^3 \times \{OH^-\}^4 \times \{H_2O\}^{26} \quad (10)$$

Où les {} représentent l'activité de l'espèce en question. Cette formule permet de mettre en évidence le rôle prépondérant des ions calcium sur la précipitation de l'ettringite. L'indice de saturation le plus élevé sera obtenu pour des hautes concentrations en ions calcium et en ions sulfates, la précipitation de l'ettringite est donc limitée par la solubilité du gypse (Kunther, 2015). Mais ce n'est pas le seul facteur limitant à la formation de l'ettringite. Les aluminates ont aussi un rôle important étant donné qu'ils sont les composés caractéristiques de l'ettringite. Identifier les sources d'aluminates présentes dans le béton est primordial pour anticiper la formation d'ettringite.

2.2.2. Formation du gypse

Le gypse est initialement incorporé au ciment Portland en tant que régulateur de prise, mais il peut aussi se former lors d'une attaque sulfatique externe. Les ions sulfates réagissent, en milieu aqueux, avec la portlandite $Ca(OH)_2$ pour former le gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.



La formation du gypse dépend de la concentration en sulfates. Si celle-ci est élevée (> 8000 ppm en SO_4^{2-}), le gypse est le produit principal de l'attaque sulfatique (Santhaman, 2001). Lorsqu'il est détecté dans des matériaux, le gypse précipite près de la surface, donc au plus près de la zone de contact avec la source des sulfates où la concentration en sulfates est la plus élevée. Mais le gypse peut aussi précipiter plus en profondeur (figure 15) près de la source de calcium, c'est-à-dire là où la portlandite est lixiviée (Planel, 2006).

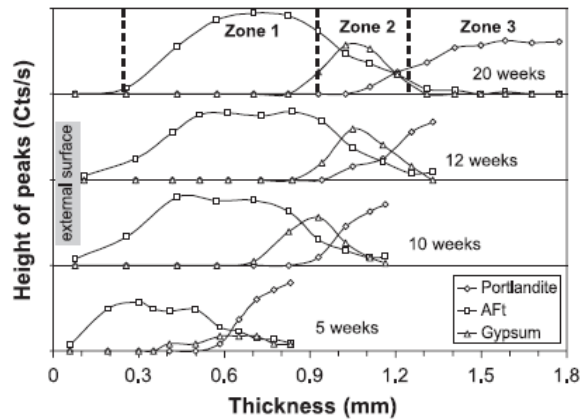


Figure 15. Distribution des phases minérales dans des pâtes de ciment après immersion dans une solution de sulfate de sodium (Planel, 2006)

Pour que les ions sulfates en solution réagissent avec les ions calcium, ces derniers doivent aussi être en solution. La Portlandite et les C-S-H sont les sources principales de calcium. La lixiviation de ces deux composés est un prérequis à la formation du gypse.

Les conséquences de la précipitation du gypse ne sont pas clairement définies dans la littérature. L'ettringite est considérée comme étant la source principale de dégâts par expansion causés par l'attaque sulfatique externe. Mais il semblerait que le gypse soit aussi impliqué dans la dégradation du matériau, sans que le mécanisme de dégradation ne soit complètement connu (Neville, 2004). Etant donné que l'ettringite cause de l'expansion, la question est de savoir si tel est le cas aussi pour le gypse ?

Le mécanisme de formation du gypse lors de l'attaque sulfatique est toujours discuté. Hansen (Hansen, 1963, 1966) affirme que le gypse qui se formerait par des mécanismes de dissolution et précipitation ne pourrait pas causer d'expansion. Le gypse ne pourrait pas occuper un volume plus grand que celui de la cavité dans laquelle il croit où il faut aussi ajouter le volume laissé vacant par la portlandite ayant réagi avec les sulfates. Une expansion liée au gypse ne serait possible que par une réaction topochimique entre les sulfates et la portlandite.

De son côté, Mather (Mather, 1996) souscrit à cette hypothèse. Il considère que le gypse formé lors de l'attaque sulfatique externe résulte de réactions de dissolution et précipitation, et par conséquent, il ne pourrait pas induire d'expansion.

D'autres études ont mis en évidence une expansion du matériau lors de l'attaque sulfatique alliée à la présence de gypse. Malgré tout la présence d'ettringite est aussi notable. Nielsen (Nielsen, 1966) a observé par microscopie de fines sections de pâtes de ciment ayant séjournées 2 mois dans des solutions de sulfate à 0,07 mol/L. Le gypse était le produit précipité principal, Nielsen considère que les quantités d'ettringite étaient trop faibles pour être la cause des fissures observées. De plus les cristaux d'ettringite se seraient développés dans les fissures après leur apparition. Wang (Wang, 1994) arrive à la même conclusion, après des observations par DRX de pâtes de ciment Portland immergées dans des solutions de sulfate de sodium à 5 %.

Les quantités d'ettringite formée seraient trop faibles par rapport à celle du gypse, pour être responsables des dégâts.

Depuis que les différentes études présentées précédemment ont été menées, la théorie des pressions de cristallisation comme mécanisme de formation de l'ettringite est considérée comme l'hypothèse la plus probable. Dans ce cas, les dégâts observés ne sont pas clairement corrélés à la quantité d'ettringite formée, de ce fait, on ne peut tirer de conclusions quant à la nature expansive du gypse en présence de faibles quantités d'ettringite.

Mais la théorie des pressions de cristallisation peut aussi appuyer l'hypothèse d'une expansion destructrice du gypse. D'après Ping et Beaudoin (Ping et Beaudoin, 1992), en théorie tous les solides peuvent générer des pressions de cristallisation à partir du moment où les deux conditions que sont la sursaturation de la solution et le confinement sont présentes.

La connaissance partielle des mécanismes de formation du gypse mais aussi des mécanismes de formation et d'expansion de l'ettringite ne permet pas de pouvoir affirmer avec certitude que la formation du gypse est expansive et destructrice.

2.2.3. Formation de la thaumasite

La thaumasite, de formule $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3), 12\text{H}_2\text{O}$, est un produit de la réaction entre les ions sulfates, carbonates et les C-S-H en milieu aqueux à des températures basses (entre 0 et 5 °C). Lorsque des sources de silicates et de carbonates sont présentes, la thaumasite peut se former jusqu'à épuisement des ressources. Du fait de cette condition particulière, on rencontre peu souvent la thaumasite lors d'essais menés à température ambiante.

La thaumasite a une structure cristalline identique à celle de l'ettringite avec les silicates et les carbonates occupant les positions, respectivement, des aluminates et des sulfates dans l'ettringite (MacPhee et Diamond, 2003).

Le mécanisme de formation de la thaumasite n'a pas échappé lui aussi à de nombreuses spéculations. Bensted (Bensted, 2003) a avancé l'idée de deux voies de synthèses pour la thaumasite. Selon la théorie de la « direct route », la thaumasite se forme à partir des C-S-H selon une réaction à la cinétique très lente (plusieurs mois). La seconde voie est la « woodfordite route », la thaumasite est formée par une réaction entre ettringite, silicates et carbonates en présence d'une grande quantité d'eau. La réaction est lente au départ puis son taux de conversion augmente dès le moment où l'ettringite commence à se former. La thaumasite forme dans ce cas une solution solide discontinue avec l'ettringite du nom de « woodfordite ».

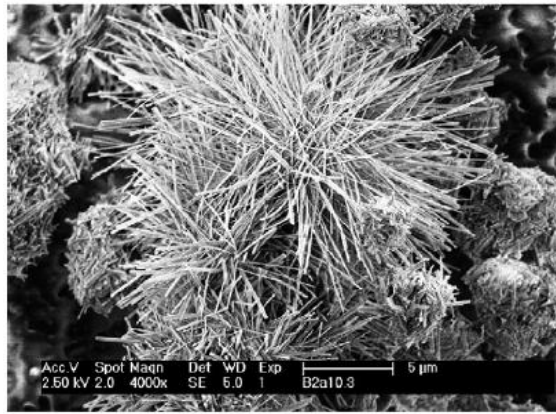


Figure 16. Image MEB d'un crystal de thaumasite (Kohler et al., 2006)

La même année, Crammond (Crammond, 2003) a formulé deux hypothèses différentes : la thaumasite se formerait soit par un remplacement topo-chimique de certains ions à partir de l'ettringite ou, une fois tous les aluminates consommés pour former l'ettringite, par précipitation en solution après réactions des ions carbonates et silicates avec les sulfates encore présents.

Etant donné que la précipitation de la thaumasite (figure 16) a lieu dans des conditions particulières, les dégâts qu'elle peut causer lors d'une attaque sulfatique externe ont moins fait l'objet d'essais en laboratoire.

Ramezani pour et Hooton (Ramezani pour et Hooton, 2013) ont étudié le comportement d'éprouvettes de mortier de ciment et de ciment associé à des fillers calcaires en présence d'une solution de sulfate de sodium à 50 g/L à 5 °C. L'essai de résistance aux sulfates utilisé a été inspiré de celui recommandé par l'ASTM C 1012. Les éprouvettes sans fillers calcaires ont toutes échoué à l'essai de résistance. La précipitation de la thaumasite a entraîné la destruction des éprouvettes. La précipitation du gypse et de l'ettringite précède celle de la thaumasite. En l'occurrence, la formation de fissures préalablement à la précipitation de la thaumasite semble être un pré requis.

La quantité de thaumasite formée augmente avec la quantité de fillers calcaire dans la formulation (Hartshon et al., 1999).

2.3. Paramètres influençant l'attaque sulfatique externe

Dans ce chapitre, nous allons exposer les paramètres majeurs, au niveau de la solution de sulfates et du matériau, ayant un impact significatif sur le mécanisme et les conséquences de l'attaque sulfatique externe.

2.3.1. La solution de sulfates

Concentration de la solution de sulfates : La concentration en sulfates dans les milieux naturels, notamment l'eau de mer est de 3,5 g/L. La norme NF EN 206-1 définit des classes d'exposition (Tableau 2) en fonction de la concentration du milieu en sulfates. A partir de ces sous-classes, des préconisations sont fixées quant au type de ciment à utiliser.

Tableau 2 Sous-classes d'exposition selon la concentration en sulfate du milieu (NF EN 206-1)

Sous-classes d'exposition (NF EN 206-1)		
XA1	[SO ₄ ²⁻] mg/l	200-600
XA2	[SO ₄ ²⁻] mg/l	600-3000
XA3	[SO ₄ ²⁻] mg/l	3000-6000

Lorsque la concentration en sulfate atteint une certaine valeur (> 8000 ppm), le produit principal de l'attaque sulfatique est le gypse.

D'après la théorie des pressions de cristallisation, la concentration en ions sulfate dans le milieu réactionnel, c'est-à-dire la solution interstitielle dans laquelle va précipiter l'ettringite, a un rôle prépondérant pour atteindre la sursaturation. Barbarulo (Barbarulo, 2007) a étudié la quantité de sulfates absorbés par les C-S-H (milieu dans lequel circule la solution interstitielle) et a démontré qu'elle augmentait quand la concentration en sulfate augmente dans le milieu réactionnel. En reprenant ce constat, Yu et al. (Yu et al., 2013) ont affirmé que dans un premier temps les sulfates réagissent avec les phases solides (principalement les monosulfoaluminates), ce qui, par effet tampon, empêche la concentration en sulfates d'augmenter. Mais une fois que tous les aluminates disponibles ont réagi, la concentration en sulfates dans la solution interstitielle augmente. La solution interstitielle, dans les nanopores de C-S-H, est alors saturée par rapport à l'ettringite. Les conditions pour que les pressions de cristallisation aient lieu sont réunies. Ainsi, d'après cette étude, des prismes de mortiers plongés dans des solutions de concentration croissante ont une expansion similaire jusqu'à 80 jours, puis l'expansion des mortiers plongés dans la solution de concentration la plus élevée (30 g/L) augmente significativement par rapport aux autres (figure 17).

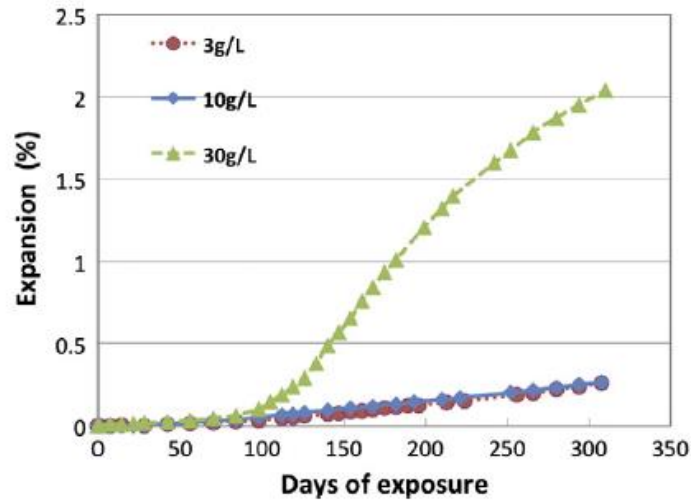


Figure 17. Expansion des mortiers plongés dans des solutions de sulfates de sodium de concentrations différentes en fonction du temps d'exposition (Yu et al., 2013)

L'augmentation de la concentration entraîne une expansion plus rapide et plus importante qu'à des concentrations faibles. Cependant, les profils de pénétration des sulfates (dans les phases solides) à 120 jours, c'est-à-dire au moment où l'expansion commence, sont identiques quelle que soit la concentration (figure 18).

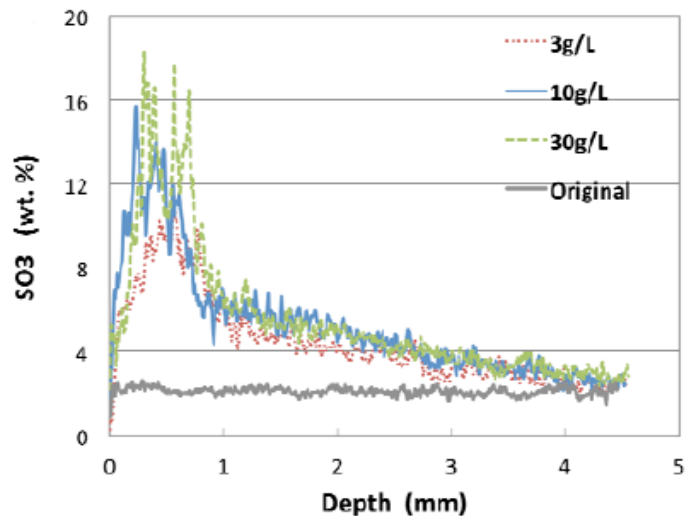


Figure 18. Profils de pénétration des sulfates par cartographies après 120 jours d'exposition aux sulfates (Yu et al., 2013)

Cation associé : Le cation associé aux sulfates a une influence sur les produits de l'attaque sulfatique. Le cation dont l'influence a été le plus étudiée est Na^+ . Il est à noter que les réactions ayant lieu entre les sulfates et les phases hydratées lors d'une attaque sulfatique sont décrites presque exclusivement selon l'angle d'une attaque au sulfate de sodium. Ces réactions et les mécanismes d'attaque qui en découlent sont les références et les réactions propres aux autres sulfates sont considérées bien souvent comme des cas particuliers.

L'attaque au sulfate de magnésium peut être considérée comme la plus délétère. Le sulfate de magnésium attaque la portlandite pour former du gypse et de la brucite $Mg(OH)_2$.



La brucite a une solubilité faible et les solutions saturées en brucite ont un pH d'environ 10,5, soit un pH acide pour le béton. Le sulfate de magnésium, contrairement au sulfate de sodium, s'attaque donc aux C-S-H qui sont dissouts par l'environnement agressif que forme le dihydroxyde de magnésium. La dégradation des C-S-H libère de la chaux qui va réagir avec le sulfate de magnésium pour former de la brucite et du gypse. Le sulfate de magnésium réagit aussi avec les hydrates de silicates issus des C-S-H et forme des M-S-H (silicates de magnésium hydratés) qui n'ont pas de propriétés cohésives. La destruction des C-S-H entraîne une diminution de la résistance mécanique du béton. L'attaque par le sulfate de magnésium se caractérise au niveau du matériau par un effritement et un amollissement plutôt que par l'expansion et la fissuration (Rasheeduzzafar, 1994).

L'autre type de sulfate présent en quantité significative dans les sols est le sulfate de calcium. Dans ce cas, le sulfate de calcium réagit avec les C_3A pour former de l'ettringite. Il peut réagir aussi avec les hydroxydes de sodium et de potassium présents pour former de la portlandite et du sulfate de sodium ou de potassium. Les sulfates de calcium sont les sulfates les plus présents en Grande Bretagne (Neville, 2004).

Influence du pH : Lors d'une expérience d'attaque sulfatique en laboratoire sans contrôle de pH, le pH de la solution d'attaque est affecté par les réactions en jeu. Il augmente rapidement jusqu'à atteindre une valeur de 12 ou plus. Cao et al. (Cao et al., 1997) ont, dans la même expérience, plongé des cubes de mortiers dans des solutions de sulfates de sodium à 5 % avec un pH contrôlé et maintenu à 12, 7 et 3. L'expansion observée diminue lorsqu'on passe d'un pH 12 à un pH 7. Mais elle augmente lorsque le pH diminue encore de 7 à 3 (figure 19).

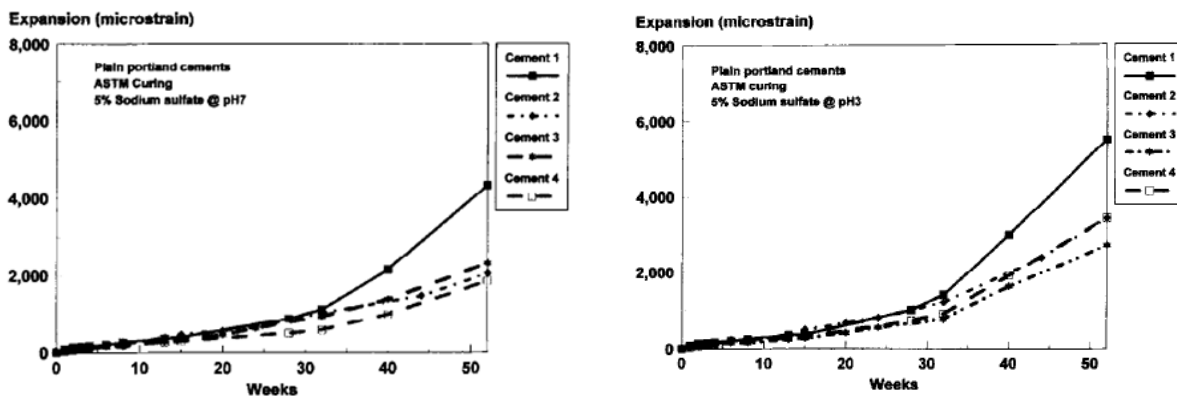


Figure 19. Expansion de cubes de mortier de ciment Portland dans une solution de sulfate de sodium à pH 7 (gauche) et 3 (droite) (Cao et al., 1997)

L'étude permet de préciser aussi que les différences de comportement entre les formulations étudiées sont moindres à pH 3.

2.3.2. Composition du matériau

L'influence de la composition du matériau cimentaire sur le mécanisme d'attaque sulfatique externe est présentée dans cette partie. On distingue trois parties le clinker, les additions et les granulats.

Teneur en C₃S, C₂S et C₃A : Si l'ettringite est considérée comme le vecteur principal de dégâts lors de l'attaque sulfatique, la teneur du ciment en C₃A (source principale d'aluminate pour la formation d'ettringite secondaire) est donc le facteur principal rendant un béton vulnérable à l'attaque sulfatique. Selon cette assertion, de nombreuses normes se basent sur la teneur en C₃A d'un ciment pour qualifier sa résistance aux sulfates. Aux Etats-Unis, depuis les années 40, les ciments Portland de type V, dits « sulfate resisting » ont un taux de C₃A inférieur à 8 %, limité par la norme ASTM C 150. En Europe, l'équivalent est appelé ciment PM-ES.

En France, la norme NF EN 197-1 définit plusieurs types de ciments CEM I résistants aux sulfates selon la teneur initiale en C₃A de leur clinker.

SR0 : % C₃A = 0

SR3 : % C₃A < 3%

SR5 : % C₃A < 5%

La formule de Sadran (RILEM, 1970) est utilisée pour le calcul d'une teneur limite en C₃A et C₃S.

$$\% C_3A + 0,27 \times \% C_3S \leq 23,5 \quad (13)$$

Il est très difficile encore aujourd'hui de trouver les origines de cette formule, que ce soient des essais ou des calculs ayant permis de l'obtenir. Malgré tout, son utilisation est assez commune chez les cimentiers Français.

Additions minérales : Les additions sont multiples et leur emploi dépend des caractéristiques et de l'utilisation finale du matériau.

Matériaux pouzzolaniques : L'ajout de matériaux pouzzolaniques, tels que les fumées de silice et les cendres volantes, permet d'augmenter la quantité de C-S-H formés pendant la phase d'hydratation et donc de densifier la pâte de ciment. Cette diminution de diffusivité est un atout car elle permet de ralentir la progression des sulfates.

Dans des travaux d'Aye et Oguchi (Aye et Oguchi, 2011), il a été mis en évidence la différence de performance de mortiers de ciment avec additions pouzzolaniques face à une attaque sulfatique par le sulfate de sodium et par le sulfate de magnésium. Les pouzzolanes permettent d'augmenter la résistance à l'attaque par le sulfate de sodium. Par contre, ils aggravent les

conséquences d'une attaque au sulfate de magnésium. Le sulfate de magnésium attaque les C-S-H qui sont présents en quantité plus importante dans un ciment avec pouzzolanes.

Fillers calcaires : La présence de fillers calcaire a un impact sur la porosité du béton. L'ajout de 5 % de fillers calcaire permet de réduire la porosité, par rapport à un ciment Portland ordinaire (Schmidt et al., 2009). Mais une quantité plus importante (25 %) augmente la porosité et par conséquent la pénétration des sulfates. La présence de thaumasite (figure 20) est notable dans les ciments avec fillers calcaire exposés aux sulfates (Irassar et al., 2003). Elle se forme à partir de l'ettringite.

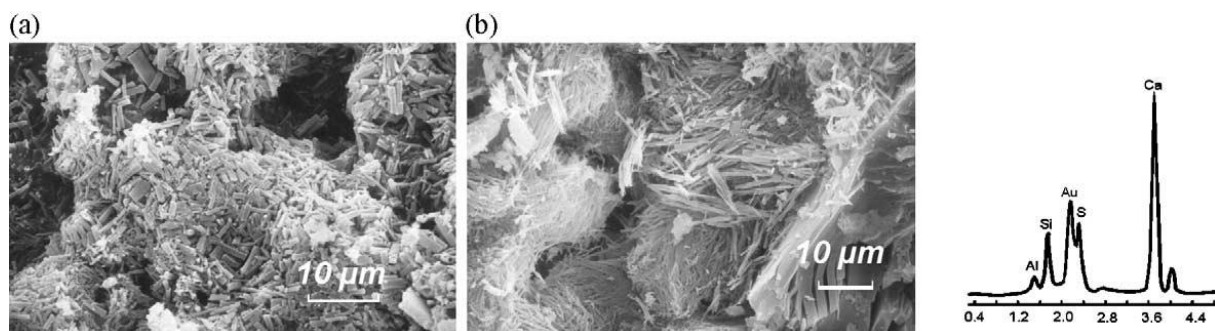


Figure 20. Observations MEB de thaumasite dans des échantillons contenant des fillers calcaires ayant passé 2 ans dans une solution de sulfates de sodium (Irassar et al., 2003)

Laitiers de haut fourneau : Les laitiers de haut fourneau sont des verres calciques riches en silice et alumine. Leur hydratation produit moins de Portlandite et plus de C-S-H qu'un ciment de Portland pur. Leemann et Loser (Leemann et Loser, 2012) ont fait subir des cycles de séchage et immersion dans une solution de sulfate de sodium 5 % à des cubes de bétons de différentes formulations. Ils ont comparé le comportement d'un ciment Portland ordinaire et d'un ciment avec des laitiers (66-80 %) à deux rapports e/c différents, 0,45 et 0,6. Après les cycles de séchage et immersion, les cubes ont été immergés 8 semaines dans la solution de sulfate à 5 %. Les mesures d'expansion ont montré que les ciments avec laitiers montrent plus d'expansion pendant les cycles de séchage et immersion que le ciment de Portland ordinaire. L'inverse est observé pendant l'immersion. Les phases minéralogiques formées pendant l'attaque sont identiques dans les deux types de ciment. Mais les C-S-H présents en quantité plus importante dans les ciments avec laitiers peuvent adsorber plus de sulfate, qui sont alors moins disponibles pour former l'ettringite expansive.

Granulats : Les granulats présents dans les bétons ne sont pas souvent pris en compte, et les considérer comme inertes chimiquement est un biais souvent observé. La plupart des études se limitent à ne considérer que la formulation du liant. Cependant l'influence de la nature des granulats sur le mécanisme de l'attaque sulfatique externe a pu être observée. En effet, Girardi et Di Maggio (Girardi et Di Maggio, 2011) ont étudié le comportement de différentes formulations de béton face à une solution de sulfates mixte (sulfates de sodium, magnésium et

ammonium, ainsi que d'autres composés tels du glucose et du chlorure de sodium dont l'utilité n'est pas explicitée). La moitié des échantillons a été fabriquée à partir de dolomite (minéral riche en carbonate de calcium et de magnésium), l'autre moitié à partir de graviers et sable naturels riches en silicates. Le temps d'exposition était près de 4 ans avec une pesée régulière des échantillons tous les mois. Les résultats montrent que les échantillons avec granulats de dolomite ont une perte de masse plus importante que ceux avec granulats naturels (figure 21). Les granulats naturels étant plus riches en carbonate de calcium que les dolomites, il semblerait alors qu'ils servent de source d'ions calcium lors de l'attaque sulfatique et donc « diminueraient » la décalcification de la portlandite et des C-S-H, habituelles sources d'ions calcium dans le ciment.

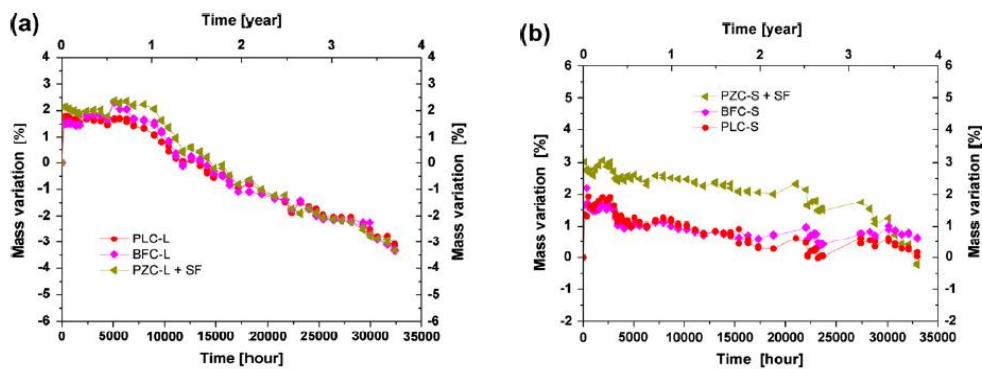


Figure 21. Variation de masse des différentes formulations de béton plongées dans une solution de sulfates mixte (a) avec des granulats dolomitiques et (b) des granulats naturels (Girardi et Di Maggio, 2011)

Les mesures d'élongation apportent des résultats différents. En effet, on remarque une expansion moindre des échantillons avec des granulats de dolomite (figure 22).

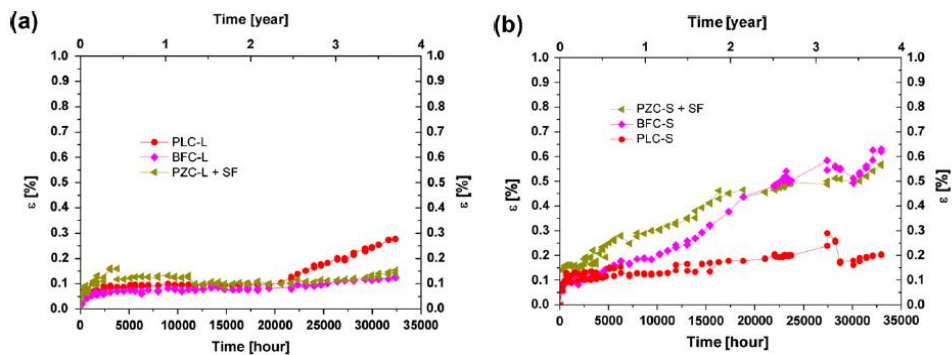


Figure 22. Elongation des différentes formulations de ciments plongées dans une solution de sulfate mixte (a) avec des granulats dolomitiques et (b) des granulats naturels (Girardi et Di Maggio, 2011)

Les auteurs avancent l'idée que les granulats servent de source de calcium en plus des C-S-H et de la portlandite d'où une plus grande production d'ettringite.

Selon le critère choisi pour évaluer la résistance à l'attaque sulfatique externe, le classement des formulations est alors différent.

Outre la nature chimique des granulats, leur taille a aussi un impact sur le comportement face à l'ASE (Massaad et al., 2017). L'auteur a testé des échantillons dont les compositions se distinguent par la taille des granulats et la formulation.

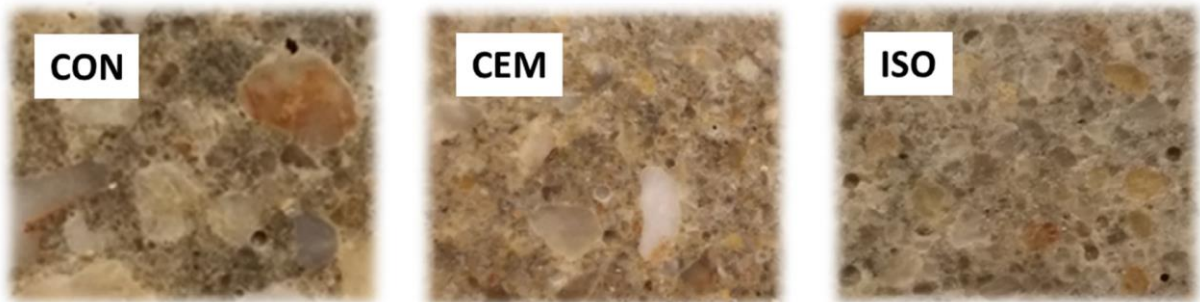


Figure 23. Coupes des échantillons étudiés (Massaad et al., 2017)

On distingue sur la figure 23, les échantillons CON qui ont une taille maximale de granulats de 12 mm. Dans les échantillons CEM, les gros granulats (4/8 et 8/12 mm) ont été remplacés par des granulats plus petits (0/4 mm). Le rapport entre le volume de pâte et la surface des granulats des deux matériaux a été gardé. Les échantillons ISO ont été fabriqués avec du sable normalisé.

Les échantillons ont été placés dans une solution de sulfate de sodium à 3 g/L. Le suivi de dégradation a été assuré par des mesures de masse et de longueur pendant 200 jours (Figure 24).

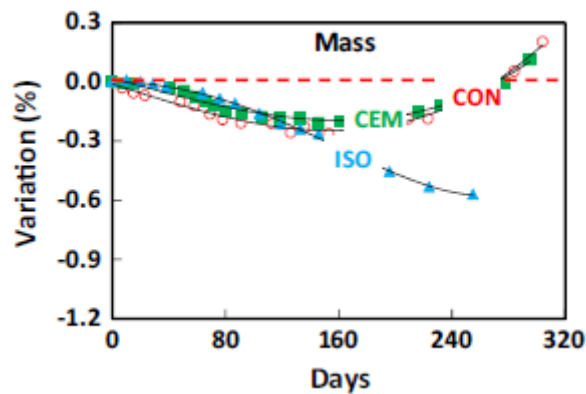


Figure 24. Variations de masse des échantillons (Massaad et al., 2017)

Les échantillons CON et CEM ont une masse qui décroît dans un premier temps, les échantillons subissent la lixiviation. Après l'apparition de fissures, la masse des échantillons (saturés, surface sèche) augmente. Les échantillons ISO ont des variations plus faibles que les échantillons CON et CEM. Ils subissent avant tout une perte de matière favorisée par les grains fins de sable. La diminution de rayon et de volume qui en résulte (figure 25) permet un relâchement des contraintes générées par les pressions de cristallisation. Le contraire a lieu pour les échantillons CEM et CON.

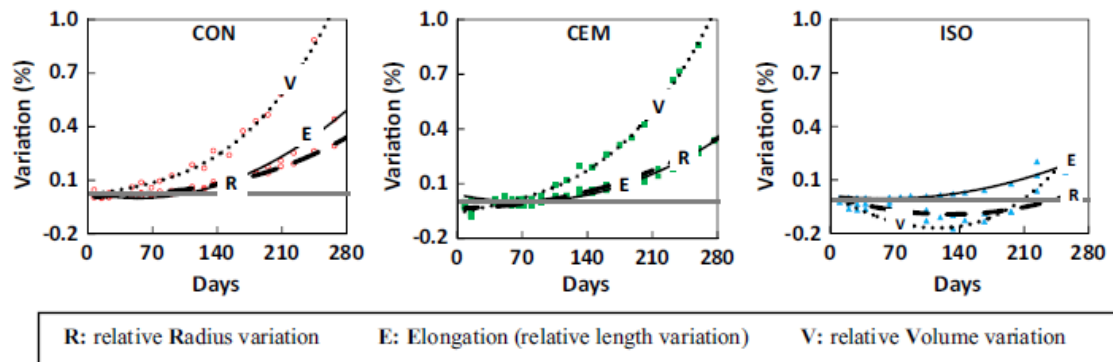


Figure 25. Variations de longueurs latérale et longitudinale et de volume des échantillons (Massaad et al., 2017)

La structure des granulats des échantillons a aussi une influence sur les produits formés lors de l'attaque sulfatique externe. La taille des granulats influence la diffusion des sulfates conduisant à la formation de phases minéralogiques différentes. Dans les échantillons CEM et ISO, avec les granulats les plus petits, le gypse s'est formé en priorité. Dans les échantillons CON, il y avait une prévalence de l'ettringite.

3. Essais de caractérisation de l'attaque sulfatique externe

3.1. Définition d'un essai

Le but des essais visant à étudier les attaques sulfatiques externes est de pouvoir comprendre les mécanismes de l'attaque. Ils visent aussi à définir les formulations et les matériaux qui résistent le mieux à une attaque sulfatique.

La mise en place d'un essai est animée par deux axes :

- 1- il doit être représentatif des conditions réelles d'une attaque sulfatique en milieu naturel.
- 2- Il doit avoir un temps de réponse permettant d'obtenir les résultats rapidement. Les indicateurs de suivi doivent rendre compte de façon pertinente des conséquences de l'attaque sulfatique.

La question des paramètres de l'essai et du matériau étudié est primordiale, car nous avons vu que de nombreuses influences, extérieures comme propres au béton, viennent perturber le mécanisme d'attaque ainsi que la réaction du matériau vis-à-vis de celui-ci. Malgré tout il est difficile de centrer les essais sur plusieurs paramètres à la fois car il se peut que ceux-ci se recoupent. De plus aucun paramètre n'est unanimement reconnu comme plus influent et primordial que les autres. Mais la question de l'influence des paramètres pose problème lorsque les tests servent à qualifier les bétons. Il n'est pas alors question de faire varier les paramètres mais de les fixer afin d'avoir des conditions optimales permettant d'atteindre une réponse claire le plus rapidement possible.

Le principe de base de la plupart des essais est l'immersion des matériaux dans une solution de sulfate, les différences entre les essais reposent sur le choix des paramètres (pH, concentration, température, etc.), du matériau testé et des indicateurs. Ces points sont orientés par les informations disponibles sur les attaques sulfatiques externes et par la problématique à laquelle l'essai doit répondre. Ainsi l'indicateur le plus utilisé est la mesure de l'expansion longitudinale du matériau due probablement à la précipitation de nouveaux composés.

De nombreux essais sont déjà disponibles, on peut grossièrement les classer en deux catégories :

- Les essais visant à qualifier et discriminer des matériaux (Binici et al., 2006 ; Thomas et al., 1999)
- Les essais visant à affiner la compréhension du mécanisme de l'attaque sulfatique

Notre problématique est de savoir quel essai serait le plus juste pour comprendre les mécanismes impliqués dans l'attaque sulfatique externe. Ceci nous conduit dans cette thèse à ne pas se limiter à la seconde catégorie des essais.

Les essais d'attaques sulfatiques peuvent être réalisés sur différents matériaux : les pâtes de ciment ou de liant, les mortiers ou les bétons. Les pâtes permettent de réaliser plus facilement des essais de caractérisation par MEB et par DRX. Dans le cas des mortiers ou bétons, la présence des granulats rend ce type d'analyse impossible ou non significative.

Un essai de vieillissement par attaque sulfatique externe voulu représentatif devrait utiliser des éprouvettes de béton. La taille des éprouvettes est dépendante de la taille des granulats dans le béton. Ainsi il n'est pas possible de travailler sur des éprouvettes de béton dont la largeur serait de quelques centimètres. La cinétique de l'attaque sulfatique externe dépend de la diffusion des sulfates dans l'échantillon. Plus l'échantillon est massif, plus l'étape de diffusion est longue. Les éprouvettes de mortiers sont une alternative souvent choisie pour diminuer la durée des essais.

3.2. Revue des essais

Dans la plupart des essais, les échantillons sélectionnés sont mis en contact avec les sulfates en étant directement plongés dans une solution de sel de sulfate. Les conditions expérimentales ont un impact direct sur les mécanismes de l'attaque. Pour nous permettre de comprendre le mécanisme d'une attaque sulfatique externe, ces conditions expérimentales doivent être représentatives des conditions du terrain.

En premier lieu, le choix des sels de sulfates est déterminant, étant donné que le mécanisme d'attaque est différent selon le sel choisi. L'indicateur principal utilisé lors des essais étant l'élongation, les solutions de sulfate de sodium sont la plupart du temps privilégiées. Il est intéressant de ne pas se limiter aux sulfates de sodium si l'on veut appréhender les mécanismes

divers des attaques sulfatiques externes. Le choix d'essais avec sulfate de magnésium, par exemple, peut être motivé par le fait que cette attaque est considérée comme la plus violente (Makhloufi 2016). Plus rares encore sont les tests utilisant des mélanges de sels (Girardi, 2011). Utiliser une solution comportant plusieurs sels de sulfate (ammonium, sodium, magnésium, etc.) est intéressant pour caractériser le comportement des échantillons et leur résistance à l'attaque sulfatique. Mais dans le but de comprendre le mécanisme, il paraît plus évident de maîtriser les mécanismes propres à chaque sel puis d'envisager un mécanisme impliquant plusieurs sels. Notamment pour savoir si un mécanisme se détache par rapport aux autres, ou s'il y a un effet d'émulation.

Lorsque le pH de la solution d'attaque n'est pas contrôlé celui-ci augmente rapidement jusqu'à 12 ou 13 du fait des réactions ayant lieu dans l'échantillon (Cao, 1997). La lixiviation de la portlandite, par exemple, libère des ions hydroxyde en solution. Dans un milieu naturel, et donc ouvert, les quantités de solution sont très importantes, les éléments sont dilués et le pH est constant autour de 7. Lors d'essai d'attaque sulfatique, le pH peut être maintenu constant par des ajouts successifs d'acide (acide nitrique ou acide sulfurique) (Planel, 2006). Maintenir le pH constant permet aussi de raccourcir le temps de réponse des échantillons (El Hachem, 2010).

Une réponse caractéristique est observée dans la plupart des essais. On observe une perte de masse des échantillons et un temps de latence dans leur expansion. Ces deux phénomènes seraient à relier à la lixiviation de la portlandite.

Sous l'action d'une solution acide (du point de vue du matériau cimentaire), une partie des composants de la pâte de ciment est dissoute et libère en solution divers ions. Le milieu constitué par la pâte de ciment et la solution interstitielle est basique avec un pH de 13 environ. Lors des essais, les échantillons sont plongés dans une solution d'un pH initial de 7. Sans contrôle du pH, la lixiviation de la portlandite libère en solution des ions hydroxyde et le pH de la solution d'attaque remonte rapidement vers 12-13. La lixiviation est alors limitée aux premiers temps de l'attaque sulfatique. Mais si le pH est contrôlé et ajusté à 7 par des ajouts de diverses solutions acides (figure 26), la lixiviation peut se poursuivre jusqu'à dissolution totale de la portlandite et les C-S-H se retrouvent aussi lixiviés. Cette stimulation de la dissolution de la portlandite représente une limite à la représentativité. La portlandite est la source principale d'ions calcium pour la précipitation du gypse et de l'ettringite. La dissolution de la portlandite et des C-S-H amène aussi des modifications dans la structure poreuse de la pâte de ciment et modifie donc le déplacement des ions extérieurs dans le matériau.

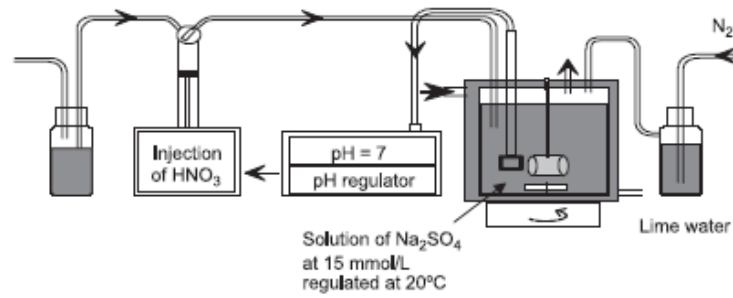


Figure 26. Exemple de montage avec régulation de pH par titration à l'acide (Planel, 2006)

La concentration dans les environnements riches en sulfates est de l'ordre de 2-3 g/L. Lors d'un essai représentatif, il est commun de privilégier une concentration proche de 3 g/L.

Il est notable qu'une concentration 10 fois plus importante permet de diminuer le temps de latence observés lors des mesures d'élongation des échantillons sans dénaturer le profil cinétique de réponse (figure 27). Mais la concentration en sulfates a une influence sur les produits formés préférentiellement (Figure 7), notamment le gypse, qui ne serait pas observé dans les mêmes proportions in situ.

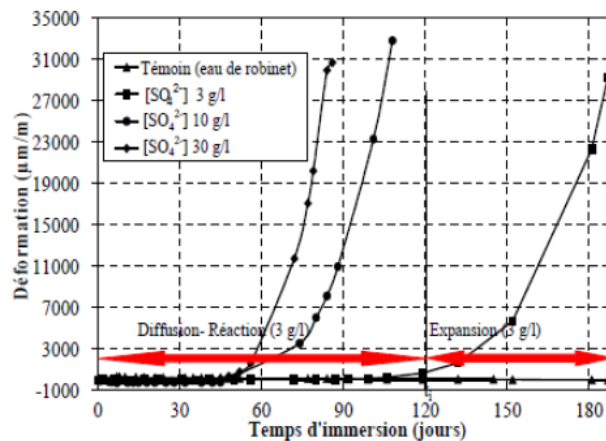


Figure 27. Déformation d'échantillons de mortier plongés dans des solutions de différentes concentrations en sulfates (El Hachem 2009)

L'influence de la température sur le mécanisme d'attaque a été démontrée. Ainsi à des températures proches de 0 °C, la formation de thaumasite peut être observée, alors qu'elle est généralement absente lors d'une attaque sulfatique ayant lieu à 20 °C. Il est difficile de déterminer une température qui puisse être qualifiée de représentative, c'est une notion qui a ses limites. La température ambiante (20-25 °C) est privilégiée dans beaucoup d'essais, par facilité et parce qu'elle est « représentative ». Cependant, une température inférieure à 10 °C permet d'accélérer le taux d'expansion de barres de mortiers (Hossack, 2015).

Il existe différentes façons d'accélérer un essai de résistance aux sulfates. Les conditions peuvent être choisies afin d'obtenir un temps de réponse le plus court possible. Leeman et

Losser (Leeman et Loser, 2012) ont proposé une version révisée d'un essai suisse normalisé accéléré (SN505262 / 1). Des échantillons de béton sont séchés à 50 °C pendant 12 heures, puis placés dans une solution de sulfate à 5 % pendant 48 heures. Ces deux étapes sont répétées 4 fois. Les échantillons sont ensuite immergés dans une solution de sulfate de sodium à 5 % pendant 8 semaines. Cette dernière étape est absente de la norme suisse. L'expansion commence à partir des cycles de séchage-immersion (figure 28).

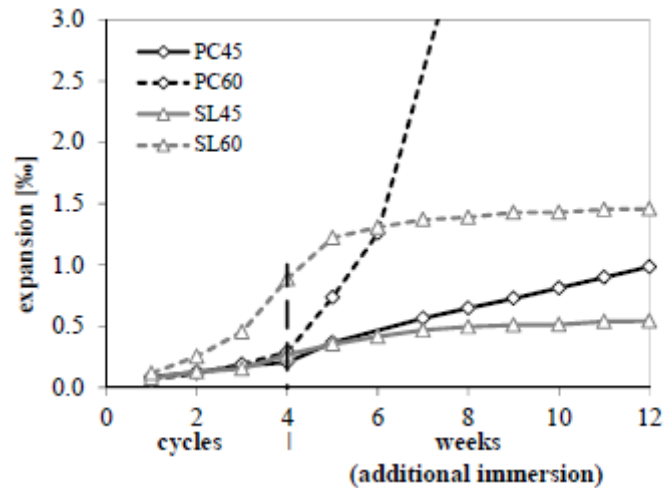


Figure 28. Expansion des échantillons de béton (Leeman et Loser, 2012)

De leur côté, Maltais et al. (Maltais et al., 2004) ont travaillé avec des disques de pâte de ciment de 15 à 20 mm d'épaisseur. Les échantillons saturés avec une solution de NaOH à 300 mmol/L pendant 24 heures sont plongés dans des solutions de sulfate de sodium pendant 3 mois (figure 29). Deux concentrations ont été choisies, 10 et 50 mmol/L avec un renouvellement de la solution chaque semaine afin de maintenir des conditions constantes et un pH inférieur à 10,5. Une partie des échantillons était partiellement immergée et l'autre était dans des conditions non saturées.

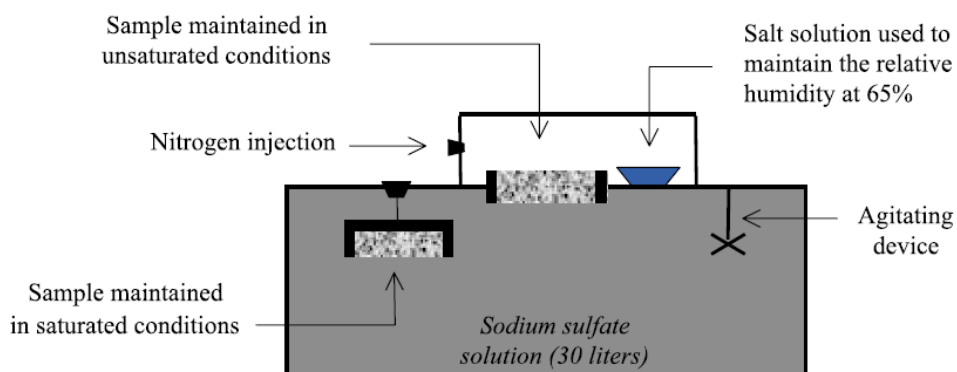


Figure 29. Schéma du dispositif de dégradation (Maltais et al., 2004)

Après l'essai, des observations par MEB ont été effectuées et couplées à une simulation numérique. Tous les échantillons présentaient une lixiviation importante de la portlandite et une décalcification des C-S-H, associée à la présence de gypse et d'ettringite.

Un autre montage comprenant des échantillons partiellement immergés a été conçu par Gruyaert et al. (Gruyaert et al., 2012) (figure 30). Les cylindres de béton ont été placés sur un dispositif rotatif au-dessus de solutions de sulfate de sodium ou de magnésium à des concentrations de 30 g/L ou 3 g/L. La partie externe du cylindre était immergée alternativement et le centre du cylindre n'entraînait jamais en contact avec la solution. Le but de cet essai était de déterminer l'influence des laitiers de haut fourneau sur la résistance à l'attaque sulfatique externe. La surface des échantillons était brossée automatiquement pour éliminer toute partie dégradée, après un cycle de 14 jours. Les variations de rayon ont été mesurées au laser avant et après chaque brossage. L'essai a duré 40 semaines.



Figure 30. Dispositif pour les essais de dégradation (Gruyaert et al., 2012)

Les variations de diamètre des cylindres ont été calculées. La partie centrale des cylindres jamais entrée en contact avec la solution de sulfates était la partie la plus dégradée à cause de la carbonatation. Bien que cet essai permette des cycles de séchage-immersion des échantillons de béton, le dispositif en lui-même est très spécifique et ne peut pas être mis en place facilement.

La diffusion des sulfates à travers le matériau peut également être accélérée par des pulsations électriques (Huang et al., 2016). Les échantillons de mortier de ciment CEM I sont placés dans des moules avec un compartiment contenant une solution de sulfate à une concentration de 33 g/L à chaque extrémité. Les électrodes dans les compartiments génèrent une impulsion de 30 V pendant 20 secondes en alternance avec des pauses de 20 secondes. Les sulfates pénètrent dans le matériau en allant de l'anode vers la cathode. Le gradient de concentration permet aux sulfates de passer également de la cathode vers l'anode. Des essais avec immersion des échantillons ont également été effectués pour confirmer l'accélération. Les profils de concentration en sulfate après 3 mois ont montré que la pénétration du sulfate dans le matériau a bien été accélérée (figure 31).

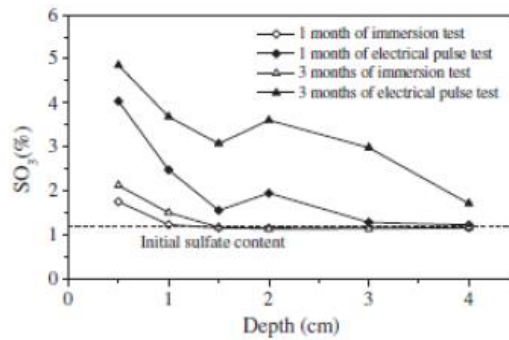


Figure 31. Profils de concentrations en sulfates pour les essais en immersion et sous champ électrique (Huang et al. 2016)

Cependant, cette procédure d'essai influence le mécanisme de l'attaque sulfatique externe. Aucune formation de brucite n'a été détectée dans les échantillons en contact avec la solution de sulfate de magnésium, alors que ce minéral est caractéristique de ce type d'attaque sulfatique (Rasheeduzzafar et al., 1994).

Un pré-conditionnement thermique peut également être associé à la saturation des échantillons pour créer une dépression capillaire permettant aux sulfates de pénétrer dans le matériau sans diffusion. Messad (Messad, 2009) a proposé une procédure dans ce sens pour des essais sur béton. Les échantillons sont séchés à 80 °C jusqu'à atteindre une masse constante. Ils sont ensuite saturés avec une solution de sulfate de sodium à 8,9 g/L sous vide pendant 48 heures (figure 32). Après cette étape de pré-conditionnement, les échantillons sont immergés dans une solution de sulfate de sodium (8,9 g/L) à un pH constant de 7. La solution est renouvelée toutes les 4 semaines et l'essai dure 12 semaines. Des mesures d'expansion et de masse sont effectuées chaque semaine. La résistance à la compression est mesurée au début et à la fin du test.



Figure 32. Dispositif de saturation sous vide (Messad, 2009)

Les échantillons de béton ont montré une dégradation significative après 12 semaines, ce qui implique bien une accélération du processus de dégradation. Ce pré-conditionnement est très pratique et facile à mettre en œuvre. Comme il est mis en place directement sur les échantillons, il peut être utilisé avec différentes procédures d'essai, ce qui permet d'appliquer des paramètres de test représentatifs. Toutefois, le processus de séchage peut modifier la microstructure des échantillons et donc le mécanisme d'attaque des sulfates. Messad a abordé cette question en mesurant les coefficients de diffusion des sulfates. L'évolution du coefficient tout au long de l'essai était conforme au mécanisme de dégradation connu. Dans le premier cas, le coefficient diminue du fait du remplissage de la porosité par la précipitation de nouveaux minéraux. Ensuite, il augmente considérablement en raison de la fissuration causée par la précipitation (figure 33).

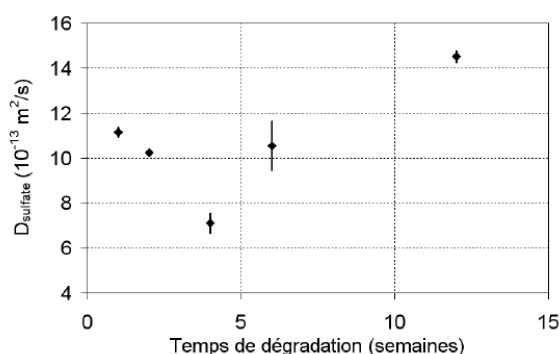


Figure 33. Coefficients de diffusion des sulfates mesurés pendant les essais de dégradation sur béton (Messad, 2009)

Outre l'accélération, la représentativité est un point essentiel. Les paramètres de test doivent refléter autant que possible les conditions de terrain. Un essai de performance a été défini au Laboratoire GeM en ciblant la représentativité et des paramètres de dégradation maîtrisés. Pour la première version de l'essai (Rozière, 2007), des échantillons de béton ont été immergés dans des solutions de sulfate de sodium à une concentration de 3 g/L et de 30 g/L de sulfate. La solution de pH a été contrôlée à 7 avec de l'acide sulfurique. Le suivi de la longueur n'a mis en évidence aucun gonflement après plusieurs années (Rozière et al., 2009). Les observations visuelles ont indiqué que la dégradation était plus importante pour les échantillons dans une solution à 30 g/L. Sur la base de ce facteur, une autre version du test (El Hachem et al., 2012) a été définie. Les prismes de mortier ont été préférés au béton. Le choix des échantillons a un impact important sur la durée du test. Etant donné que la diffusion des ions sulfate est l'étape limitante, travailler avec des échantillons plus petits raccourcira le temps de pénétration des ions sulfate. Les échantillons de mortiers de ciment Portland CEM I sont placés dans une solution de sulfate de sodium à des concentrations de 3, 10 et 30 g/L et le pH est contrôlé par des ajouts d'acide nitrique. Pour maintenir les concentrations ioniques constantes dans la solution, un renouvellement de la solution est pratiqué tous les 15 ml d'acide nitrique. Le suivi de la longueur et de la masse a montré l'influence de la concentration de la solution de sulfate sur le temps de réponse.

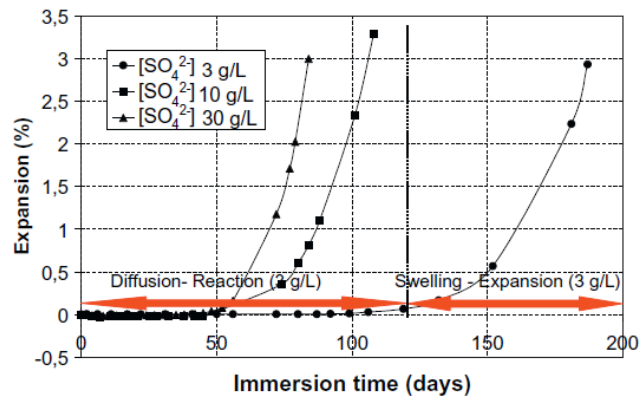


Figure 34. Variations de longueur des échantillons pour des concentrations en sulfates de 3g/L, 10g/L et 30g/L (El Hachem et al., 2012)

Comme on peut le voir sur la figure 34, plus la concentration est élevée, plus le temps de réponse est court. Les analyses ATG et MEB des échantillons ont mis en évidence la présence de gypse dans tous les échantillons, quelle que soit leur concentration. Cela implique que le gypse peut aussi causer une expansion.

L'essai a été affiné par Massaad (Massaad, 2016). Le choix s'est porté sur une géométrie d'éprouvette cylindrique et non plus prismatique, permettant une dégradation en surface uniforme. L'avantage d'une telle géométrie a aussi été démontré par un essai développé au VDZ¹ (Lipus, 2018). L'essai de qualification des ciments résistants aux sulfates de la norme allemande SVA-Verfahren (SVA-Verfahren) prescrit l'utilisation d'éprouvettes de mortier sous forme de prismes plats de dimension 1x4x16 cm³ avec un rapport Eau/Ciment de 0,5. Les échantillons sont plongés dans une solution de sulfate de sodium de 30 g/L. L'essai du VDZ utilise des éprouvettes cylindriques de format Ø2,2x16 cm³ (proche du format des éprouvettes utilisées au GeM soit Ø2x16 cm³) avec un rapport Eau/Ciment de 0,6. La solution d'attaque est un mélange de sulfates (sodium, magnésium, calcium) avec une concentration de 3 g/L. Les premiers résultats ont montré que l'essai VDZ permettait une meilleure discrimination entre ciments résistants et non résistants aux sulfates que l'essai défini par la norme SVA-Verfahren.

3.3. Revue des indicateurs

Les indicateurs ont pour rôle de rendre compte de l'effet causé par l'action des sulfates lors de l'attaque sulfatique externe. Ils peuvent assurer un suivi au cours de l'essai ou rendre compte d'une évolution par comparaison entre un matériau sain et un matériau dégradé.

Variation de longueur : L'indicateur le plus utilisé est celui de la variation de longueur des échantillons (figure 35). Les mesures étant non destructives elles peuvent avoir lieu tout au long de l'essai. La variation de longueur des échantillons permet de dresser un profil de réponse à l'attaque sulfatique en deux étapes. Pendant la première étape la variation de longueur est

¹ Verein Deutscher Zementwerke (Association des cimenteries allemandes)

faible : les sulfates pénètrent dans le matériau et la lixiviation est le phénomène principal. Lors de la deuxième partie, une augmentation de la longueur des échantillons signifie la formation de produits expansifs.

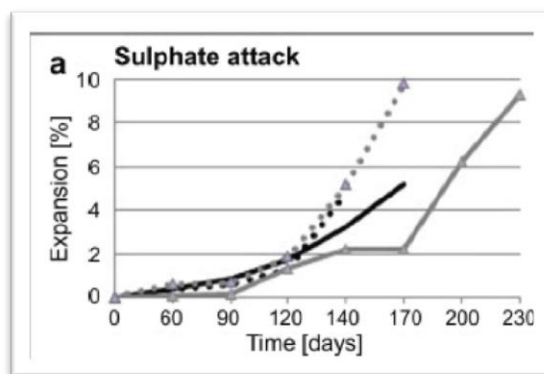


Figure 35. Courbes de suivi de longueur d'échantillons de béton exposés à une solution de sulfate à 5% (Piasta et al., 2015)

Variations de masse : Le suivi de masse, par des pesées des échantillons au cours de l'essai, montre l'effet de la lixiviation. Le profil de la variation de masse se découpe aussi en deux étapes. Lors de la première étape, la lixiviation de la portlandite étant le phénomène prépondérant, une perte de masse plus ou moins importante est observée. Ensuite, la masse augmente sous l'effet de la précipitation de nouvelles phases et de la fissuration.

L'évolution des propriétés du matériau telle que la porosité accessible à l'eau ou la résistance en compression permettent de connaître son comportement face à l'attaque sulfatique. Ce type de mesure se fait en général par comparaison entre l'état sain et l'état dégradé mais peut aussi être appliqué tout au long de l'essai en mobilisant plusieurs échantillons identiques.

Méthodes de caractérisation au niveau microscopique : Les indicateurs évoqués jusqu'ici permettent de rendre compte de l'attaque sulfatique au niveau macroscopique, ils donnent peu de renseignements sur le déroulement du mécanisme au niveau microscopique. Les observations au niveau microscopique se font généralement par des analyses ATG, MEB ou DRX. Bien que riches en information, ces analyses ne prenant en compte que de très petits échantillons, il faut avoir une certaine connaissance de ce que l'on veut étudier pour pouvoir choisir la partie la plus significative à observer. Dans le cas contraire, l'hétérogénéité du matériau donne des résultats ne pouvant être extrapolés à l'ensemble de l'échantillon ayant subi l'attaque sulfatique. Certaines de ces méthodes de caractérisation étant quantitatives et d'autres qualitatives, elles doivent également être recoupées entre elles pour croiser les informations.

Nouveaux indicateurs : Les indicateurs de suivi macroscopiques sont privilégiés pour la facilité de leur mise en œuvre mais aussi parce qu'ils permettent de répondre à la question « le matériau testé est-il résistant face aux sulfates ? ». Le suivi de longueur est le plus simple mais il ne peut témoigner que de l'expansion. Dans le cas d'une attaque au sulfate de magnésium, la

variation de longueur due à la précipitation de composés expansifs n'est pas le phénomène principal. Le suivi des changements physiques peut aussi se faire par la variation de volume et de rayon équivalent. Dans le cas de matériaux montrant peu de variations de longueur, il sera toujours possible de caractériser leur comportement par des variations de rayon équivalent (variations latérales) (Massaad et al., 2016).

Il est important de prendre en compte les différentes manifestations physiques de l'attaque sulfatique externe. Même si la précipitation de phases expansives reste la marque la plus visible et délétère de la dégradation, la lixiviation est aussi un phénomène majeur. Elle permet la mise en solution d'ions qui vont participer à la précipitation de l'ettringite. Mais de ce fait elle détruit une partie des C-S-H et de la portlandite entraînant une perte de matière qui va également avoir des répercussions macroscopiques sur l'échantillon. Coupler les indicateurs permet de rendre compte du mécanisme de l'attaque sulfatique externe et non pas seulement d'une réponse possible de l'échantillon à la dégradation.

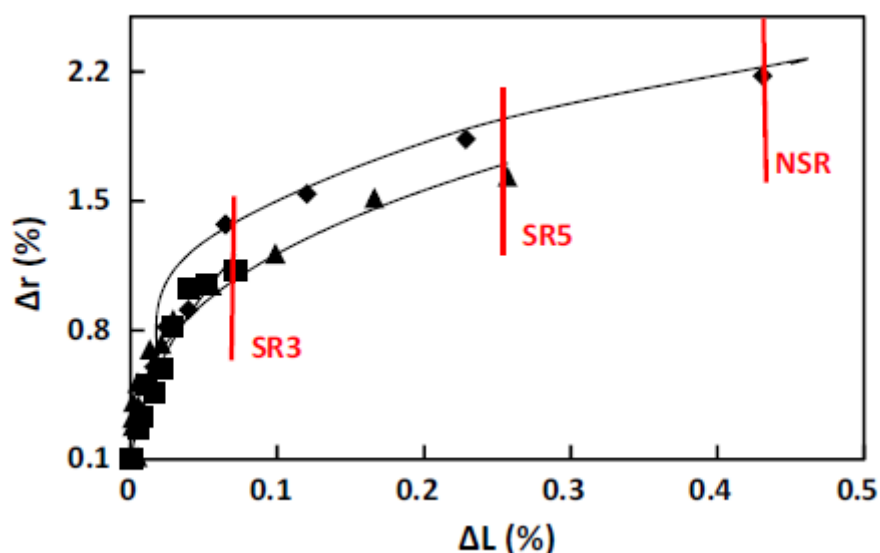


Figure 36. Variations de rayon en fonction des variations de longueur pour des échantillons de mortiers (Massaad et al. 2016)

L'indicateur présenté dans la figure 36 (Massaad et al., 2016) permet de comparer les comportements d'échantillons de mortiers à partir de ciments SR3, SR5 et non résistant aux sulfates (NSR) avec des expansions maximales importantes ou relativement faibles.

4. Bilan

L'attaque sulfatique externe affecte la durabilité des matériaux cimentaires. Ayant lieu dans un environnement chimique complexe, elle fait intervenir de nombreuses phases minéralogiques et autant de sources potentielles d'ions pouvant réagir avec les sulfates. Il ressort de cet état de l'art que la composition du ciment est un des paramètres influençant l'attaque sulfatique qui peut être maîtrisé en partie (le ciment n'étant pas un composé de synthèse). Parmi les phases

du clinker, le C_3A a un rôle primordial étant la source principale d'aluminium susceptible de former l'ettringite expansive en réaction avec les sulfates. Les additions ont aussi un rôle à jouer et peuvent définir un ciment résistant aux sulfates.

La question des essais est aussi cruciale. En effet on ne trouve pas de consensus sur le meilleur essai représentatif compte tenu de la complexité du phénomène et les nombreux paramètres physico-chimiques mis en jeu. Les points qui font encore débat sont le temps de réponse et le choix des indicateurs de dégradation. Même si en ce qui concerne ces derniers, l'expansion longitudinale reste une référence, les derniers travaux posent la question des limites d'un tel indicateur.

Ce mémoire de thèse rend compte de travaux menés pour répondre à plusieurs questions s'articulant autour de ces deux points principaux. Dans un premier temps le chapitre II, revient sur le rôle et l'importance de la teneur en C_3A et C_3S du ciment, ces deux phases étant à l'origine des hydrates susceptibles de fournir les ions pouvant réagir avec les sulfates pour la formation d'ettringite expansive. La formule de Sadran permet, en théorie, de limiter la teneur initiale d'un ciment CEM I en C_3A et C_3S et ainsi définir un ciment résistant au sulfate. La validation expérimentale de cette formule fera l'objet du deuxième chapitre.

La question de la pertinence de l'accélération des essais est abordée dans le chapitre III. En s'appuyant sur une méthode de pré conditionnement thermique des échantillons, des ciments CEM V seront qualifiés par des essais de dégradation. La comparaison du mécanisme de dégradation des échantillons avec et sans pré conditionnement permettra de mettre en lumière l'influence du pré conditionnement thermique.

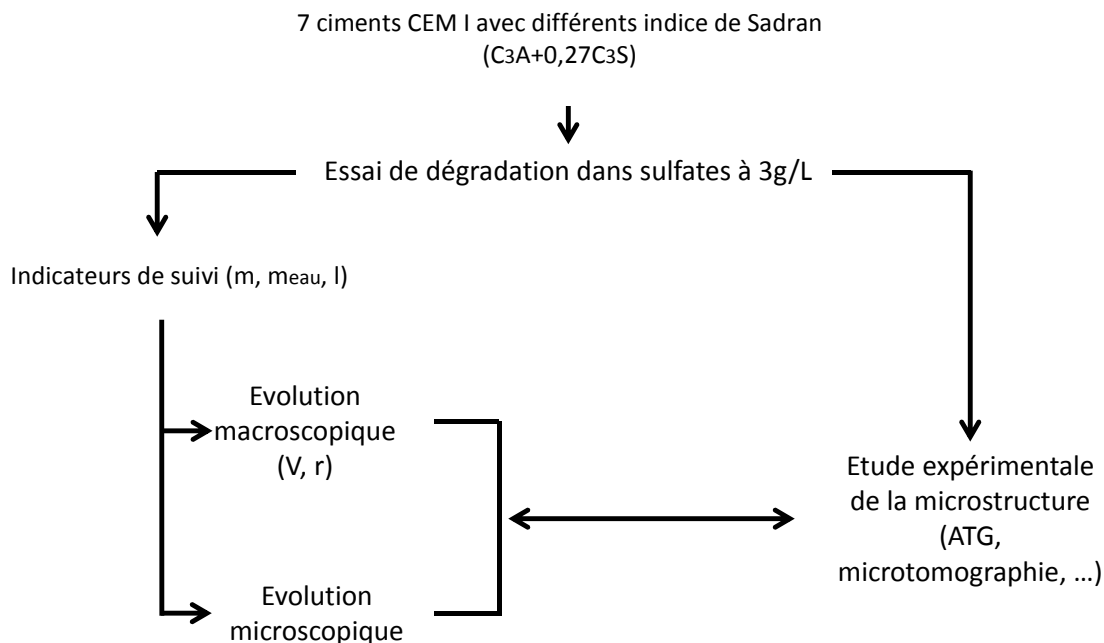
Le dernier chapitre porte sur une étude toujours en cours et ouvrant sur des perspectives. Il porte sur les C-S-H et C-A-S-H. Ces hydrates sont les minéraux principaux de la pâte de ciment. Dans ce premier chapitre, ils ont avant tout été présentés comme le milieu dont les nanopores permettent la génération de pressions de cristallisation lors de la précipitation de l'ettringite secondaire. Cependant, au contact d'une solution de sulfates, ils peuvent aussi être lixiviés et fournir des ions pour la précipitation de l'ettringite.

Chapitre II - Etude expérimentale de ciments CEM I : des indicateurs macroscopiques aux évolutions microscopiques

1. Introduction

L'indice de Sadran, développée par G. Sadran, géologue, dans les années 50, est un indice prédictif permettant, en théorie, de connaître le comportement d'un ciment CEM I face aux sulfates. En l'absence de validation expérimentale de cette formule, nous avons mené une étude sur 7 ciments CEM I afin de vérifier la pertinence de cet indice, à partir d'une méthode d'analyse globale.

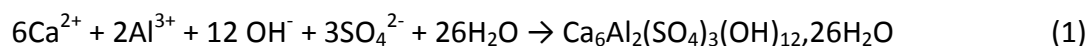
En prenant en compte à la fois la teneur en C_3A et C_3S , la formule de Sadran permet, en théorie, de définir la capacité d'un ciment CEM I à fournir des ions susceptibles de réagir avec les sulfates pour former des composés expansifs. Evidemment, les C_3A en tant que réservoir à aluminium peuvent conduire à la formation d'ettringite secondaire. La formule de Sadran n'oublie cependant pas de prendre en compte les C_3S donnant, après hydratation, les C-S-H et la portlandite, sources d'ions calcium, la précipitation de l'ettringite dépendant aussi de la concentration en calcium.



2. Définition de la formule de Sadran :

Dans le premier chapitre, la définition de l'attaque sulfatique externe a été posée. Les sulfates en solution réagissent avec des ions issus de la matrice cimentaire pour former des composés dont la formation va entraîner des pressions de cristallisation. Ces pressions se développant dans des pores de taille nanométrique vont causer l'apparition de fissures (Scherer, 1999), le matériau est alors irréversiblement dégradé.

Plusieurs minéraux peuvent précipiter lors de l'attaque sulfatique externe, l'ettringite, le gypse et la thaumasite notamment. Le caractère délétère de la formation de l'ettringite secondaire est un fait avéré (Santhanam, 2000). L'ettringite est un produit d'hydratation du ciment, elle se forme à partir des aluminates. L'ettringite secondaire résulte de la rencontre des sulfates avec le calcium et les aluminates.



Si l'on retire un des réactifs, l'ettringite ne peut précipiter. Dans l'hypothèse d'une attaque sulfatique externe, les ions sulfates, issus de l'environnement, sont admis présents par défaut. Les ions calcium, aluminium et hydroxydes étant fournis par la matrice cimentaire, ils sont les seuls qui peuvent être contrôlés. La composition du ciment, notamment du clinker est alors un paramètre primordial. L'aluminium étant caractéristique de l'ettringite, sa source primaire, c'est-à-dire le C₃A, doit être contrôlée. Les normes définissent un ciment résistant aux sulfates par un taux de C₃A inférieur à 5 % (NF EN 197-1).

La formule de Sadran prend en compte les C₃A mais aussi les C₃S pour leur apport en calcium. Elle est définie comme suit :

$$\% \text{C}_3\text{A} + 0,27 \times \% \text{C}_3\text{S} \leq 23,5 \quad (2)$$

Un ciment dont la composition donne un indice de Sadran inférieur à 23,5 peut être considéré comme résistant aux sulfates (RILEM, 1970).

Aucune donnée bibliographique n'est accessible dans la littérature quant à la manière dont cette formule a été définie. Malgré le manque d'informations sur sa sensibilité, ou son domaine d'application, elle est souvent utilisée par des cimentiers français.

La formule de Sadran se base donc sur la teneur en C₃A et C₃S du clinker. Cela paraît judicieux étant donné que l'aluminium mais aussi le calcium entrent dans la composition de l'ettringite. De plus la constante de précipitation de l'ettringite met en lumière le rôle important de l'activité/concentration en calcium :

$$K = \{\text{Ca}^{2+}\}^6 \times \{\text{Al}(\text{OH})_4^-\}^2 \times \{\text{SO}_4^{2-}\}^3 \times \{\text{OH}^-\}^4 \times \{\text{H}_2\text{O}\}^{26} \quad (3)$$

Le calcium en solution va être fourni par la lixiviation de la portlandite et des C-S-H, deux composés issus de l'hydratation du C₃S (Gonzalez et Irassar, 1997). Le lien entre lixiviation et la pénétration des sulfates a par ailleurs été établi (El Hachem, 2010), la quantité d'ions hydroxydes lixiviés augmentant avec la concentration de la solution en sulfates. On peut cependant, légitimement, se demander si Sadran avait envisagé la lixiviation de la portlandite et des C-S-H en parallèle à la formation de l'ettringite. Ceci étant, la formule de Sadran mettant en jeu C₃S et C₃A semble d'autant plus pertinente. Mais au-delà de ces constatations, le manque de validation expérimentale de cette formule pose question quant à son utilisation optimale.

3. Etude expérimentale sur des ciments CEM I

3.1. Propriétés des ciments

Les quatre ciments CEM I choisis pour l'étude sont répertoriés dans le tableau 2.1. Leur composition est présentée dans le tableau 2.2. Ils sont dénommés en fonction de leur indice de Sadran calculé à partir des données sur le clinker, issues des fiches techniques.

Tableau 2.1. Caractéristiques physiques et chimiques des ciments

		CEM I-1-15	CEM I-2-22	CEM I-3-24	CEM I-4-26
Caractéristiques physiques	Masse volumique (g/cm ³)	-	3,14	3,16	3,14
	Finesse (cm ² /g)	-	3920	4200	3885
Caractéristiques chimiques	Alcalins eq. Actifs	0,82	0,83	0,78	0,8
	Perte au feu à 950°C	-	1,78	1,79	1,3
	SO ₃	0,78	3,43	3,51	3,1
	Cl ⁻	0,01	0,02	0,06	0,03
	S ²⁻	-	0,02	0	0,01
	Résidu insoluble	-	0,45	0,36	0,5

Tableau 2.2. Compositions des ciments

			CEM I-1-15	CEM I-2-22	CEM I-3-24	CEM I-4-26
Analyse échantillon	Bogue	C ₃ S	77,6	42,7	54,9	55,6
		C ₃ A	0	6,8	8,4	8,6
		C ₄ AF	12,5	10,0	9,7	8,3
	DRX	Alite	55,8	63,8	50,8	62
		Aluminates	1,3	4,9	5,3	7,4
		Ferrites	10,4	10,1	12,5	8,2
Fiche technique	Bogue	C ₃ S	58,8	55,4	55,2	64,0
		C ₃ A	0	7,3	9,4	9,0
		C ₄ AF	20,8	11,2	9,9	9,0

Plusieurs données sont disponibles a priori pour calculer l'indice de Sadran. Les analyses ont été réalisées par DRX sur des échantillons de ciment. Les valeurs disponibles sur les fiches techniques concernent le clinker.

Lorsque la formule de Sadran a été établie dans les années 50, la DRX n'était pas une technique disponible. Il faut, en tout état de cause, déterminer l'indice de Sadran avec les teneurs en C_3A et C_3S obtenues par calcul Bogue sur clinker. Il est important de distinguer ce que l'on nomme C_3A et C_3S , des phases minéralogiques observées par DRX, Bogue restant un pur calcul théorique qui donne une tendance (Signes-Frehel et al., 1996). Les teneurs en C_3A , C_3S , C_2S et C_4AF sont déterminées à partir des oxydes mesurés dans le clinker ou le ciment par fluorescence X. Il existe des écarts entre les teneurs en C_3A , C_3S , C_2S et C_4AF calculées par Bogue et les teneurs en aluminates, alite, bélite et ferrite mesurées par DRX (tableau 2.2).

L'indice de Sadran utilisé dans cette étude est celui obtenu avec les valeurs de Bogue du clinker. Il nous a cependant paru important de ne pas se limiter à des données théoriques pour analyser la dégradation des échantillons lors de l'étude. La DRX est un outil performant permettant d'expliquer certains comportements et d'apporter des nuances qui ne seraient pas révélées par le calcul de Bogue. On peut notamment remarquer que par Bogue CEM I-15 ne contient pas de C_3A (0%) mais sa teneur en aluminates est de 1,3 %. Ceci dit, comme toute technique de caractérisation, l'incertitude des mesures DRX et de la quantification des phases est à prendre en compte. Elle est de ± 1 % sur les aluminates et ± 2 % sur l'alite.

Les données de ferrites et C_4AF ont aussi été ajoutées. Le ciment n'étant pas un composé de synthèse, il comporte de nombreuses impuretés. Les défauts cristallins sont souvent nombreux et des traces d'aluminium peuvent être présentes dans les phases ferrites et alites. Malgré tout, la ferrite est considérée comme une phase peu réactive et lorsque l'aluminium sous forme d'oxydes est présent dans la ferrite, ils ne réagissent pas durant l'attaque sulfatique externe (Gollop et al., 1994).

Afin de compléter les observations, des données antérieures sur 3 ciments CEM (Massaad, 2016) dont un préalablement défini comme non résistant aux sulfates ont été ajoutées.

Les compositions sont reportées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3. Compositions des ciments complémentaires

		CEM I-NSR-24		CEM I-SR3-18		CEM I-SR5-20	
Bogue	C_3S	67,9	24,7	67,4	18,3	72,9	20,1
	C_3A	6,4		0,4		0,7	
	C_4AF	10,4		13,7		6,7	

3.2. Programme expérimental et méthode d'analyse

La formule de Sadran soulève plusieurs problématiques au niveau de sa définition. La question que l'on peut tout d'abord se poser est son fondement expérimental. Aucune étude n'a été mise en place jusque-là pour la vérifier. C'est ce point que nous allons aborder dans la suite du chapitre.

Quatre ciments CEM I d'indice de sadran et de composition variés ont été choisis : deux ciments avec un indice de Sadran « conforme » et deux ciments avec un indice de Sadran « non conforme ». Le suivi de dégradation sera assuré par une méthodologie permettant d'avoir un rendu des évolutions microscopiques à partir de mesures macroscopiques (Massaad, 2016).

L'essai choisi a été développé au GeM (Rozière, 2007 ; El Hachem, 2010). Il se base sur des conditions expérimentales se voulant représentatives et sur un contrôle des conditions aux limites.

Tableau 2.4. Conditions expérimentales de l'essai

Conditions expérimentales	[SO ₄ ²⁻]	Cation	pH	T°
	3 g/L	Na ⁺	Régulé à 7,5 par ajouts dosés de HNO ₃	Maintenue à 20°C

Les échantillons sont conditionnés sous forme d'éprouvettes cylindriques. Lors d'une précédente étude Massaad et al. (Massaad et al., 2017) ont montré que des éprouvettes cylindriques permettaient une meilleure appréciation de l'évolution des échantillons, en offrant une dégradation homogène des éprouvettes, contrairement à des éprouvettes prismatiques dont les arêtes plus friables peuvent conduire à des pertes de matières surestimées.

3.2.1. Protocole expérimental

Les échantillons de mortier sont coulés sous forme d'éprouvettes de rayon 2 cm et de 16 cm de longueur. Deux éprouvettes échantillons et les éprouvettes témoins de chaque ciment sont obtenues à partir de la même gâchée selon la norme NF EN 196-1. Le sable utilisé est un sable siliceux normalisé EN 196-1. Le rapport eau/ciment est de 0,6. Les mortiers sont placés dans des moules cylindriques maintenus verticalement sur un support. Les éprouvettes sont démoulées lorsque leur résistance en compression atteint 20 MPa. Elles sont alors annotées en surface afin de repérer l'extrémité supérieure et de faire les mesures de suivi toujours de la même façon. Elles sont ensuite placées pendant 28 jours dans de l'eau saturée en chaux. Avant la fin des 28 jours les extrémités sont recouvertes de résine époxy afin de les préserver de la dégradation et d'avoir une pénétration uniforme des sulfates seulement par la face latérale.

Dans le même temps sont préparées des éprouvettes de mortier 4x4x16 cm pour les mesures de résistances en compression et de module de torsion et flexion (tableau 2.5).

Tableau 2.5. Caractérisations mécaniques des ciments

		CEM I-1-15	CEM I-2-22.2	CEM I-3-24.3	CEM I-4-26.3
Mesures à 2 jours	Rc (MPa)	21,6	20,5	34,9	21,7
	Module de flexion (GPa)	24,3	25,9	34,4	28,7
	Module de torsion (GPa)	5,6	7,9	5,2	6,5
Mesures à 28 jours	fc (MPa)	70,5	42,0	64,1	44,7
	Module de flexion (GPa)	35,1	32,6	42,3	37,7
	Module de torsion (GPa)	8,3	14,1	12,7	8,4

3.2.2. Dispositif de l'essai de dégradation

Les cellules dans lesquelles se trouvent les échantillons sont remplies d'une solution de sulfate de sodium de concentration 3 g/L en sulfates. La solution est préparée à partir d'eau déminéralisée et d'un sel de sulfate de sodium anhydre. Le pH est maintenu constant à 7,5 par des ajouts automatiques d'acide nitrique 0,5 M. La température est maintenue à 20 °C par un système permettant à un liquide caloporteur de circuler dans la double paroi des cellules. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2.1.

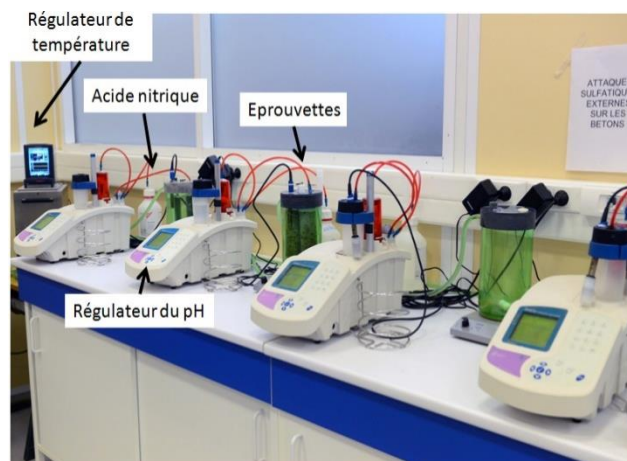


Figure 2.1. Dispositif expérimental

Chaque couple d'échantillon est maintenu en suspension dans la cellule. Les échantillons sont annotés ce qui permet de toujours les placer dans le même sens. L'homogénéité de la solution est assurée par agitation magnétique.

Le volume d'acide ajouté est indiqué sur la cellule. A chaque fois que 15 mL d'acide sont ajoutés, les solutions d'attaque sont renouvelées. Ces renouvellements sont aussi l'occasion d'effectuer les mesures de suivi sur les échantillons et les témoins.

Les éprouvettes sont tout d'abord pesées dans un liquide (une solution de sulfate de sodium pour les échantillons et de l'eau pour les témoins). Elles sont suspendues par un fil relié à une balance pendant qu'elles baignent dans la solution. Elles sont ensuite délicatement séchées en surface et pesées dans l'air alors qu'elles sont toujours suspendues par le fil. Leur longueur est enfin mesurée par comparaison avec un barreau de référence en invar (figure 2.2).



Figure 2.2. Appareil de mesure de longueur

Les mesures sont toujours effectuées par le même opérateur pour limiter les erreurs dues aux manipulations. De plus elles sont toujours positionnées dans le même sens grâce aux marqueurs qui permet de les différencier.

3.2.3. Stratégie d'analyse des données

La dégradation due à l'attaque sulfatique externe se manifeste à travers quatre phénomènes principaux : la lixiviation, la précipitation, la perte de granulats et la fissuration. Lors de sa thèse, Massaad (Massaad et al., 2016) a développé une méthode de suivi de dégradation permettant de rendre compte de l'implication de ces quatre phénomènes dans le mécanisme de dégradation. Cette méthode repose sur des mesures de suivi macroscopique facilement atteignables et répétables.

Le suivi de dégradation a lieu grâce à des mesures de masse en solution, masse à parois sèches et longueur. Le suivi du dosage des ions OH^- est une donnée supplémentaire permettant de rendre compte de la lixiviation.

Les paramètres de suivi peuvent être reliés à chacun des phénomènes de l'attaque sulfatique externe comme présenté sur la figure 2.3.

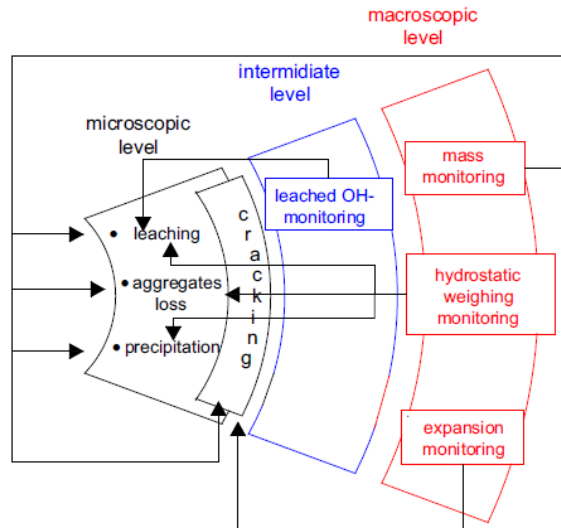


Figure 2.3. Stratégie de suivi macroscopique (Massaad, 2016)

A partir des variations de masse, masse dans l'eau et de longueur, les variations de volume (4) et de rayon (5) de l'échantillon peuvent être calculées.

$$\Delta V = \frac{\Delta m - \Delta m_{eau}}{\rho_e} \quad (4)$$

$$\Delta r = \sqrt{\frac{1 + \frac{\Delta V}{V_0}}{1 + \frac{\Delta L}{L_0}}} - 1 \quad (5)$$

Les différents phénomènes vont aussi permettre d'atteindre les variations macroscopiques en cours dans les échantillons. On définit alors une perte de masse globale (6) qui peut être partagée entre pertes de masse associées à chaque phénomène :

$$\Delta M = \Delta M_{prec} + \Delta M_{lix} + \Delta M_{dec.gra} + \Delta M_{eaulibre} \quad (6)$$

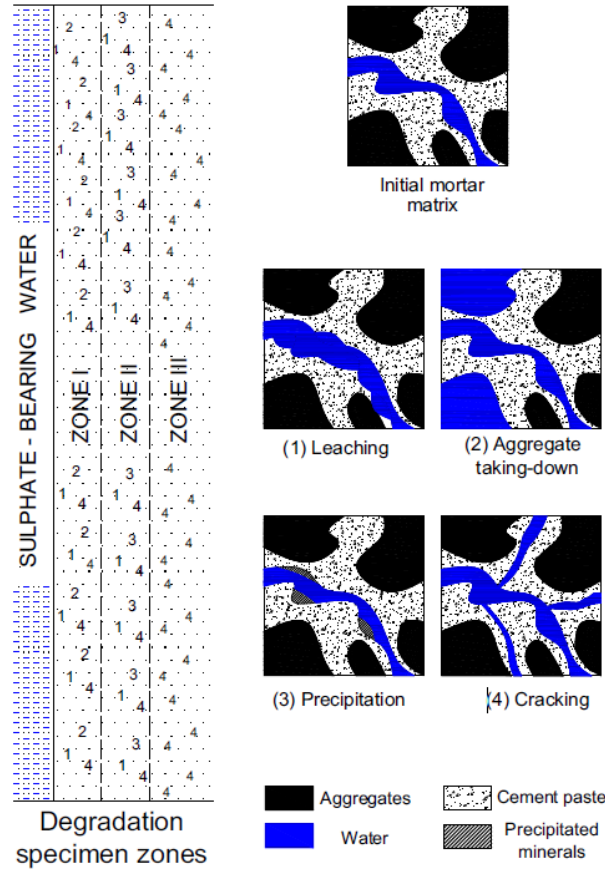


Figure 2.4. Modification de la matrice cimentaire par les phénomènes de l'attaque sulfatique externe (Massaad et al., 2016)

Chaque variation de masse élémentaire peut être définie en faisant le bilan des variations de masse des phases solides et liquides, en prenant en compte le fait que la dégradation ne sera pas la même selon la zone de l'échantillon prise en compte. La surface de l'échantillon, symbolisée par la zone I sur la figure 2.4, est directement en contact avec la solution de sulfate, elle va subir la lixiviation mais aussi une perte de granulats. Ces deux phénomènes n'auront pas lieu dans la zone III au cœur de l'échantillon où le phénomène majoritaire sera la fissuration. L'équation finale est définie comme suit :

$$\Delta M = -N_{\text{lix}} \times Mo_{\text{ap}} - f_{\text{dec.gra}} \cdot N_{\text{lix}} \cdot Mo_{\text{ap}} + \frac{\Delta P_{\text{hydr.prec}}}{(\rho_{\text{prec}} - \rho_{\text{eau}})} \cdot \rho_{\text{prec}} + f_{\text{lix.prec}} \times \Delta V \quad (7)$$

Le premier terme représente la lixiviation, il fait intervenir la quantité de matière lixiviée, mesurée grâce au dosage des ions OH^- par l'acide nitrique, et la masse molaire lixiviée apparente représentant la masse molaire du minéral lixivié.

Le deuxième terme est lié au décrochement des granulats. Il reprend les données de la perte de masse due à la lixiviation, car il est admis que le décrochement des granulats résulte de la perte

de matière causée par la lixiviation. Il fait intervenir un coefficient sans dimension qui représente les granulats.

La troisième expression permet de quantifier la variation de masse liée à la précipitation. La précipitation désigne, en chimie minérale, la formation d'un composé solide à partir de composés en solution. L'ettringite formée lors de l'attaque sulfatique externe précipite à proprement parler. Mais elle passe par une phase de nucléation et de croissance cristalline. La cinétique de formation de l'ettringite est cependant rapide. Ici le choix est fait d'employer le mot précipitation, plutôt que nucléation et croissance cristalline. Même si la croissance des cristaux d'ettringite a un impact sur la dégradation, le phénomène qui nous intéresse est spontané et non contrôlé. Le mot précipitation permet de rendre compte de cet état de fait et sera donc employé pour désigner la formation des minéraux lors de l'attaque sulfatique externe. La précipitation est donc exprimée à partir de la variation de pesée hydrostatique et fait intervenir la masse volumique de l'eau (chassée par la précipitation) et la masse volumique du minéral précipité.

Le quatrième terme exprime la variation d'eau libre. Elle est obtenue à partir de la variation de volume de l'échantillon et la masse volumique de l'eau. Un coefficient sans dimension permet de faire le rapport entre deux phénomènes qui vont impacter la variation d'eau libre :

- La lixiviation qui modifie le réseau poreux dans lequel circule l'eau libre
- La précipitation qui va mobiliser l'eau libre pour la formation d'hydrates

M_{Oap} , $f_{dec.gra}$, $f_{lix.prec}$ et ρ_{prec} sont définis par des cartographies d'optimisation selon le critère des moindres carrés. Les valeurs qui permettent d'avoir une variation de masse théorique la plus proche de la variation de masse mesurée sont choisies.

Les variations de masse élémentaires permettent d'atteindre les variations de volumes élémentaires associées à chacun des phénomènes. A partir de ces données, un nouvel indicateur peut être défini : la masse volumique moyennée :

$$MVm = \frac{\sum_{i=1}^4 |\Delta m_i|}{\sum_{i=1}^4 |\Delta v_i|} \quad (8)$$

Cette dernière permet de définir le phénomène majoritaire entraînant la dégradation de l'échantillon pendant l'attaque sulfatique externe.

3.2.4. Exemple d'analyse de données

Afin d'élucider la démarche, nous allons traiter les résultats obtenus sur le ciment CEM I-15. La figure 2.5 représente des variations de masse, de masse dans l'eau et de longueur de l'éprouvette.

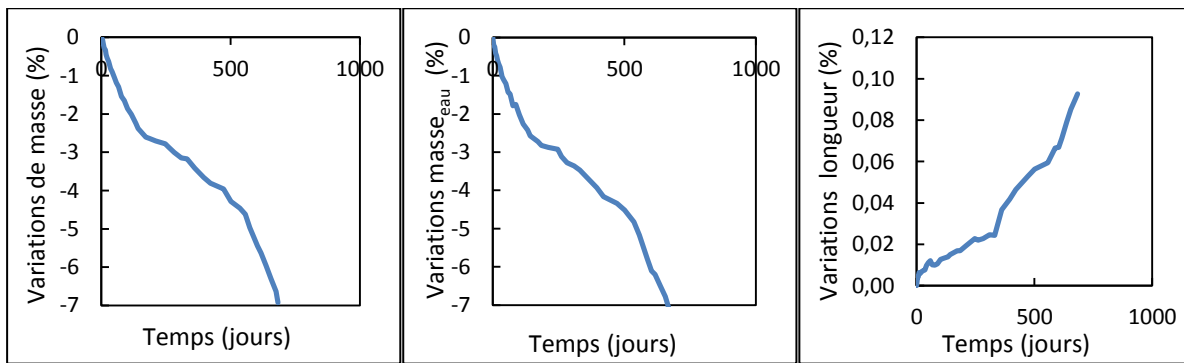


Figure 2.5. Variations de masse, de masse dans l'eau et de longueur pour CEM I-1-15

Par calcul, on obtient les variations de volume et de rayon selon les équations 4 et 5 (figure 2.6).

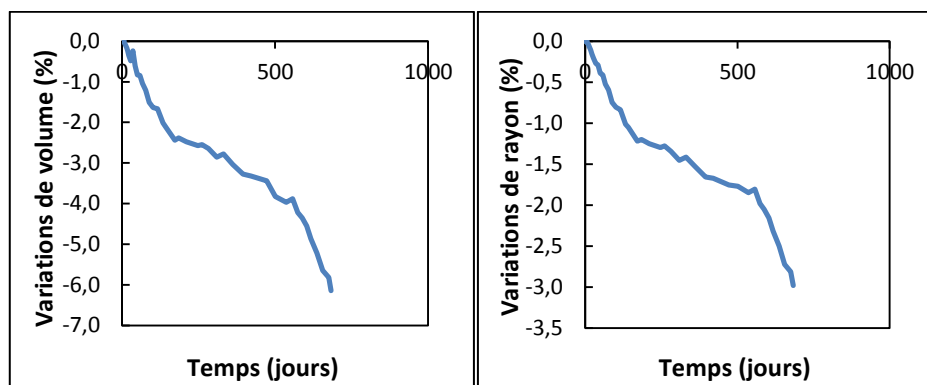


Figure 2.6. Variations de volume et de rayon de CEM I-1-15

Le flux d' OH^- lixiviés est déterminé à partir de la quantité d'acide nitrique ajoutée (figure 2.7).

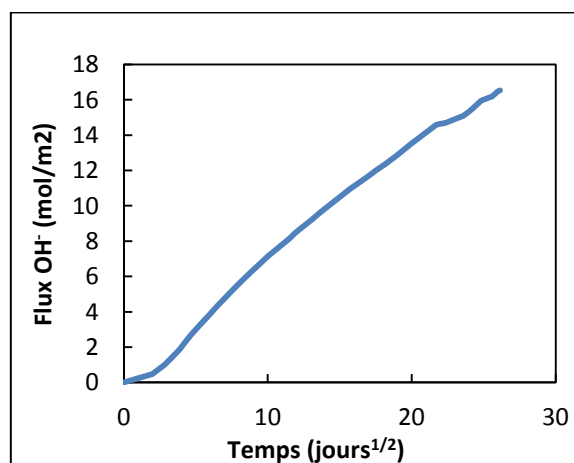


Figure 2.7. Flux d'ions hydroxydes lixiviés

Les données collectées permettent alors de calculer la variation de masse définie par l'équation (7). Les paramètres manquants sont définis par des cartes d'optimisation (figure 2.8).

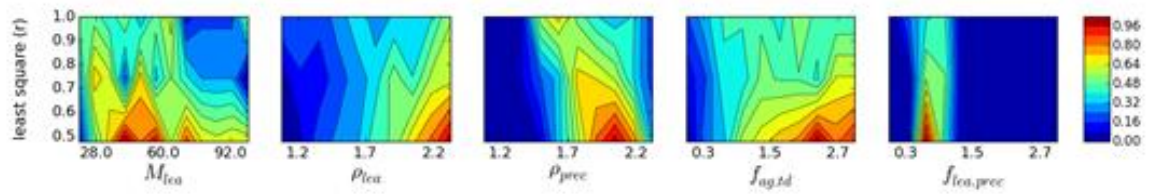


Figure 2.8. Carte d'optimisation pour échantillon CEM I-1-15

Les paramètres choisis sont ceux qui donnent une variation de masse théorique au plus proche de la variation de masse mesurée (figure 2.9).

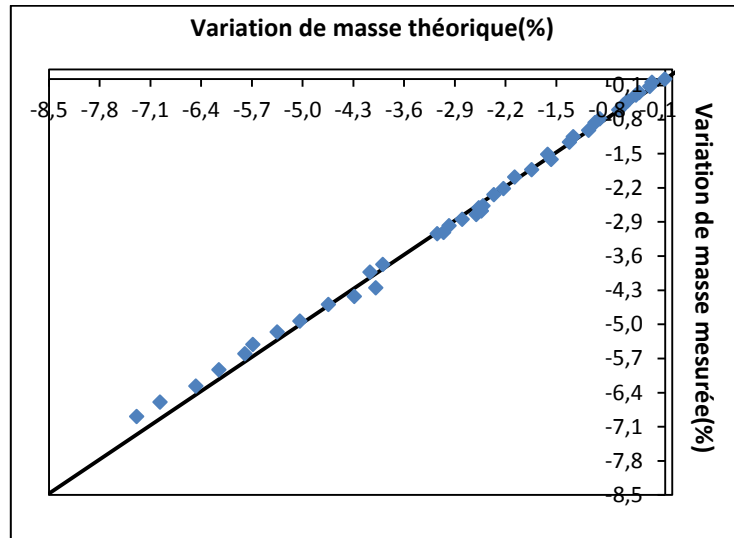


Figure 2.9. Variation de masse théorique en fonction de la variation de masse calculée

Enfin, les variations de volume élémentaires (figure 2.10) peuvent alors être déterminées à partir des paramètres définis précédemment (Massaad et al., 2016).

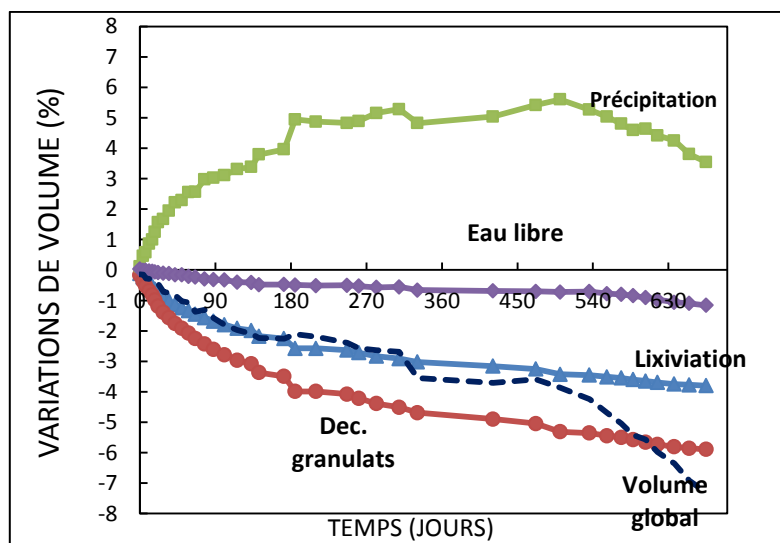


Figure 2.10. Variations de volume élémentaires pour CEM I-1-15

3.2.5. Caractérisation de la microstructure

Lorsque les éprouvettes commencent à fissurer, elles sont retirées des cellules et sont découpées pour être caractérisées afin de confirmer les informations fournies par la méthodologie d'analyse, que ce soit au niveau de l'évolution de leur porosité, leur teneur en portlandite ou la morphologie des fissures.

Analyses thermogravimétriques: L'analyse thermogravimétrique associe une montée en température contrôlée de l'échantillon à des mesures de masse. Sous l'effet de la température, les différentes phases du composé étudié vont se dégrader, entraînant une perte de masse dans l'échantillon. Le couplage de l'ATG avec une analyse thermique différentielle permet d'identifier les phases du composé par leurs températures de transformation. Il est alors possible de déterminer la quantité de phase initiale par la perte de masse correspondante.

Pour les matériaux cimentaires, les températures correspondant aux différentes phases sont disponibles dans la littérature (El Hachem, 2010).

Si les teneurs en portlandite ou calcite sont assez aisées à obtenir, les teneurs en ettringite et C-S-H sont plus difficiles à atteindre. En effet, ces hydrates se dégradent au même moment et entraînent une perte de masse commune, il n'est donc pas possible de les distinguer. De ce fait, seules les teneurs en portlandite, calcite et sulfates ont été déterminées par ATG selon la méthode suivante :

- Préparation des échantillons : Un morceau en milieu de l'éprouvette d'environ 1 cm d'épaisseur est découpé. Il est ensuite broyé dans un mortier. La poudre obtenue est tamisée à 0,16 mm afin d'éliminer au maximum le sable.
- Une petite partie de la poudre (~200 mg) est déposée dans un creuset en alumine taré. L'appareil utilisé est un Nietzsche SRA449 R3. La plage de température varie de 20 °C à 1600 °C avec un pas de 20 °C/min. Deux mesures sont effectuées pour chaque échantillon et chaque éprouvette témoin.
- Les données obtenues sont ensuite analysées afin de déterminer la perte de masse et connaissant la masse initiale en ciment et la masse molaire des produits dégazés, rapporter la masse de chaque composé à la masse initiale en ciment (figure 2.11).

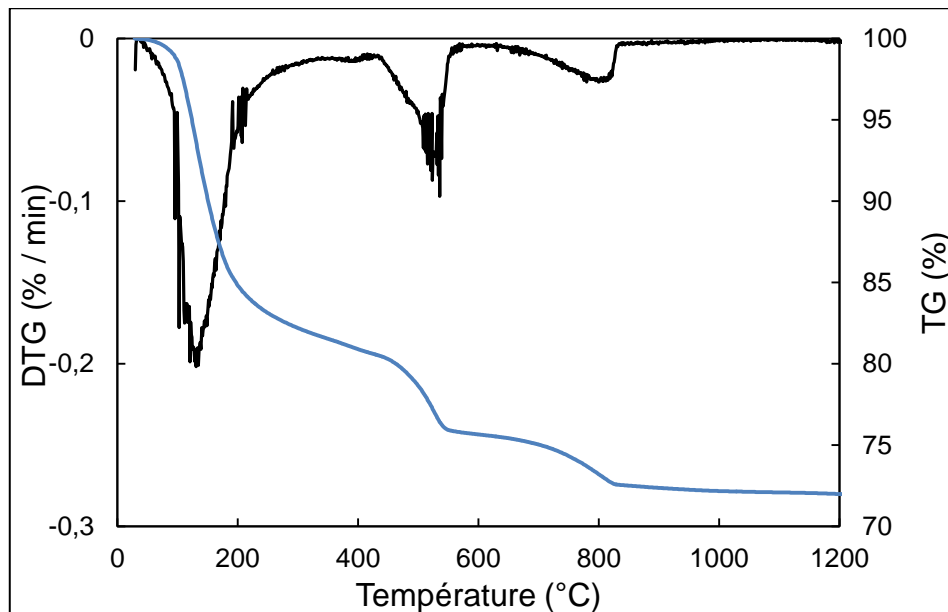


Figure 2.11. Courbe ATG sur pâte de CEM I-1-15 à 28 jours

- La perte de masse de % m vers 500 °C correspond à la dégradation de la portlandite. Soit la masse initiale de l'échantillon m_0 , % m correspond à une perte de matière de $(m_0 \times \% m) / 100$ mg. Etant donné que E/C est de 0,6 on peut calculer la masse initiale de ciment m_c si l'on fait l'hypothèse que l'échantillon analysé ne contient que de la pâte de ciment. La dégradation de la portlandite correspond à une perte d'eau. On peut alors calculer la proportion de portlandite correspondant à cette perte d'eau et la rapporter à la masse initiale de ciment.
- La masse initiale en ciment est déterminée par mesure de l'eau liée. En effet, malgré le tamisage, la présence de grains de sable cassés lors du broyage est plus que probable. Des mesures ATG ont été effectuées sur pâte à 28 jours pour chacun des ciments. Il est alors possible de déterminer un rapport entre la masse initiale de ciment et l'eau liée mesurée (perte de masse de 105 °C à 600 °C). En connaissant la perte de masse due à l'eau des échantillons de mortier, on peut revenir à la quantité de ciment grâce au rapport eau liée/ciment déterminé sur pâte.

Porosité accessible à l'eau : Cette technique permet de connaître la porosité de l'échantillon, c'est-à-dire le rapport entre le volume des vides et le volume total de l'échantillon.

- Trois morceaux de même longueur (idéalement >3 cm) sont découpés dans le même échantillon
- Ils sont placés dans un dessiccateur sous vide
- Après 4 heures de vide seul, l'eau est ajoutée jusqu'à atteindre 2 cm au-dessus des échantillons
- Les échantillons sont maintenus dans l'eau et sous vide pendant 44 heures
- Les échantillons saturés sont pesés dans l'eau, puis ils sont séchés superficiellement avec un papier et pesés à nouveau dans l'air

- Les échantillons sont placés en étuve à 105 °C
- Leur masse est relevée tous les jours et la masse sèche est atteinte lorsque la variation de masse sur une période de 24 heures est inférieure à 0,05 %

$$\varepsilon = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100 \quad (9)$$

La porosité est alors calculée par la formule :

Ces mesures sont effectuées sur les échantillons dégradés et sur les échantillons témoins correspondants.

Microtomographie : Après une radiographie aux rayons X, une série d'images de l'échantillon est obtenue. Il est possible de faire une reconstruction 3D à partir de ces images traitées grâce à un logiciel qui permet d'avoir des coupes ou de quantifier la porosité.

La tension des rayons X est de 100 kV. Chaque image a été exposée pendant 8 secondes, sous un angle de -180 ° à 180 °. 1080 images ont été obtenues, par échantillon avec une résolution est de 11,96 µm.

4. Résultats et discussion

4.1. Suivi de la dégradation au niveau macroscopique

4.1.1. Variations longitudinales

Les variations de longueur des échantillons sont représentées sur la figure 2.12. Les résultats obtenus avec un ciment non résistant aux sulfates (CEM I-NSR-24) ont été ajoutés afin de compléter notre analyse (Massaad, 2016).

On note deux comportements différents parmi les échantillons. La variation de longueur des échantillons CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 suivent la même évolution que l'échantillon NSR. Leur longueur reste constante pendant un certain temps puis augmente de façon significative. Le début de l'expansion est quasiment le même pour les trois ciments CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26, soit 100 jours environ. De plus, le CEM I-NSR voit sa longueur augmenter très rapidement même si la pente est assez faible dans un premier temps, alors que pour CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26, il y a une rupture de pente plus marquée mais tardivement. A l'opposé, CEM I-1-15 a une augmentation de longueur nulle à 200 jours. Il faut attendre 400 jours pour que sa longueur commence à augmenter pour n'atteindre que 0,1 % d'expansion à quasiment 700 jours. Il a été impossible de garder les autres échantillons aussi longtemps, étant donné leurs variations de longueur à 200 jours.

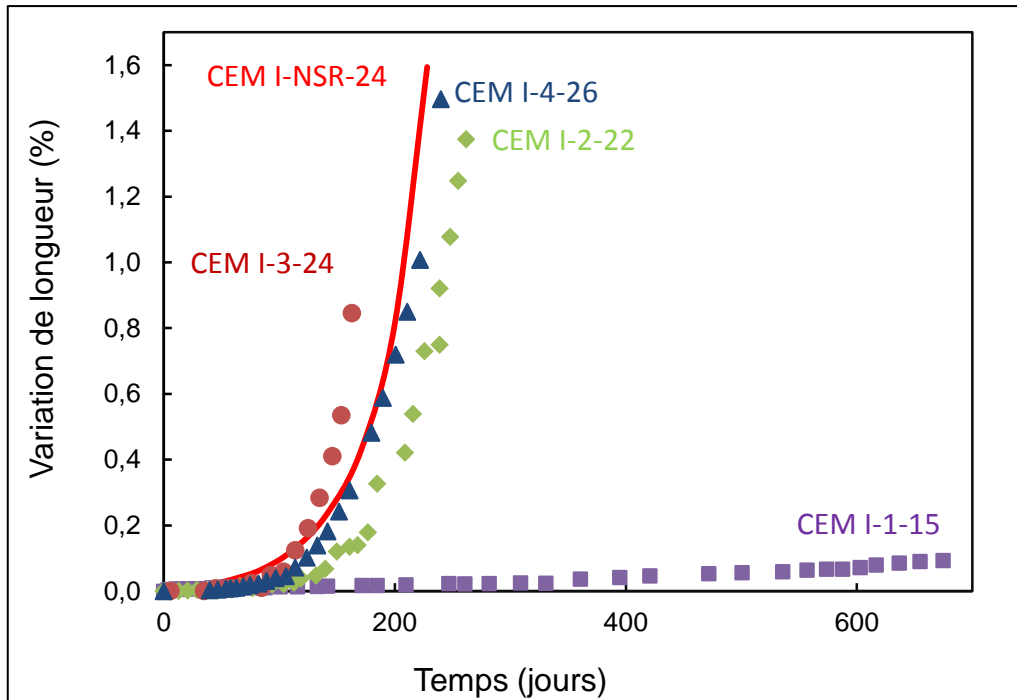
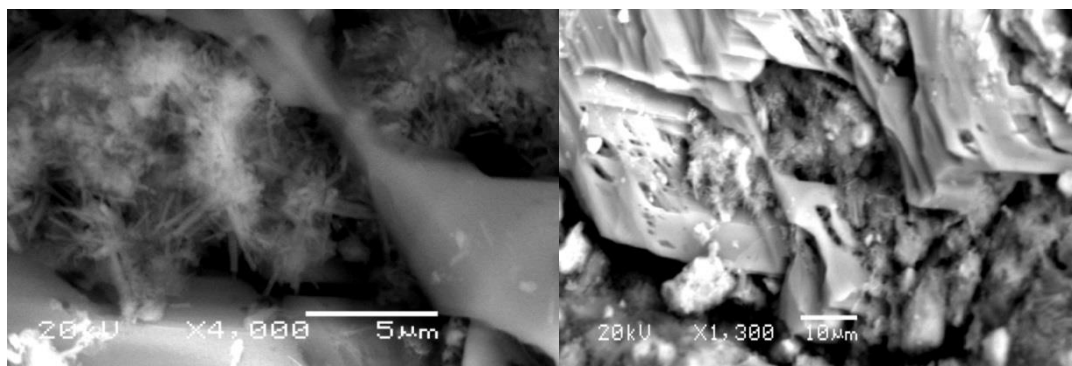


Figure 2.12. Suivi des variations de longueur des échantillons au cours du temps

On peut déjà noter que seul CEM I-1-15, ne contenant pas de C_3A , montre un bon comportement sur le long terme. L'absence de C_3A dans un ciment CEM I signifie une impossibilité à former de l'ettringite et donc à subir de l'expansion. Cependant, la légère augmentation de longueur qui apparaît à partir de 400 jours est le signe de la formation de composés expansifs. Une petite portion d'aluminates est présente dans ce ciment (voir tableau 2) et auraient réagi pour former de l'ettringite. Il se peut aussi que du gypse se soit formé. Ceci n'est possible qu'à partir d'une concentration en sulfates élevée (Bellmann, 2006), ce qui expliquerait le retard de l'expansion par rapport aux autres échantillons.

Dans le cas de CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26, l'augmentation de longueur est le signe de la formation d'ettringite.



Les observations MEB ont permis de mettre en évidence la présence d'ettringite dans les échantillons CEM I-2-22 (figure 2.13). Celle-ci donnant lieu à des pressions de cristallisation à l'origine de la fissuration se formant dans les pores de taille nanométrique (Yu et al., 2013), elle est très difficile à observer par MEB. Mais sur des échantillons aussi dégradés, il a été possible de l'observer sous forme d'aiguilles caractéristiques. Les observations menées sur CEM I-3-24 n'ont pas permis de voir l'ettringite, les échantillons étaient beaucoup moins dégradés que ceux de CEM I-2-22.

4.1.2. Variations de masse

La figure 2.14 représente les variations de masse des échantillons au cours du temps. Comme pour les variations de longueur, le comportement de CEM I-1-15 se détache par rapport à celui des autres ciments, sa masse décroît de manière continue au cours du temps.

La masse des échantillons CEM I-2-22.2, CEM I-3-24.3 et CEM I-4-26.3 décroît un certain temps puis augmente à nouveau. Cette augmentation coïncide avec le début de l'expansion observée sur la figure 2.12. Avec les variations de masse, il est notable que CEM I-NSR atteint un minimum de -0,5 % alors que le minimum de CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 se situe entre -1,5 et -2,0 %.

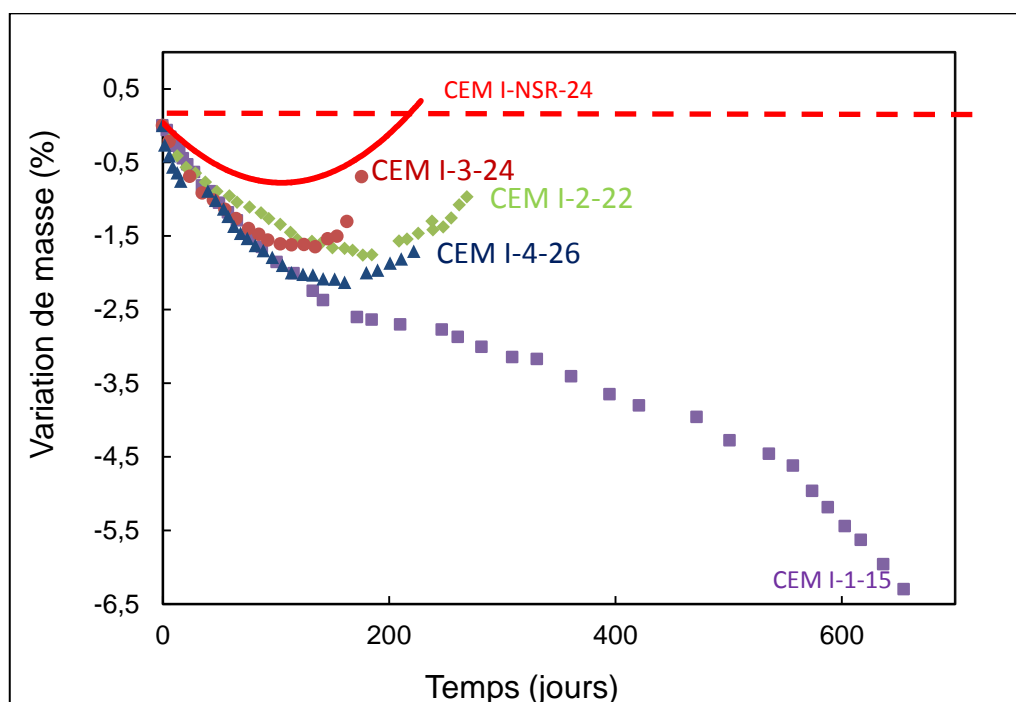


Figure 2.14. Suivi de variations de masse des échantillons au cours du temps

Les variations de masses reflètent les variations des phases solides et liquides. Une variation de masse négative indique une perte de matière du matériau. La lixiviation de la portlandite est le phénomène en jeu, principalement dans les premiers jours de la dégradation. Le pH de la solution étant maintenu à 7,5, Ca(OH)_2 se dissout en permanence (Planel, 2006). La perte de masse et le minimum atteint vont donc dépendre de la capacité du ciment à former de la

portlandite pendant l'hydratation et donc de la teneur initiale en C_3S qui sont relativement proches (tableau 2.2). La quantité de portlandite mesurée par ATG sur pâtes après 28 jours dans l'eau est indiquée dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6. Teneurs en portlandite des ciments à 28 jours

	CEM I-1-15	CEM I-2-22	CEM I-3-24	CEM I-4-26	NSR-24	SR3-18	SR5 -20
Portlandite (g/100 g de pâte de ciment) à 28 jours	26,8	22,8	19,7	26,1	23,8	-	28,3

Le tableau 2.6 montre que CEM I-1-15 et CEM I-4-26 ont pratiquement la même teneur en portlandite, ils ont également la même perte de masse jusqu'à 120 jours moment à partir duquel la longueur et la masse de CEM I-4-26 commence à augmenter (figure 2.12 et figure 2.14). Vers 170 jours la perte de masse de CEM I-1-15 ralentit, en effet à ce moment-là une grande partie de la portlandite a déjà été consommée. Mais après 500 jours, la pente de la courbe accroît à nouveau ; la lixiviation continue de la portlandite conduit à une destruction partielle de la matrice cimentaire en surface, là où l'échantillon est en contact avec la solution de pH agressif, ce qui entraîne un déchaussement des granulats. La masse des granulats étant plus importante, la perte de masse diminue d'autant plus. Ce phénomène n'est pas observable sur les échantillons CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26. Même si leur perte de masse due à la lixiviation conduit aussi à un déchaussement des granulats, ces deux phénomènes (décrochement des granulats et lixiviation de la portlandite) sont surpassés par la précipitation des phases expansives. La précipitation de nouvelles phases va entraîner une augmentation de la masse. De plus les fissures induites par les pressions de cristallisation seront remplies par la solution environnante contribuant également à l'augmentation de masse.

Les variations de masse permettent aussi de mettre en lumière l'influence du C_3S et du C_3A . Dans un premier temps, la perte de masse due à la lixiviation de la portlandite est influencée par la quantité initiale de C_3S . Mais lorsque la masse augmente à cause de la précipitation, ce dernier phénomène va complètement outrepasser l'influence de la lixiviation. Même si la lixiviation continue pour CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26, il n'est plus possible de l'observer par des mesures de perte de masse. Bien que les teneurs initiales en C_3A de CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 soient relativement proches, tout comme leurs teneurs initiales en C_3S , l'influence de C_3A est plus difficile à mettre en évidence car on ne peut les distinguer qu'à partir du moment correspondant au début de l'expansion et donc à la formation d'ettringite. Le rôle du C_3S est aussi à prendre en compte pour la précipitation. En effet, la formation d'ettringite, mais aussi de gypse, ne peut avoir lieu qu'en présence d'une certaine

concentration en calcium en solution. La lixiviation de la portlandite va faire augmenter la concentration des ions calcium en solution et donc favoriser la précipitation de l'ettringite.

4.1.3. Flux d' OH^- lixiviés

Les flux d' OH^- lixiviés (figure 2.15) confirment ce dernier point. Ils restent très proches et ne se distinguent pas par des valeurs très différentes. La forme des courbes montre cependant des cinétiques différentes qui mettent en lumière les différents mécanismes de dégradation. Pour CEM I-2-22, CEM I-3-24, CEM I-4-26 et NSR-24, le flux d' OH^- lixiviés augmente à partir d'un certain point qui correspond au moment où la longueur des échantillons augmente. Les fissures qui apparaissent facilitent en effet le flux sortant des ions hydroxydes. Pour CEM I-1-15, il y a au contraire une diminution du flux d' OH^- qui intervient au même moment que le ralentissement de perte de masse. Ceci correspond à la diminution de la quantité de portlandite : la zone superficielle est effectivement relativement riche en pâte de ciment, en raison de l'effet de paroi dû au moule. Une fois cette couche de pâte dissoute, la partie interne de l'échantillon est moins riche en pâte donc en portlandite. De plus elle est mieux hydratée du fait de la durée de l'expérience.

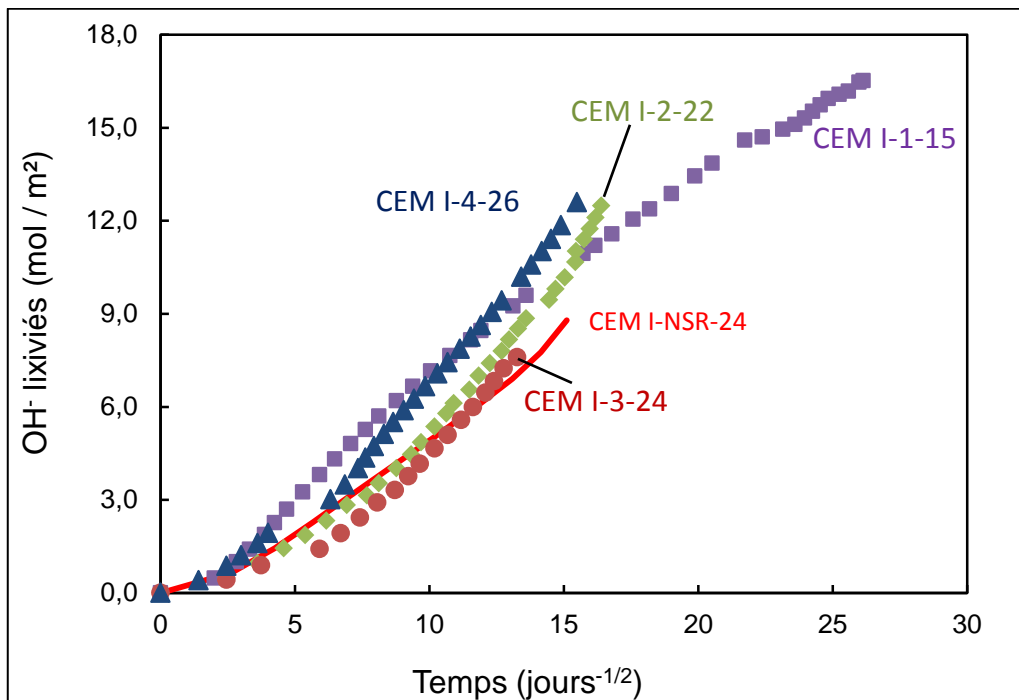


Figure 2.15. Flux d'ions hydroxydes lixiviés

4.2. Analyse macroscopique de la dégradation

4.2.1. Variations de volume

Les variations de volume (figure 2.16) des phases solides, calculées à partir des masses dans l'air et dans l'eau, présentent les mêmes caractéristiques que les variations de masse (figure 2.14). C'est particulièrement visible pour CEM I-1-15. Le mécanisme de dégradation de cet échantillon est avant tout influencé par la perte de matière due à la lixiviation de la portlandite. Ce phénomène entraîne une perte des granulats qui se détachent et contribuent d'autant plus à la perte de masse et de volume global de l'échantillon. La faible expansion longitudinale relevée plus tôt ne se reflète pas sur la variation de volume. Les échantillons ont un comportement assez homogène lors de la perte de volume. Ils ne se distinguent qu'au moment où l'augmentation volumique débute.

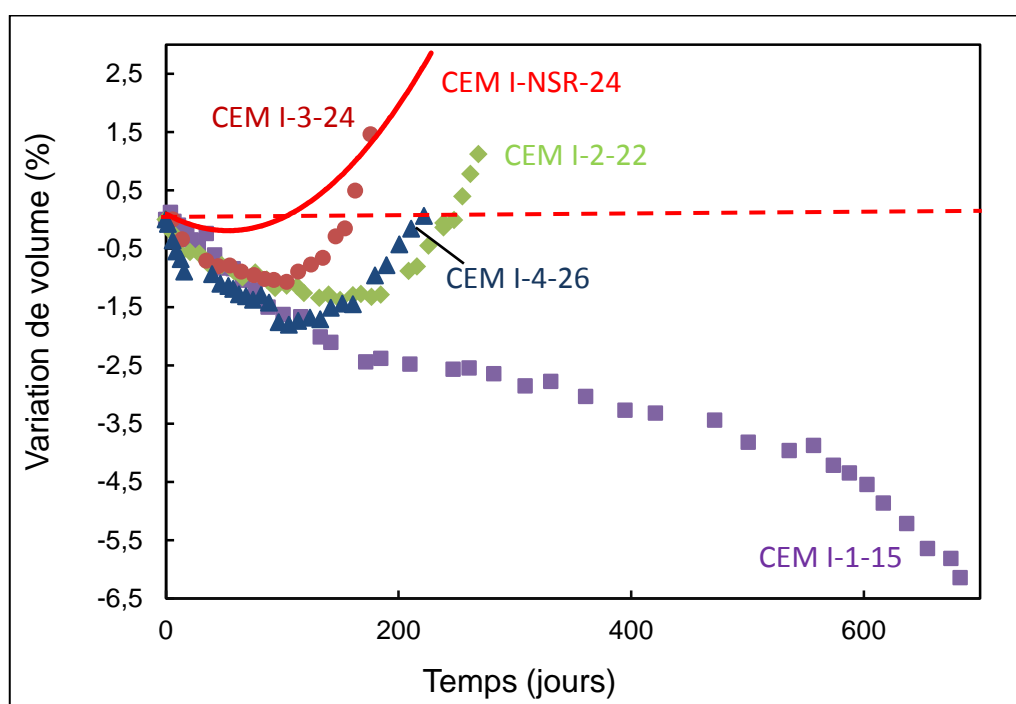


Figure 2.16. Évolution des variations de volume au cours de l'attaque sulfatique

Pour les échantillons CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26, après une perte du volume, une reprise importante intervient à des dates différentes. Elle commence vers 100 jours pour CEM I-3-24 et CEM I-4-26 qui ont des teneurs initiales en C_3A proches (9%). En revanche, elle intervient plus tard, vers 200 jours, pour CEM I-2-22. Ce dernier a une teneur en C_3A plus faible de 7%. L'influence de la teneur en C_3A est alors nettement observable. En revanche, CEM I-2-22 contient le plus de C_4AF (11% contre 9% pour CEM I-3-24 et CEM I-4-26). L'influence des C_4AF sur le mécanisme de dégradation n'apparaît pas clairement à partir des mesures de variations de volume. Même si l'on ne peut affirmer que leur participation à l'attaque sulfatique externe est nulle, les résultats présents ne permettent pas de conclure à une influence notable.

4.2.2. Variations de rayon :

Les variations de rayon transcrites sur la figure 2.17 montrent les mêmes tendances : diminution de rayon puis une augmentation significative au moment où intervient l'expansion (figure 2.12).

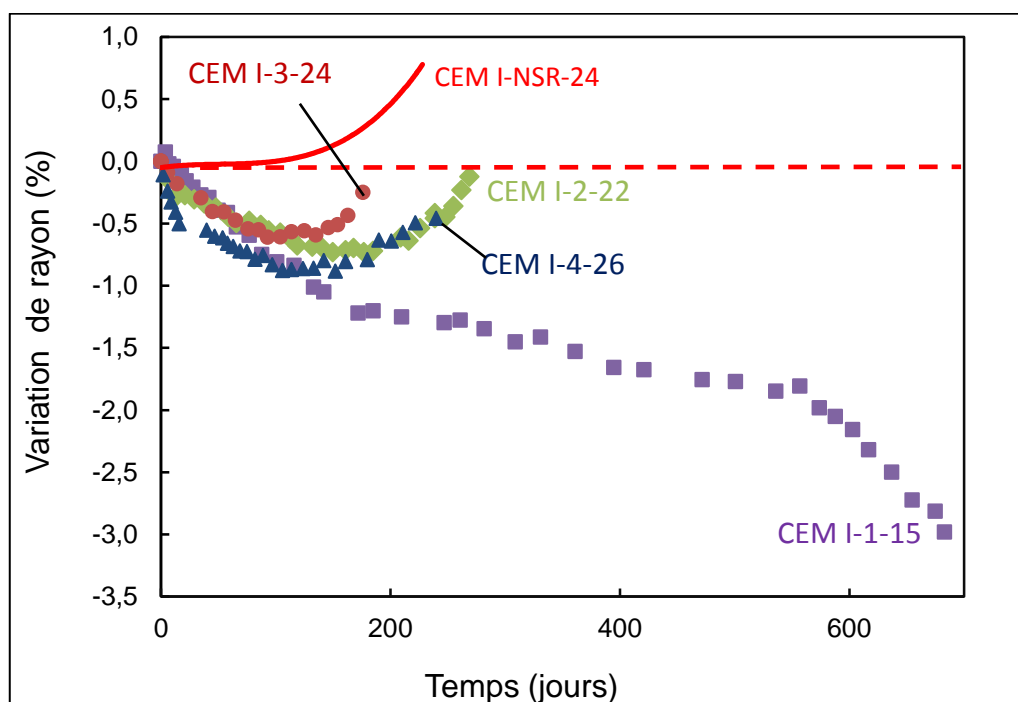


Figure 2.17. Variations de rayon des échantillons au cours du temps

Les éprouvettes CEM I-2-22 et CEM I-4-26 ont une variation de rayon similaire, tout comme elles avaient des variations de masse et volume proches. Ensuite on trouve CEM I-3-24 dont le rayon, le volume et la masse augmentent plus tôt. Le rayon de l'éprouvette CEM I-NSR-24 reste en revanche constant pendant 80 jours avant d'augmenter. Sachant qu'il perd de la matière jusqu'à 120 jours (figure 2.14) et que sa longueur augmente dès 20 jours, on voit l'influence importante de la lixiviation qui retarde le gonflement longitudinal même pour un ciment particulièrement sensible à l'attaque sulfatique externe. Enfin à l'opposé, on trouve CEM I-1-15, dont le rayon diminue en continu, subissant avant tout les effets de la lixiviation, même si sa longueur a connu une légère augmentation après 400 jours de dégradation. En réalité, tous les échantillons subissent de la lixiviation en permanence. Mais à part CEM I-1-15, l'expansion, induite par les pressions de cristallisation dues à la précipitation de minéraux expansifs, est un phénomène irréversible, exponentiel et incontrôlable qui l'emporte totalement sur la lixiviation contrôlée par le pH, les ajouts d'acide nitrique et les renouvellements.

4.2.3. Profil de dégradation

La figure 2.18 met en relation les variations de rayon en fonction des variations de longueur. Elle permet de combiner les effets des deux phénomènes majeurs de l'attaque sulfatique externe : la perte de matière en surface due à la lixiviation et la précipitation de minéraux expansifs.

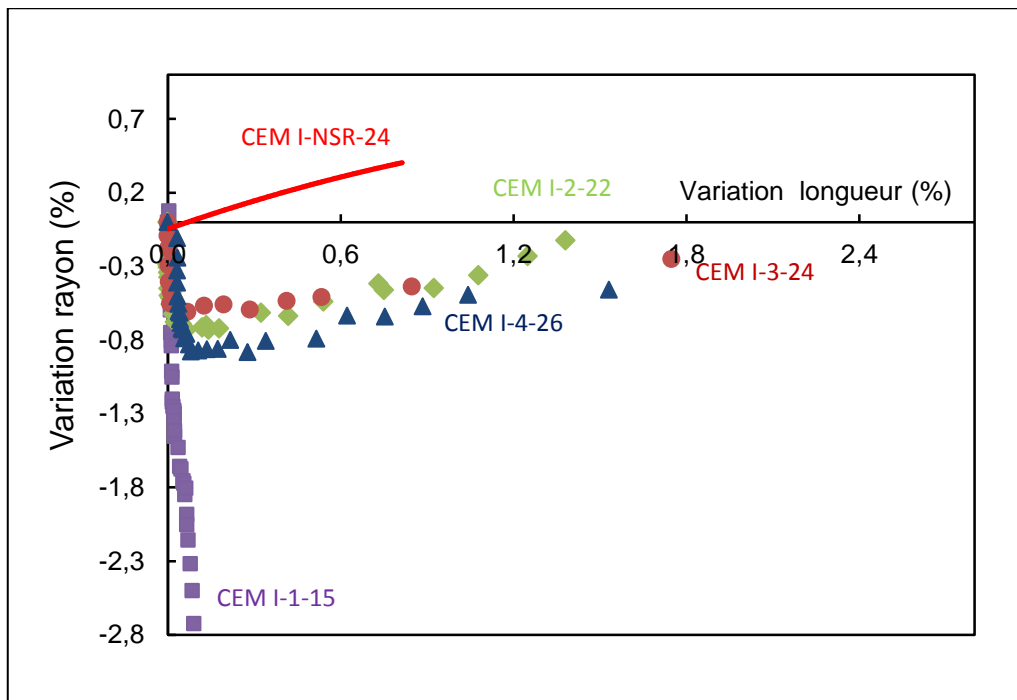


Figure 2.18. Variations de longueur des échantillons en fonction des variations de rayon

On remarque trois comportements distincts :

- Le premier concerne l'échantillon NSR-24, un ciment non résistant aux sulfates. Son rayon et sa longueur augmentent conjointement. Les effets de la précipitation de composés expansifs sont le phénomène majoritaire quasiment dès le début des essais, et masquent les effets de la lixiviation.
- Le second concerne les éprouvettes CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26. Contrairement à NSR, ils passent par une phase où la lixiviation est le phénomène majoritaire, avec un comportement similaire à celui de CEM I-1-15. Puis lorsque la longueur commence à augmenter, leur comportement se rapproche de NSR avec des pentes parallèles.
- Le troisième concerne CEM I-1-15 avec une courbe quasi-verticale qui témoigne d'une diminution de rayon continue sous l'effet de la lixiviation. La longueur augmente de manière imperceptible par rapport aux autres échantillons.

Les échantillons CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 ont un comportement intermédiaire, ils suivent d'abord CEM I-1-15, puis CEM I-NSR-24. Malgré tout, la variation de longueur très importante et irréversible ainsi que les dégâts en résultant, rapprochent définitivement ces trois ciments de NSR plutôt que de CEM I-1-15. On peut se demander s'il existe des ciments dont la perte de rayon initiale atteint un minimum plus important avant d'être supplantée par la variation de longueur, c'est-à-dire où la lixiviation l'emporterait plus longtemps ? Le ciment CEM I-1-15 se distingue par une teneur en C_3A de 0 %. C'est le paramètre qui fait la différence, plus encore que la teneur initiale en C_3S , car, une fois de plus, dans les conditions d'essai choisies, l'expansion est un phénomène plus violent et incontrôlable que

la lixiviation. La question est de savoir s'il y a un effet de seuil de la teneur en C_3A qui distinguerait deux groupes :

- NSR-24 et CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26
- CEM I-1-15

La teneur en C_3S permettrait de discriminer un ciment par rapport aux autres ciments du groupe auquel il appartient.

Les images par microtomographie (figure 2.19) confirment les différents comportements face à l'attaque sulfatique externe révélés par les mesures et la méthodologie d'analyse des données.

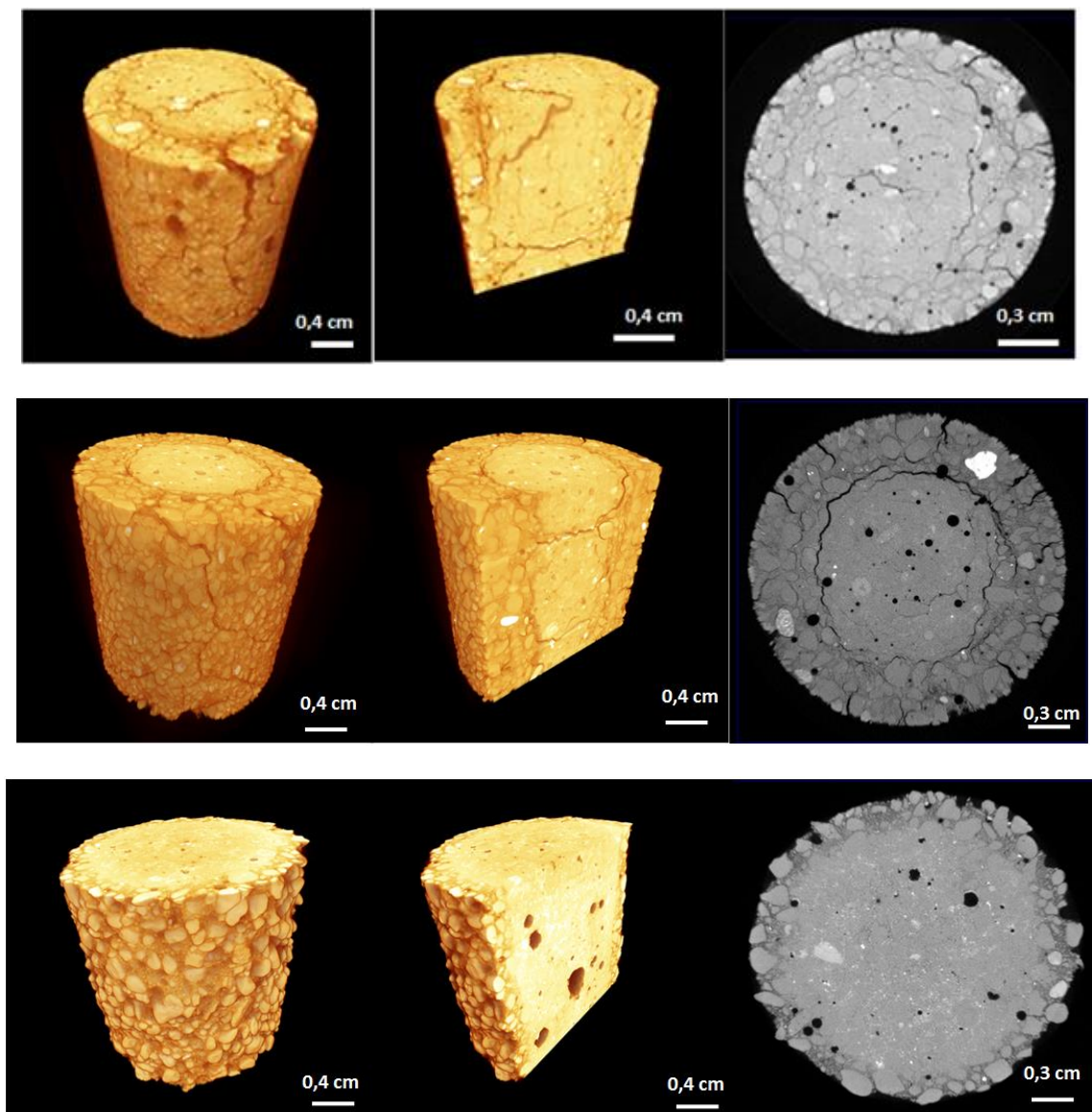


Figure 2.19. Reconstruction 3D par microtomographie d'échantillons dégradés CEM I-3-24 à 5 mois (haut), CEM I-2-22 à 9 mois (milieu) et CEM I-1-15 à 23 mois (bas)

Les trois échantillons présentent des pertes de matière en surface. CEM I-1-15 (photo du bas) est celui dont la surface est la plus détériorée, avec notamment des pertes de granulats visibles.

Il est cependant important de retenir que l'échantillon est resté exposé plus longtemps que ceux de CEM I-2-22 et CEM I-3-24, il a donc subi la lixiviation pendant un temps beaucoup plus long. La différence de perte de matière en surface aurait été moins marquée avec les autres éprouvettes si le temps de dégradation avait été le même.

CEM I-1-15 (photo du bas) se démarque des deux autres échantillons par l'absence complète de fissures. La partie interne de l'éprouvette est parfaitement intacte, ce qui est d'autant plus frappant que l'échantillon est resté 500 jours de plus que les deux autres en solution.

CEM I-3-24 (photo du milieu) présente des fissures transversales notamment, mais c'est sur CEM I-2-22 (qui a été maintenu plus longtemps en solution) que l'effet de la précipitation de l'ettringite expansive est le plus nettement visible. Une fissure longitudinale faisant le tour de l'échantillon sépare le cœur, traversé de fissures latérales, de la partie extérieure qui comporte plusieurs fissures transversales en surface. Ce type de fissures est typique d'une dégradation due à la précipitation d'ettringite (El Hachem et al., 2012).

Il est cependant difficile d'établir un classement de CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 pouvant être relié à leur indice de Sadran, comme les essais n'ont pas eu tous la même durée². L'appréciation du comportement de CEM I-2-22, au regard de son indice de Sadran, peut être biaisé par le fait qu'il ait été maintenu en solution de sulfates pendant plus longtemps que CEM I-3-24 et CEM I-4-26. Pour pallier cette situation, les courbes correspondant à CEM I-2-22.2, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 ont été tracées sur les mêmes périodes. Elles sont représentées figure 2.20.

Ces courbes permettent de nuancer le mauvais comportement de CEM I-2-22. On observe qu'à un même instant t , la variation de longueur atteinte par cet échantillon est largement inférieure à celles de CEM I-3-24 et CEM I-4-26 ou même du ciment NSR. De nouveau, l'influence de la teneur en C_3A est mise en évidence, même si CEM I-3-24 a un indice de Sadran inférieur à CEM I-4-26, il a une teneur en C_3A légèrement plus importante et atteint une variation de longueur plus importante. Le comportement de CEM I-2-22 reste, malgré tout, en désaccord avec son indice de Sadran. Cependant ce ciment a la teneur en C_3A la plus faible, et il induit effectivement un maximum de variation de longueur, à un même instant t , plus faible.

² Pour des raisons matérielles

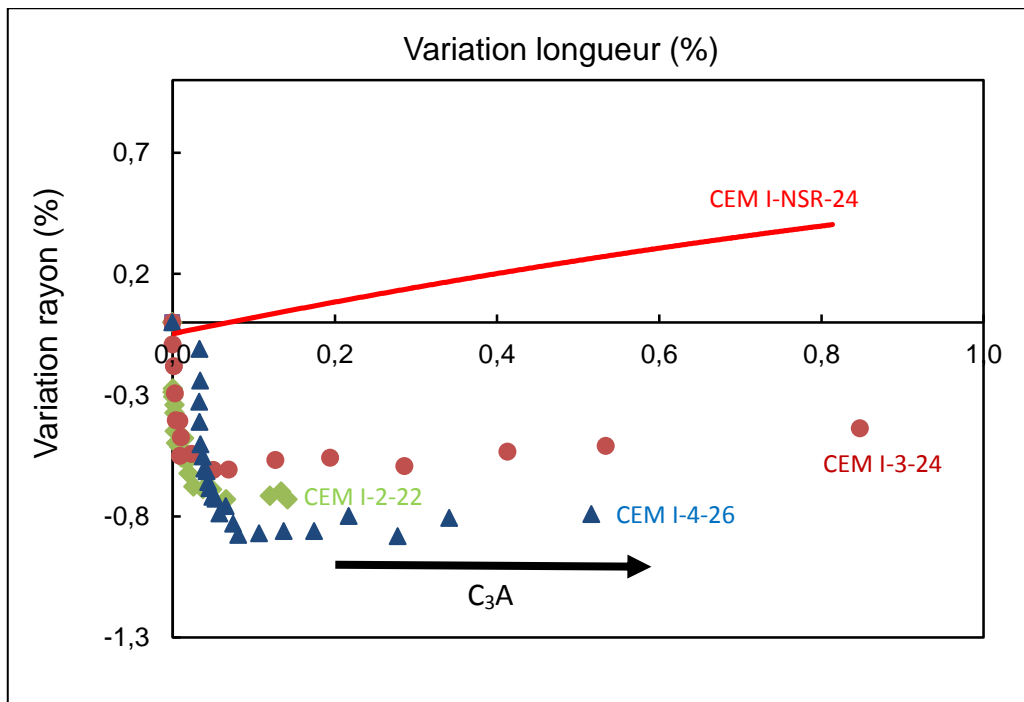


Figure 2.20. Variations de rayon en fonction des variations de longueur arrêtées à 160 jours

Au vu des deux comportements bien distincts, on peut se demander s'il n'existe pas des ciments avec un comportement intermédiaire permettant d'affiner la frontière définie par la teneur en C_3A ? Des données brutes correspondant à deux ciments SR3-18 et SR5-20 issues d'une étude précédente (Massaad et al. 2016) ont pu être exploitées afin d'affiner notre analyse.

Malgré le plus faible nombre de mesures (figure 2.21 haut), les variations de longueur de SR5-20 le placent dans la même catégorie que CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 et NSR-24. Les résultats sont, à première vue, plus nuancés pour SR3-18. Une très faible variation longitudinale semble commencer vers 200 jours mais avec une pente très faible, qui le rapproche de CEM I-1-15. Le passage des courbes en \log_{10} apporte une visualisation intéressante (figure 2.21 bas). Alors que SR5-20 se trouve bien dans le groupe des ciments à expansion rapide, SR3-18.5 se place entre les deux groupes formés d'une part par CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26, NSR-24 et SR5-20 et de l'autre par le seul CEM I-1-15. Etant donné que la teneur en C_3A de SR3-18 est de 0,3 %, il apparaît évident que le groupe des ciments CEM I à expansion rapide est plus fourni. Là aussi, l'importance de la teneur en C_3A semble donc primordiale quant aux propriétés d'un ciment face aux sulfates. De plus, au-delà d'une faible teneur en C_3A , il s'avère évident qu'un ciment ne peut être résistant aux sulfates qu'en l'absence quasi complète de C_3A .

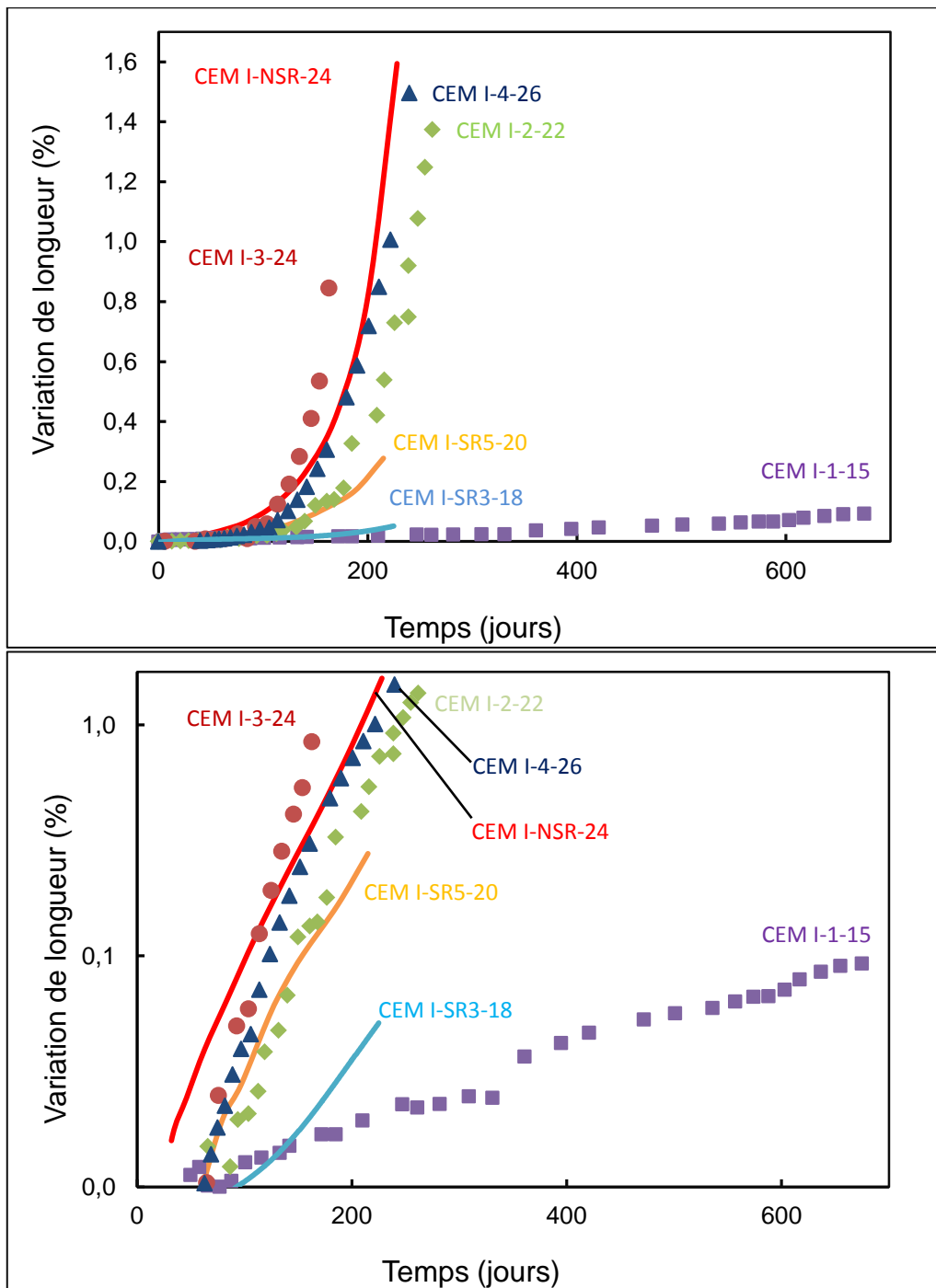


Figure 2.21. Variations de longueur en pourcentage (haut) et variations de longueur en log10 (bas) en fonction du temps

D'après la figure 2.22, les variations de masse de SR3-18 et SR5-20 sont décroissantes, et se rapprochent de celle de NSR-24. Il y a cependant une différence notable. Alors que les éprouvettes CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 et NSR-24 voient leur masse augmenter au même moment que leur longueur, ce n'est pas le cas pour les échantillons SR. Cela dit, le faible nombre de points disponibles amène une nuance à ces observations. En effet, SR5-20 semble atteindre un minimum avant 200 jours. Etant donné que sa longueur commence à augmenter très significativement à ce moment-là, il est fortement probable que la masse de l'échantillon aurait augmenté par la suite. La même conclusion ne peut être tirée en ce qui concerne SR3-18.

L'augmentation de longueur mesurée restait encore très faible, même si l'inflexion de la courbe semble assez marquée, notamment par rapport à CEM I-1-15 qui connaît une faible et très lente expansion longitudinale.

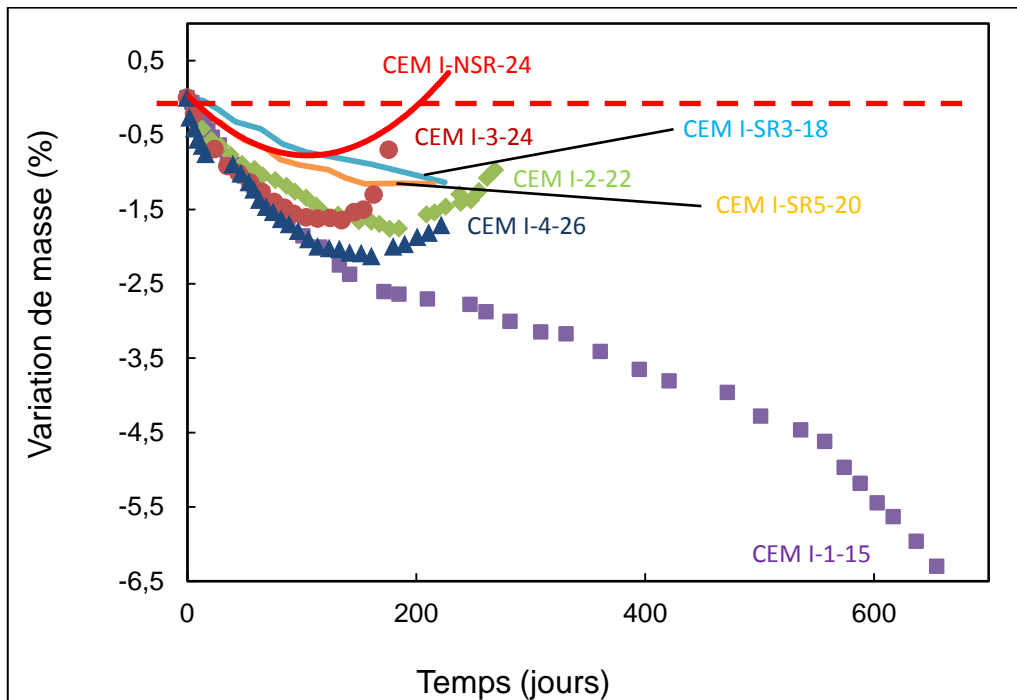


Figure 2.22. Variations de masse au cours du temps

En considérant que le mécanisme de dégradation de CEM I-1-15 est marqué, avant tout, par la lixiviation et la perte de matière, au contraire des autres ciments affectés principalement par la précipitation et la fissuration, la variation de masse met en lumière le rôle de la lixiviation et donne de précieux renseignements quant à l'appartenance d'un ciment à l'un ou l'autre des deux mécanismes définis. Il se peut que SR3-18 appartienne au groupe des ciments relativement expansifs et que la bascule se produise vers 250 jours (soit peu de temps après l'arrêt des mesures) ; ou bien SR3-18 présente un caractère proche de CEM I-1-15 pendant une durée plus longue et bascule plus tard vers le deuxième groupe. Ce qui en ferait un ciment intermédiaire. L'ettringite expansive pouvant se former même en présence de très petites quantités de C_3A (Gonzalez et Irassar, 1997), il semblerait plus probable que l'expansion déjà notable à 200 de SR3-18 le classe dans le groupe des ciments subissant majoritairement l'expansion longitudinale.

Quoi qu'il en soit l'effet du seuil de la teneur en C_3A semble présent et très net. En passant de 0 à 0,7 %, on passe d'un ciment non expansif (CEM I-1-15) à un ciment à expansion relativement rapide (SR5-20).

4.3. Etude expérimentale de la microstructure

4.3.1. Dégradation des échantillons au niveau microscopique

Variations de volumes microscopiques : Les variations de volume correspondant aux différents phénomènes de l'attaque sulfatique externe sont rassemblées dans la figure 2.23. Ces courbes mettent en avant la part de chaque phénomène dans la variation globale de volume.

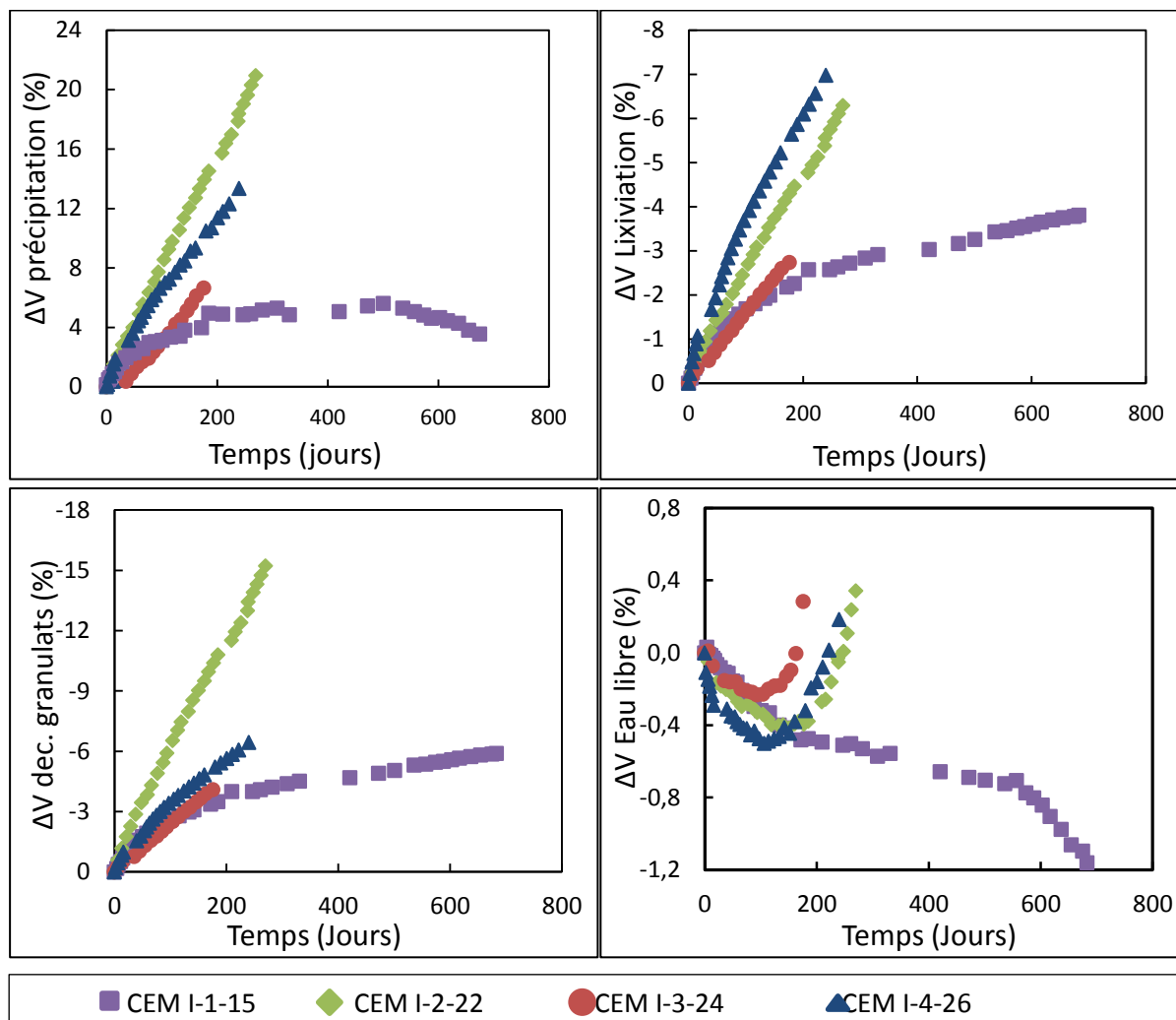


Figure 2.23. Variations de volume due à la précipitation (en haut à gauche), à la lixiviation (haut droit), au décrochement des granulats (bas gauche) et à l'eau libre (bas droite) des échantillons au cours du temps

Une fois de plus on retrouve deux tendances dans la phénoménologie de l'attaque sulfatique externe. CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 ont des variations de volumes élémentaires quasiment linéaires et très marquées. On peut envisager que, dans le cas hautement hypothétique où les échantillons auraient résisté aux pressions de cristallisation générées par la précipitation, les pentes des courbes auraient diminué et auraient une allure proche de celle de CEM I-1-15 avec le temps. Les fissures résultant de la précipitation vont influencer l'état de l'échantillon et donc par extension sa réponse face aux autres phénomènes. Ainsi, les fissures augmentent la surface de contact entre les échantillons et la solution agressive, entraînant une lixiviation importante. La perte de matière due à la lixiviation va favoriser le décrochement des

granulats. Les variations de volume liées à l'eau libre sont particulièrement représentatives du mécanisme de dégradation observé jusque-là pour ces trois ciments. Il y a d'abord une diminution de l'eau libre, due en partie à la destruction du réseau poreux en surface et de la précipitation des minéraux. Ensuite, avec l'apparition des fissures, l'eau libre augmente par la pénétration de la solution de sulfate. Le moment où les courbes changent de pente est identique à celui observé pour les autres variations macroscopiques (figures 2.12, 2.14, 2.16 et 2.17). On remarque alors que CEM I-2-22, malgré son mauvais comportement face à l'attaque sulfatique externe, fissure plus tard. Mais étant donné que les échantillons CEM I-2-22 sont ceux restés le plus longtemps en solution, donc les plus dégradés, les courbes correspondant aux autres phénomènes sont plus marquées.

Les variations de volumes élémentaires correspondant à CEM I-1-15 montrent une nouvelle fois sa bonne réponse face à l'attaque sulfatique externe. Les phénomènes se manifestent de manière moins marquée avec des pentes de courbes faibles. Cependant, la dégradation en surface est lente mais continue, et visible comme le montrent les photos et images reconstruites à partir de la microtomographie (figure 2.24).

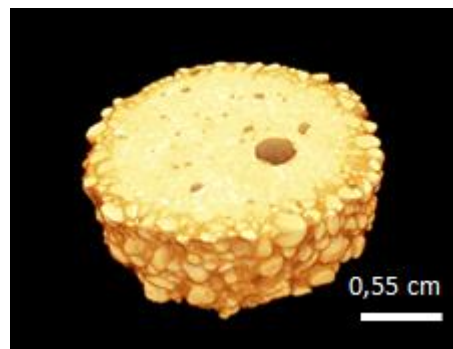


Figure 2.24. Reconstruction 3D par microtomographie d'échantillons dégradés CEM I-1-15 à 23 mois

Les rôles importants de la lixiviation et de la précipitation ont été soulignés par les différents types de mécanismes de dégradation observés. Les variations de volumes dues à la précipitation en fonction des variations de volumes dues à la lixiviation mettent en évidence une relation linéaire (figure 2.25).

Les variations dues à la précipitation restent plus importantes que celle dues à la lixiviation. Cette dernière concerne principalement la portlandite qui est un sel de calcium de structure cristalline trigonale simple. L'ettringite a une structure de minéral complexe faisant intervenir des oxydes d'aluminium octaédriques alternés avec des oxydes de calcium tétraédriques en colonnes reliées par des ponts hydroxydes et sulfates (Scholtzova, 2015). Le volume occupé par l'ettringite sera donc plus important que celui libéré par la portlandite. Le facteur entre les deux est à peu près identique pour CEM I-1-15, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 et se situe autour de 2,5 alors que pour CEM I-2-22 il est proche de 3.

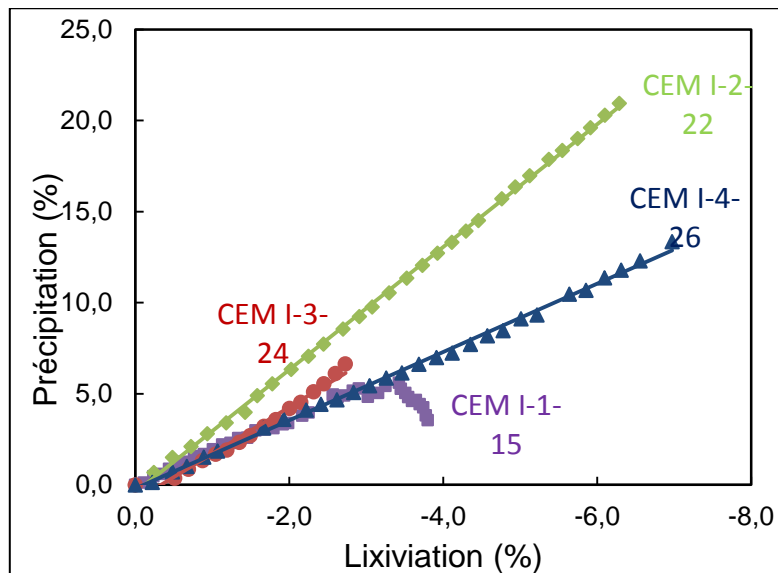


Figure 2.25. Variation de volume due à la précipitation en fonction de la variation de volume due à la lixiviation

L'élongation longitudinale mesurée sur les échantillons résultant de la précipitation de composés expansifs, les variations de longueur en fonction du pourcentage de précipitation ont été tracées et sont représentées figure 2.26.

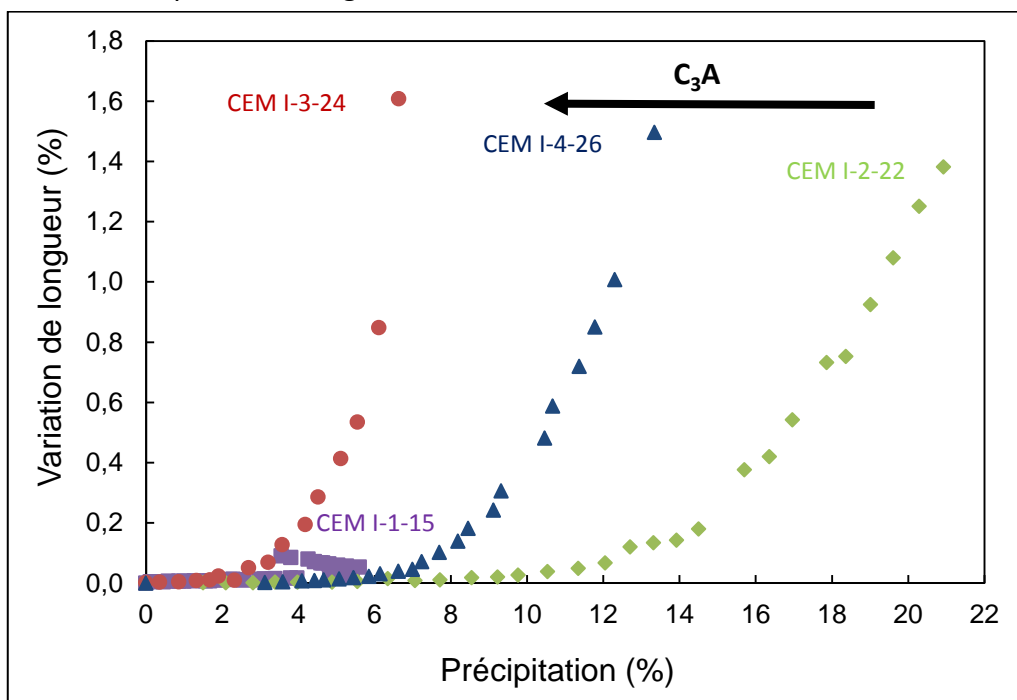


Figure 2.26. Variations de longueur des échantillons en fonction de la précipitation

On remarque tout de suite que même si CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 ont la même amplitude d'expansion longitudinale, le taux de précipitation pour l'atteindre est différent. En effet, 3% de précipitation suffit à CEM I-3-24 pour que l'expansion débute alors qu'il en faut 12% à CEM I-2-22. L'expansion ne dépend pas de la quantité d'ettringite précipitée (Müllauer et al., 2013). De plus, le début de l'expansion suit la quantité en C_3A initiale dans le clinker, CEM I-3-24 étant le ciment contenant le plus de C_3A et CEM I-2-22, le moins.

La masse volumique moyennée permet de mettre en évidence le phénomène majoritaire de l'attaque sulfatique externe. Les différentes courbes figure 2.27 mettent en lumière les deux types de comportements face à l'attaque sulfatique externe observés précédemment (figure 2.18).

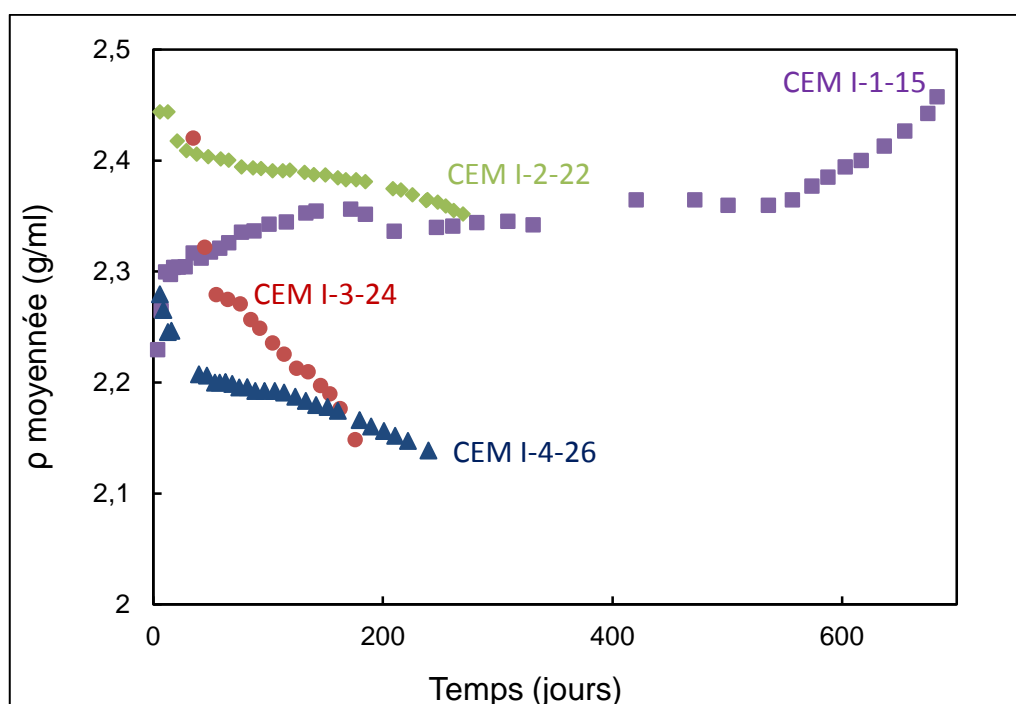


Figure 2.27. Variations de la masse volumique moyennée au cours du temps

Les paramètres qui ont permis de calculer la masse volumique moyennée sont reportés dans le tableau 2.7. Ils permettront d'analyser les courbes figures 2.27.

Tableau 2.7. Paramètres calculés pour les différents ciments

	M_{0ap}	ρ_{lix}	ρ_{prec}	$f_{lix,prec}$	f_{gra}
CEM I-1-15	28	2,28	2,1	1,7	0,2
CEM I-2-22.2	60	2,24	2,3	2,7	0,3
CEM-3-24.3	37	2,2	1,96	1,7	0,2
CEM-4-26.3	60	2,1	2	1,1	0,3
Ettringite	-	-	1,74	-	-
Gypse	-	-	2,3	-	-
Portlandite	-	2,24	-	-	-

M_{0ap} et ρ_{lix} correspondent respectivement à la masse molaire apparente et à la masse volumique du principal minéral lixivié. ρ_{prec} représente la masse volumique du principal minéral précipité. Ces valeurs correspondent à des tendances. $f_{lix,prec}$ est un facteur adimensionnel faisant le lien entre la lixiviation et la précipitation dans la variation de volume de l'échantillon. f_{gra} est également un facteur mathématique adimensionnel relatif au décrochement des granulats.

Les courbes correspondant à CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 ont une évolution décroissante : elles vont tendre vers la valeur de la masse volumique de l'eau (1 g/mL) mais aussi de l'ettringite (1,74 g/mL). Les échantillons subissant la lixiviation et la perte de matière, les courbes sont placées autour de valeurs proches de la masse volumique de la portlandite (2,24 g/mL) et des grains de sable (2,5 g/mL). CEM I-1-15 a une courbe qui, au contraire, tend vers les valeurs supérieures. La courbe se trouve très haut, tendant vers les valeurs correspondant à la masse volumique des granulats (2,5 g/L). Les mesures de perte de masse et les images obtenues par microtomographie ont montré la réalité visible de cette perte de granulats (figure 2.19).

Les valeurs de teneurs en portlandite, calcite et sulfates dans les témoins et échantillons après dégradation ont été déterminées par ATG et sont reportées dans le tableau 2.8.

Tableau 2.8. Teneur en portlandite, calcite et sulfates des échantillons dégradés et des éprouvettes témoins

	Ca(OH) ₂ (%)	CaCO ₃ (%)	SO ₄ (%)
CEM I-1-15 (23 mois) <i>Témoin</i>	7,2 21,5	4,9 9,1	10,1 2,8
CEM I-2-22 (9 mois) <i>Témoin</i>	9,9 22,6	3,1 7,8	16,2 4,1
CEM I-3-24 (6 mois) <i>Témoin</i>	9,0 22,4	3,7 6,7	12,6 4,4
CEM I-4-26 (8 mois) <i>Témoin</i>	11,2 29,5	2,8 9,4	13,8 5,1

Tous les échantillons dégradés ont moins de portlandite et de calcite que les témoins. La différence dans les quantités de portlandite mesurées entre échantillons dégradés et sains s'explique par la lixiviation. Les échantillons baignent dans une solution de sulfate dont le pH est maintenu à 7.5 par des ajouts dosés d'acide nitrique. La portlandite est dissoute et relâche des ions OH⁻ en solution pour faire remonter le pH. La calcite est aussi moins présente dans les échantillons que dans les témoins, car ceux-ci ont été plongés dans de l'eau du réseau, riche en ions carbonates notamment. L'eau utilisée pour préparer la solution de sulfate de sodium est une eau déminéralisée, il n'y avait donc pas d'ions carbonates pour former de la calcite dans les échantillons.

A l'inverse, la quantité de sulfates est évidemment plus importante dans les échantillons. Pour les ciments CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26, qui ont montré des signes visibles d'expansion, donc de réactions des sulfates avec la matrice cimentaire par la formation de

composés expansifs, la quantité de sulfates mesurée est plus importante suivant le nombre de jours passé en solution. CEM I-1-15 est resté 23 mois mais contient le moins de sulfates, la différence dans la pénétration des sulfates ne vient pas d'une différence de la structure poreuse. Les quatre ciments utilisés sont des CEM I et les mortiers ont été préparés avec le même rapport E/C de 0.6. Il n'y a donc pas de différence majeure dans la porosité de base des mortiers. C'est la fissuration rapide des échantillons CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 qui a favorisé et accéléré la pénétration des sulfates.

La comparaison des valeurs obtenues pour les échantillons CEM I-1-15 et les témoins correspondants permet de voir qu'après 683 jours, il y a eu pénétration des sulfates dans les échantillons. Malgré cela, nous avons enregistré une expansion relativement modérée et une absence totale de la fissuration. CEM I-1-15 se démarque des autres ciments par sa teneur nulle en C_3A , il ne peut théoriquement pas former d'ettringite expansive. Même si la teneur en sulfates mesurée est inférieure à celle des autres échantillons, elle reste du même ordre de grandeur. Il est donc envisageable que la concentration des sulfates dans les échantillons de CEM I-1-15 est suffisante pour conduire à la formation d'ettringite en présence d' Al^{3+} et Ca^{2+} . Mais l'absence de C_3A combinée à la forte lixiviation de l'échantillon en surface (c'est-à-dire la partie en contact avec les sulfates où la concentration en sulfates sera la plus élevée), donne un environnement pauvre en calcium et aluminium. La précipitation de l'ettringite est donc limitée en surface de l'échantillon, d'autant plus que les zones les plus dégradées se détachent progressivement de l'échantillon.

La figure 2.28 présente les résultats des mesures de porosité accessible à l'eau effectuées sur les échantillons après dégradation et les témoins. Les éprouvettes dégradées ont toutes une porosité plus importante que celle des témoins. Le classement est respecté entre les éprouvettes saines et dégradées à la seule différence des échantillons CEM I-2-22 qui ont une porosité aussi importante que celle de CEM I-4-26, ce qui n'est pas le cas pour les témoins. Cela vient sans doute, une fois de plus, du fait que la dégradation des échantillons CEM I-2-22 a été la plus avancée (les échantillons sont restés le plus longtemps en solution après l'apparition des premières fissures). Il est probable que les fissures plus importantes et présentes sur CEM I-2-22 que sur CEM I-4-26 aient pallié la différence de porosité observée sur les témoins respectifs. CEM I-3-24 se démarque à la fois par une porosité moindre (échantillons et témoins) et un plus faible écart entre les échantillons dégradés et sains. Il est important de rappeler que CEM I-3-24 a été retiré relativement tôt de la solution de sulfate avant la formation importante de fissures. La porosité de l'échantillon n'est donc pas beaucoup plus élevée que celle du témoin.

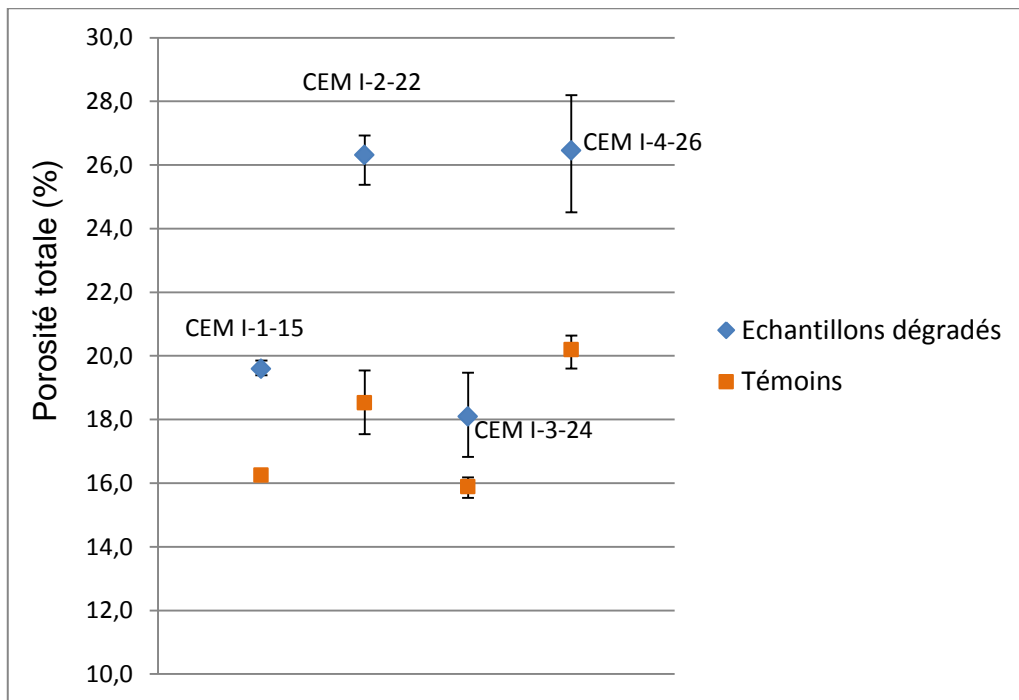


Figure 2.28. Porosité des échantillons dégradés et des témoins à l'état final de dégradation

Les observations qui peuvent être tirées des résultats concernant CEM I-1-15 sont différentes, étant donné le mécanisme particulier observé à travers les mesures de suivi de dégradation et les images de microtomographie (figure 2.19). CEM I-1-15 n'a pas fissuré, mais la lixiviation a endommagé notablement la surface de l'échantillon entraînant perte de matière et de granulats.

4.3.2. Apparence des échantillons

Sur les photos répertoriées dans le tableau 2.9, la comparaison avec les éprouvettes témoins saines conservées dans l'eau du robinet le temps des essais met en lumière la dégradation subie par les échantillons. On observe que les éprouvettes CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 sont dégradés en surface et présentent plusieurs fissures.

Les éprouvettes CEM I-2-22 sont particulièrement dégradées, elles sont restées plusieurs jours en solution après l'apparition des premières fissures. Outre les nombreuses fissures bien visibles et une déformation nette des éprouvettes (qui se « courbent »), la surface présente les signes évidents de la perte de matière due à la lixiviation. La comparaison avec les éprouvettes témoins est très parlante sur ce point.

Tableau 2.9. Aspects des éprouvettes saines (haut) et dégradées (bas)

CEM I-1-15	
CEM I-2-22	
CEM I-3-24	
CEM I-4-26	

Les éprouvettes CEM I-4-26 présentent des fissures très fines mais moins visibles que celles de CEM I-2-22 bien que les deux échantillons aient atteint des variations de longueur similaire. Leur surface est aussi moins dégradée.

Etant restées moins longtemps en solution de sulfates, les éprouvettes CEM I-3-24 sont celles qui ont la surface la moins dégradée ; une différence nette est visible avec les éprouvettes témoins. Malgré l'absence de fissures aussi nettes que celle observables sur CEM I-2-22, les éprouvettes présentaient des signes de fragilité. Une des éprouvettes s'est en effet rompue lors

de manipulations post-essai. Il a été alors possible d'observer l'évolution des fissures créées au niveau de la rupture (figure 2.29).



Figure 2.29. Fissures sur éprouvette CEM I-3-24 dégradée

Les éprouvettes CEM I-1-15 ont la surface la plus dégradée de tous les échantillons compte tenu de leur durée de dégradation plus longue. On peut aussi noter l'effet très net de la lixiviation qui met les grains de sables à nu. La manipulation des échantillons, malgré un soin extrême, entraînait inévitablement la perte de granulats descellés en surface. Il n'y a cependant aucune fissure visible.

5. Bilan

Cette thèse a permis de définir une étude mettant en jeu un protocole expérimental éprouvé (Rozière, 2007 ; El Hachem, 2010) et une méthode d'évaluation novatrice (Massaad, 2016) permettant le suivi global d'une dégradation par l'attaque sulfatique externe, afin d'évaluer expérimentalement la formule de Sadran.

L'objectif premier de ce chapitre a été de vérifier expérimentalement si l'indice de Sadran pouvait refléter la capacité d'un ciment à former de l'ettringite expansive. Les résultats obtenus lors de cette étude ont montré que deux ciments ayant un indice de Sadran identique peuvent avoir des comportements totalement différents face à l'ASE. Nous avons observé qu'un ciment ayant un indice de Sadran dans le domaine des ciments résistants aux sulfates (CEM I-2-22), a cependant subi des dégradations similaires à celles de ciments ayant des indices de Sadran non conformes. La teneur en C_3A semble être le facteur déterminant. Les normes européennes prennent d'ailleurs en compte la teneur en C_3A pour définir un ciment comme résistant aux sulfates.

Quant à utiliser l'indice de Sadran comme un moyen de refléter à la fois l'importance de C_3A pour la formation d'ettringite expansive et de C_3S pour la formation de portlandite et donc la sensibilité à la lixiviation, les résultats obtenus dans cette étude apportent une réponse négative. En effet même si les deux phénomènes sont concomitants, l'un prend forcément le pas sur l'autre. NSR-24.7 subit avant tout l'expansion et CEM I-1-15 la lixiviation. CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 subissent les deux mais « en deux temps ». On peut les classer quant

à leur capacité à subir la lixiviation en fonction du rayon minimum atteint mais le classement ne suit pas celui des indices de Sadran – il suit plutôt la teneur en portlandite. Les classer après qu'ils ont subi l'expansion est plus délicat et peu pertinent dans l'absolu. En effet alors que la lixiviation est un phénomène qui est grandement contrôlé par les conditions expérimentales, le maximum d'expansion longitudinale dans notre cas est beaucoup moins sensible. De ce fait l'indice de Sadran ne peut être considéré comme un résumé des deux phénomènes majeurs de l'attaque sulfatique externe. Il faut procéder en cascade, tout d'abord il convient de regarder la teneur en C_3A pour savoir si un ciment sera enclin à subir l'expansion puis s'intéresser à sa teneur en portlandite après hydratation (donc au C_3S). L'effet de seuil des C_3A reste à déterminer. La teneur en C_3A plus faible de CEM I-2-22 retarde le moment de l'apparition des déformations longitudinales et transversales, mais celles-ci sont toujours présentes et s'expriment fortement et de manière irréversible. Il se peut que plus la teneur en C_3A diminue plus l'apparition de l'expansion est retardée et qu'à partir d'une certaine teneur, il y ait un basculement sur un mécanisme de dégradation identique à celui observé pour CEM I-1-15.

Le mécanisme de dégradation particulier, sans expansion longitudinale, de CEM I-1-15, pose la question de l'utilisation de la variation de longueur comme indicateur unique. En effet, la majorité de la dégradation de ce matériau vient de la perte de matière liée à la lixiviation. Les effets sur l'échantillon sont notables rapidement (dès 3 mois) alors qu'une augmentation de longueur extrêmement faible, au regard de ce qui a pu être mesuré sur les autres échantillons, commence à partir de 400 jours. Il n'est cependant pas possible d'affirmer que CEM I-1-15 n'a subi aucune dégradation pendant 400 jours. La méthode de suivi présentée ici permet de mettre en lumière l'effet délétère de la lixiviation sur CEM I-1-15. La variation de longueur est un outil qui permet de classer sur la base de l'expansion, or l'expansion est une conséquence irréversible. Un échantillon dont la longueur augmente ne peut pas être considéré comme résistant aux sulfates, mais un ciment qui ne souffre pas ou très peu d'expansion subira malgré tout de la dégradation. Cette dégradation sera certes moins violente que l'expansion qui conduit inévitablement vers l'apparition de fissure mais aura une influence non négligeable sur la réponse du matériau face à l'attaque sulfatique externe. En résumé la variation de longueur permet de distinguer les ciments résistants aux sulfates des ciments non résistants mais pas de distinguer les ciments de ces groupes entre eux. Pour ce faire, la variation de longueur doit être couplée avec d'autres indicateurs, notamment la variation de volume et la variation de rayon.

Chapitre III - Comportement des mortiers et bétons face à l'ASE : effets du liant et du pré-conditionnement

1. Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence le mécanisme de dégradation particulier du ciment CEM I à faible teneur en aluminates (CEM I-1-15). La variation de longueur ou expansion reflète la précipitation de phases résultant de l'action des sulfates. Elle reste le critère le plus communément utilisé pour définir le comportement d'un matériau cimentaire exposé aux sulfates (Cao et al., 1997 ; Bonakdar et al., 2010 ; Higgins, 2003), mais il a aussi été montré que la sensibilité de cet indicateur face à certains ciments soulève des questions. En effet, CEM I-1-15 n'a pas connu d'expansion au regard des résultats obtenus pour les autres ciments et des critères habituels (ASTM C 1012, SVA-Verfahren), et s'est surtout distingué par une perte de matière importante. Il a tout de même subi tardivement une expansion significative, commençant après 400 jours et atteignant +0,1 % de variation de longueur à 700 jours. Des durées d'essai de dégradation en vue d'une qualification du caractère plus ou moins résistant d'un matériau cimentaire supérieures à 400 jours sont inapplicables dans un contexte industriel, marqué par des impératifs économiques. De plus pour des raisons matérielles propres, il a été décidé, dans notre cas, d'arrêter les essais à 700 jours. Mais quid de la poursuite de l'expansion de ce ciment ? La courbe de l'évolution de longueur de CEM I-1-15 est linéaire et non exponentielle comme les ciments non résistants aux sulfates ou « réactifs ». Cependant, ne peut-on envisager une poursuite de l'expansion après 700 jours et donc un maximum au-delà de 0,1 % de variation de longueur ? Se pose alors la question du temps de réponse, et, en filigrane, de son éventuel raccourcissement.

En effet, deux comportements bien distincts ont été observés dans le chapitre II, avec CEM I-1-15 en unique représentant du second comportement. Mais il est envisageable que d'autres ciments appartiennent au même groupe. Alors que les résultats exposés précédemment ont montré que la teneur en C_3A semble avoir une influence déterminante pour des ciments CEM I, le cas des autres types de ciment n'a pas été abordé. Les normes établies pour définir les ciments résistants aux sulfates sont basées sur un contrôle de la composition de ces derniers. Outre les ciments CEM I à faible teneur en C_3A , les ciments résistants aux sulfates sont les ciments aux laitiers. En effet, les ciments CEM III contenant plus de 60 % de laitier sont considérés comme résistants aux sulfates. N'entrant pas dans les normes concernant la résistance aux sulfates du fait de leur composition, les ciments CEM V sont composés de clinker, de cendres volantes et de laitiers. Ne pouvant, en cela, pas être qualifiés a priori comme résistants aux sulfates, ils montrent, cependant, un bon retour d'expérience dans des environnements riches en sulfates. La qualification des nouveaux ciments composés CEM V, en tant que ciments résistants aux sulfates, ne peut donc passer que par la mise en œuvre d'une procédure de test et par une analyse spécifique des résultats expérimentaux afin de décrire et

définir précisément leur comportement lors d'une attaque sulfatique externe. Mais du fait du bon retour d'expérience de ces ciments face aux sulfates, permettant d'anticiper un comportement à faible expansion proche de CEM I-1-15, la question du temps de réponse est alors inévitable à nouveau.

D'autre part, le chapitre II a décrit des comportements à partir d'échantillons de mortiers. Cependant, on ne peut pas se limiter à cette échelle et la transposition des résultats aux bétons n'est pas une évidence. La mise en œuvre d'essais sur béton requiert des échantillons plus volumineux du fait de la présence des granulats. Le temps de pénétration des sulfates, étape cinétiquement limitante, et par extension, le temps de réponse s'en trouvent alors augmentés.

Dans le chapitre I la question du temps de réponse a été abordée par une revue de différents essais. Certaines procédures comportent un pré conditionnement thermique suivi d'une phase de saturation sous vide permettant de s'affranchir de la phase de diffusion des sulfates. C'est le cas de l'essai proposé par Messad (Messad, 2010). Dans la dernière version de ce protocole, les échantillons sont séchés à 80 °C jusqu'à masse constante puis saturés sous vide par une solution de sulfates identique à la solution d'attaque. Avec ce pré conditionnement thermique sur des échantillons de bétons, les auteurs ont obtenu des résultats en 12 semaines. Toutefois, les éprouvettes de béton étaient fabriquées à partir de ciments non résistant aux sulfates. Au-delà de la réduction du temps de réponse d'un matériau cimentaire non résistant aux sulfates, l'accélération proposée permet-elle de caractériser des ciments non réactifs aux sulfates de par leur composition, tel CEM I-1-15 ? Le second point important concerne la modification du mécanisme d'attaque. Bien que la question ait été abordée, on peut s'interroger sur les modifications de la microstructure et la nature des phases formées. L'autre essai basé sur un pré-conditionnement thermique est un essai normé suisse SIA 262/1:2013 impliquant des cycles de séchage et immersion. Les échantillons sont soumis à un séchage à 50 °C pendant 12 heures puis immergés dans une solution de sulfates pendant 48 heures. Les cycles sont répétés 4 fois.

La problématique principale que pose un essai accéléré est sa représentativité. Même si tous les essais présentent des limites quant à leur représentativité, la phase de pénétration des sulfates reste caractéristique de l'attaque sulfatique externe. De plus, le séchage peut avoir une incidence non négligeable sur les hydrates de la pâte de ciment et cette influence peut varier en fonction de la nature du ciment.

Il est alors envisageable de raccourcir le temps de réponse de l'essai par une caractérisation de la dégradation ne se limitant pas à la seule mesure de l'expansion. C'est la proposition formulée en conclusion du deuxième chapitre, s'appliquant particulièrement au cas des ciments non réactifs face aux sulfates (dans le sens où ils ne subissent pas ou peu d'expansion). Il est effectivement apparu que les échantillons de mortiers du ciment concerné étaient effectivement très dégradés en surface par la perte de matière. De plus ce type de dégradation était fortement marqué dès les premiers jours, avec un temps de réponse relativement court. Il serait alors envisageable d'appliquer la méthode d'analyse présentée dans le chapitre

précédent, permettant une description globale de la dégradation même en l'absence d'expansion significative à des ciments non réactifs aux sulfates, tels les ciments CEM V, afin de les positionner par rapport à des ciments dont le comportement est mieux connu. La méthode d'analyse proposée permet aussi d'étudier l'influence du pré-conditionnement sur la phénoménologie de l'attaque, par identification des évolutions microscopiques.

Les différentes problématiques abordées dans cette introduction font l'objet d'une longue étude dont ce chapitre rendra compte. D'une part, la caractérisation de ciments CEM V s'effectuera par la mise en place d'un essai au cours duquel des ciments résistants aux sulfates par leur composition tiendront lieu de référence. D'autre part, deux lots d'éprouvettes de chaque ciment sont testés, ce qui a permis d'appliquer un pré-conditionnement thermique dont le protocole proposé par Messad (Messad, 2009). Il sera alors possible de voir si le pré-conditionnement thermique permet une diminution du temps de réponse à la dégradation. De plus, la comparaison des résultats avec les éprouvettes non pré-conditionnées amènera une réponse quant à la question de la modification du mécanisme de dégradation par le pré-conditionnement thermique. Pour cette étude, le choix s'est porté sur quatre ciments : deux ciments résistants aux sulfates, un ciment Portland à teneur nulle en C_3A et un ciment au laitier CEM III, et deux ciments composés à base de laitier et de cendres volantes CEM V. Conditionnés sous forme d'éprouvettes de mortier cylindriques, ils sont exposés à une solution de sulfates. La température, la concentration et le pH sont maintenus constants. Le suivi macroscopique est basé sur des mesures de variations de longueur, masse, masse dans l'eau et sur les volumes d'acide ajoutés. La méthode d'analyse sera celle présentée dans le chapitre II, permettant de déterminer la solution optimale pour la caractérisation du processus de dégradation entre le choix des indicateurs tels que la variation de volume ou de rayon, ou la diminution du temps de réponse.

Dans le même temps, des essais de dégradation sur béton ont aussi été mis en place :

- Deux essais « accélérés » selon la méthode de pré conditionnement thermique et selon les cycles de séchage immersion.
- Un essai « non accéléré » dont les résultats ont été analysés par la méthode présentée dans le chapitre II.

2. Programme expérimental

Le programme expérimental mis en place pour les différents échantillons est résumé dans les tableaux 3.1 et 3.2.

Tableau 3.1. Programme expérimental sur mortiers

	CEM I-1-15	CEM III	CEM V 1	CEM V 2
Essai sans pré-conditionnement	Mortier CEM I-1-15	Mortier CEM III	Mortier CEM V 1	Mortier CEM V 2
Essai avec pré-conditionnement	Mortier CEM I-1-15 PC	Mortier CEM III PC	Mortier CEM V 1 PC	Mortier CEM V 2 PC
Échantillon sain	Caractérisation sur éprouvette de mortier à chaque étape du pré-conditionnement	-	-	Caractérisation sur éprouvette de mortier à chaque étape du pré-conditionnement

Tableau 3.2. Programme expérimental sur béton

	CEM I SR3	CEM III/A	CEM I + V30 %
Essai sans pré-conditionnement	Béton B15	Béton B17	Béton B18
Essai avec pré-conditionnement	Béton B15 PC	Béton B17 PC	Béton B18 PC
Essai norme suisse SIA	Béton B15 SIA	Béton B17 SIA	Béton B18 SIA

3. Ciments et mortiers

3.1. Matériaux

Les ciments CEM V testés sont du type CEM V/A 32,5 N et du type CEM V/A 42,5 N, nommés respectivement CEM V 1 et CEM V 2 (tableau 3.1). Les deux autres ciments sont CEM I et un ciment aux laitiers CEM III/B, nommés respectivement CEM I et CEM III. Les compositions chimiques des ciments sont présentées dans le tableau 3.3. Les mélanges de mortier sont dérivés de la composition de mortier standard (EN 196-1) en maintenant le volume de sable et de pâte de ciment constants. Afin de faciliter la pénétration des sulfates, un ratio eau/ciment de 0,6 a été choisi. Du sable normalisé siliceux a été utilisé.

Tableau 3.3. Composition chimique des ciments

		CEM I	CEM III/B	CEM V 1	CEM V 2
Composition minéralogique (%)	Alite	55,8	53,8	64,4	61,9
	Bélite	17,6	11,5	11,1	20,2
	Aluminates	1,3	7,7	11,1	3,9
	Ferrites	10,4	3,8	4,4	12,5
Phase amorphe (%)		-	74	49	44

Pour chaque ciment et procédure d'essai, le mélange de mortier est préparé selon la norme NF EN 196-1. Les échantillons sont conditionnés sous forme de cylindres de 160 mm de long et de 20 mm de diamètre. Les échantillons sont retirés de leurs moules lorsque leur résistance à la compression a atteint 20 MPa, puis placés dans de l'eau saturée en chaux pendant 28 jours. Des échantillons témoins sont également réalisés pour chaque ciment puis conservés dans de l'eau du réseau afin de distinguer les effets de l'hydratation et de l'attaque sulfatique.

3.2. Procédure expérimentale

3.2.1. Pré-conditionnement thermique

Pour chaque ciment, quatre échantillons sont fabriqués. Deux de ces échantillons sont choisis pour subir l'étape de pré-conditionnement thermique, mise en place selon une version modifiée du protocole présenté par Messad (Messad, 2009). Les échantillons sont d'abord séchés à 60 °C, au lieu de 80 °C, jusqu'à masse constante (jusqu'à ce que la variation de masse à 24 heures soit inférieure à 0,1 %). Une température inférieure à 80 °C a été choisie en raison de la sensibilité des hydrates. Lors de mesures ATG, la perte d'eau commence vers 80 °C (El Hachem, 2010). Cette étape de séchage a duré environ 1 semaine pour tous les échantillons. Les échantillons passent ensuite par la phase de saturation. Ils sont placés sous vide dans un dessiccateur pendant 4 heures. Une solution de sulfate de concentration identique à celle de la solution d'attaque utilisée par la suite (4,44 g/L soit 3 g/L en sulfates) est ajoutée. Les échantillons restent sous vide et en solution pendant 44 heures. Cette étape conclut le pré-conditionnement.

3.2.2. Essais de dégradation

Les conditions expérimentales des essais de dégradation sont identiques à celles présentées dans le chapitre II section 3.2.2. Les échantillons sont placés dans des cellules remplies d'une solution de sulfate de sodium de concentration 3 g/L en sulfate. Le pH est maintenu constant à 7,5 par des ajouts dosés d'acide nitrique 0,5 M. La température est régulée à 20 °C par circulation d'eau dans la double paroi des cellules. La solution d'attaque est homogénéisée par

agitation magnétique. Les solutions sont renouvelées lorsque la limite de 15 mL d'acide nitrique ajouté est atteinte. A chaque renouvellement de solution, les mesures de suivi sont appliquées sur toutes les éprouvettes.

3.2.3. Stratégie d'analyse des données et caractérisation de la microstructure

La stratégie d'analyse appliquée est la même que celle présentée dans le chapitre II section 3.2.3.

3.2.4. Caractérisation de la microstructure

L'évolution de la microstructure est déterminée par les analyses suivantes :

Analyses thermogravimétriques : Lorsque les essais de dégradation sont terminés, un tronçon de 1 cm d'épaisseur est prélevé dans chaque échantillon et sur éprouvette témoin. Le tronçon de mortier est broyé et tamisé à 0,16 mm. Les mesures ATG sont effectuées pour déterminer les quantités de portlandite, calcite et sulfates. La méthode d'analyse des résultats est explicitée chapitre II section 3.2.3.1 paragraphe « analyses thermogravimétriques ».

Porosimétrie au mercure : Une section des éprouvettes de mortiers d'épaisseur 1,5 cm est prélevée sur les échantillons sains à chaque étape du pré conditionnement. Les mesures sont effectuées sur le porosimètre Micromeritics AUTOPORE IV 9500. La gamme de diamètre des pores varie de 3 nm à 1 mm. Les courbes d'intrusion de mercure sont analysées afin de déterminer la distribution de la taille des pores, la porosité et le diamètre médian des pores.

Diffraction des rayons X : Des analyses DRX ont été mises en place sur certains échantillons pour suivre l'évolution des phases minérales à chaque étape du pré-conditionnement thermique afin de connaître l'influence de ce dernier.

Les échantillons sont broyés puis tamisés à 0,16 mm. Puis, ils sont conservés dans de l'isopropanol pour arrêter l'hydratation avant de subir les tests.

Les diffractogrammes sont constitués à partir d'un dispositif Bruker D4 de configuration θ - 2θ et de rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda \text{ CuK}\alpha = 1,54$) à 40 KV et 40 mA. Les échantillons sont analysés à un pas de rotation de 2θ de $0,02^\circ$ et à une vitesse de rotation de $0,5 \text{ s / pas}$ sur un angle total de 70° .

Les mesures sont effectuées sur différents échantillons de CEM I-1-15 et CEM V 2 aux étapes suivantes :

- Sur éprouvette saine après 28 jours dans l'eau saturée en chaux
- Sur éprouvette saine après séchage à 60°C
- Sur éprouvette saine après re-saturation dans une solution de sulfates de sodium à 3 g/L pendant 1 mois

Microtomographie : Des reconstructions 3D de sections d'éprouvettes dégradées ont été obtenues à partir d'images en microtomographie. Elles permettent d'observer la dégradation des éprouvettes.

3.3. Résultats et discussion

3.3.1. Mesures de suivi macroscopique

Comme il a été dit et démontré dans les chapitres précédents, la conséquence directe de l'attaque sulfatique externe est la formation de composés expansifs dans la matrice cimentaire. Il en découle une expansion longitudinale pouvant conduire à la fissuration du matériau. De ce fait, la variation de longueur est l'indicateur le plus utilisé pour caractériser la dégradation d'un matériau lors de l'attaque sulfatique externe. Les variations de longueur mesurées pour les échantillons sans pré-conditionnement sont représentées sur la figure 3.1.

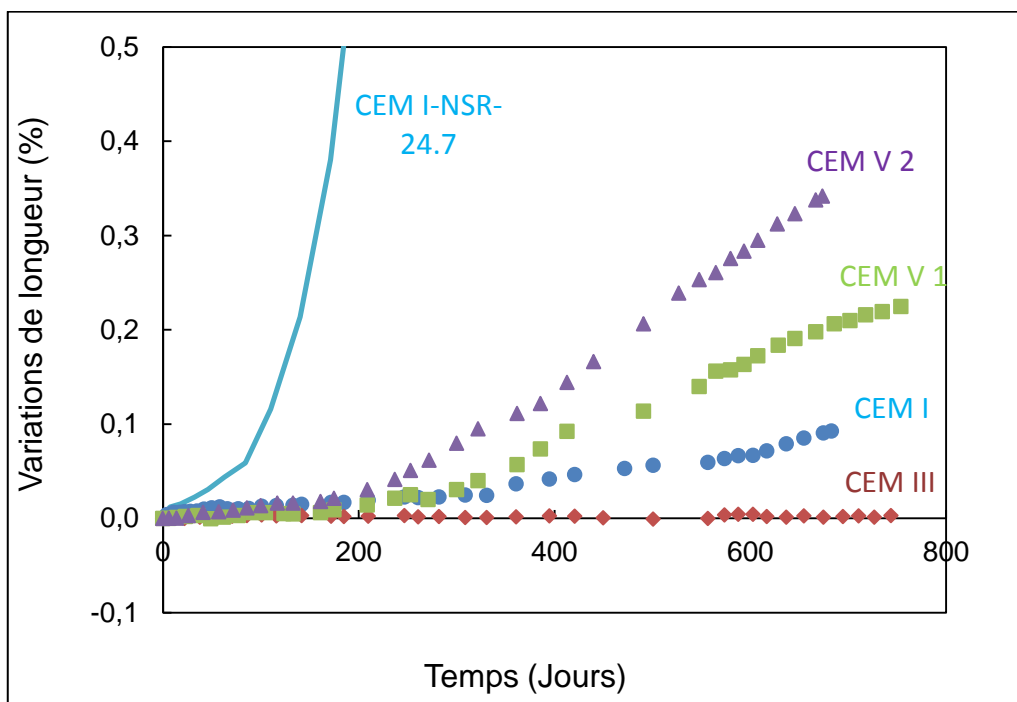


Figure 3.1. Variations de longueur des mortiers sans pré-conditionnement

On observe que CEM III ne présente aucune variation de longueur significative après 2 ans environ. A l'opposé, CEM V 2 est l'échantillon qui a l'augmentation de longueur la plus importante : 0,34 % après 22,5 mois. C'est aussi l'échantillon pour lequel l'expansion commence le plus tôt, après 200 jours. Vient ensuite CEM V 1 avec une augmentation de longueur de 0,25 % à 820 jours. Il commence à s'allonger vers 300 jours. Enfin, il y a CEM I qui atteint 0,09 % d'expansion longitudinale à 680 jours. Les valeurs d'élongation d'un ciment non résistant aux sulfates NSR-24.7, reprises du chapitre II et testés dans les mêmes conditions ont été rajoutées. On voit alors la différence de comportement caractéristique. L'augmentation de longueur du ciment non résistant aux sulfates commence très rapidement et se poursuit de façon exponentielle alors que pour les 4 ciments testés dont la longueur augmente, l'évolution est quasiment linéaire.

La figure 3.2 représente les variations de longueur des échantillons avec pré conditionnement, différenciés par l'acronyme PC. On remarque tout de suite que seuls CEM I et CEM III ont un

comportement similaire avec et sans expansion. CEM III PC n'a pas d'augmentation de longueur. CEM I PC présente une augmentation de longueur sensiblement plus importante que CEM I, l'échantillon atteint 0,11 % à 530 jours, contre 0,09 % à 680 jours pour CEM I. Mais les différences les plus notables s'observent pour les deux échantillons CEM V. CEM V 1 PC a une très faible augmentation de longueur (0,04 % à plus de 600 jours). Encore plus remarquable, CEM V 2 PC ne présente aucune augmentation de longueur après plus de 600 jours alors que l'échantillon sans pré conditionnement avait vu sa longueur augmenter dès 200 jours pour atteindre le maximum des 4 échantillons. **L'effet du pré conditionnement sur le mécanisme de dégradation est visible**, mais donne des résultats différents de ceux attendus, il n'y a pas d'accélération uniforme de la dégradation, au moins au niveau de l'expansion longitudinale.

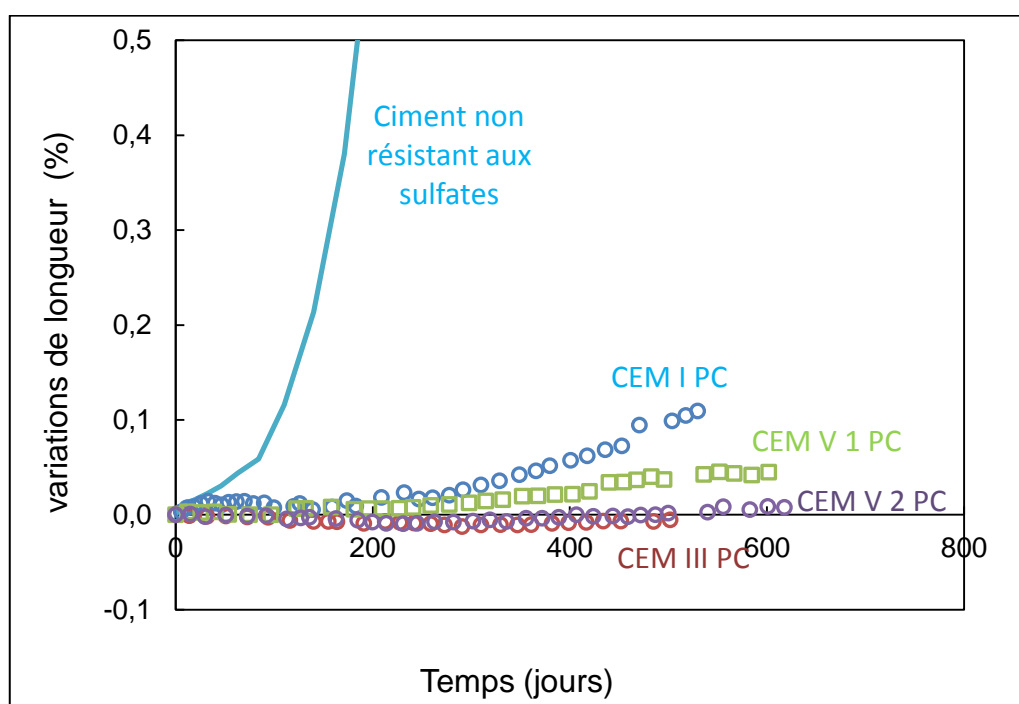


Figure 3.2. Variations de longueur des mortiers avec pré conditionnement

La relation entre variations de longueur des échantillons pré-conditionnés et celles des échantillons sans pré conditionnement pour CEM V 1 et CEM I est tracée sur la figure 3.3. Il apparait deux effets contraires du pré conditionnement. Dans le cas de CEM I, il y a une accélération sensible de l'expansion longitudinale de CEM I PC. Au contraire, CEM V 1 PC a une expansion nettement plus faible que CEM V 1.

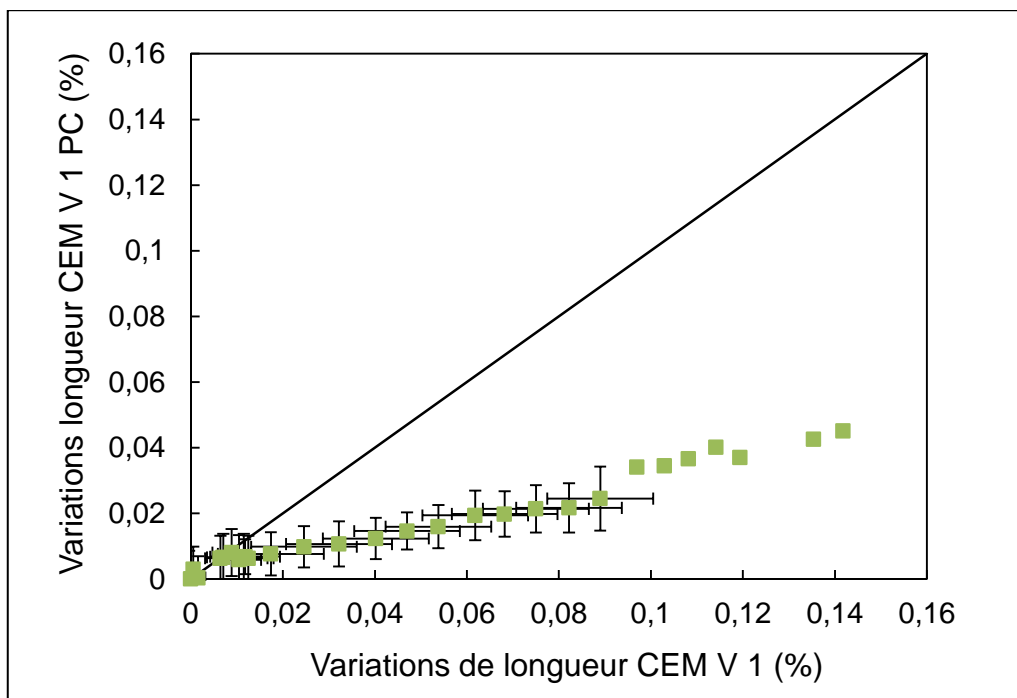
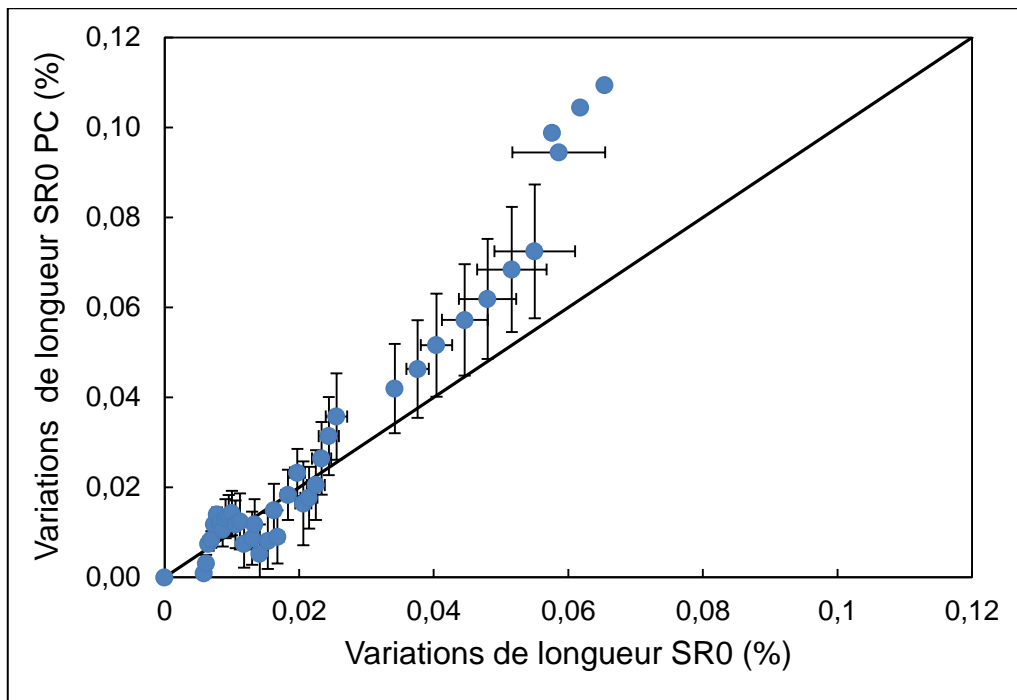


Figure 3.3. Variations de longueur des échantillons avec pré conditionnement en fonction des variations de longueur des échantillons sans pré conditionnement de CEM I (haut) et CEM V 1 (bas)

La variation de longueur en tant qu'indicateur donne plusieurs informations, cependant il ne permet pas de rentrer dans les détails du mécanisme de dégradation. En effet, aucun des échantillons ne montre de variations de longueur avant 200 jours. Or, comme vu précédemment, il est peu probable qu'ils n'aient dans ce laps de temps subi aucune dégradation. La perte de matière en surface étant probable, les variations de masses des échantillons ont été mesurées et sont représentées figure 3.4.

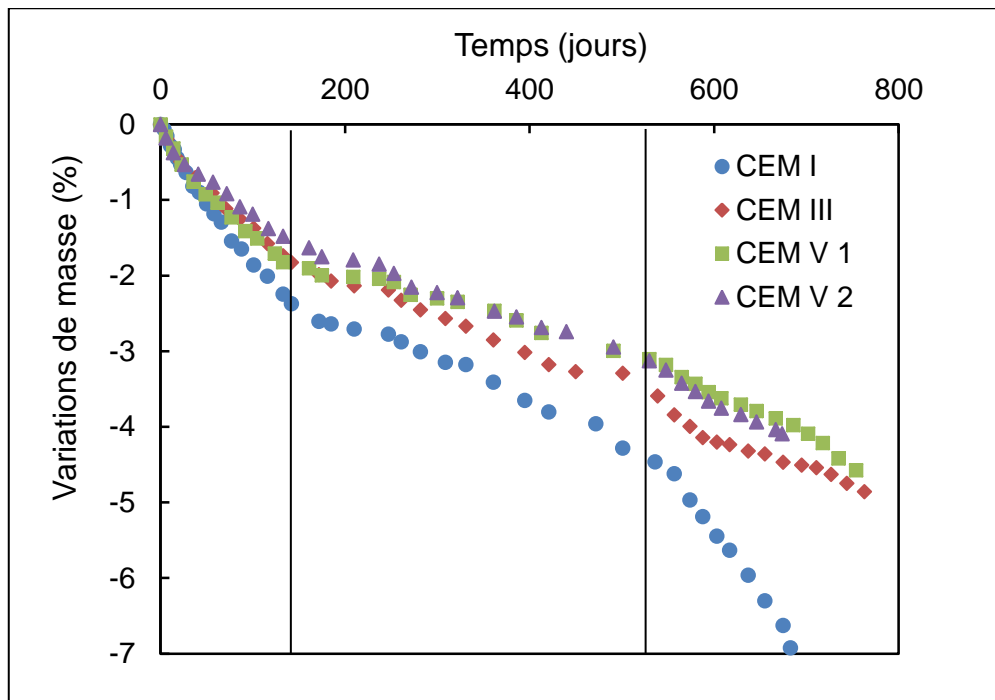


Figure 3.4. Variations de masse des mortiers sans pré-conditionnement

Les courbes montrent une tendance négative pour tous les échantillons. CEM I enregistre la perte de masse la plus importante. Le CEM III a une perte de masse légèrement plus importante que les CEM V. Les courbes peuvent être divisées en trois parties. Jusqu'à 200 jours environ, les courbes ont une pente assez forte, la perte de masse vient principalement de la lixiviation de la portlandite au contact de la solution de pH 7,5 en surface. Ensuite, la pente de toutes les courbes ralentit, cela correspond au moment où la longueur des échantillons commence à augmenter pour CEM I et les deux CEM V (cf. figure 3.2). On peut alors supposer que la précipitation des minéraux à l'origine de l'expansion des échantillons vient partiellement compenser la perte de matière due à la lixiviation. Il est intéressant de signaler que bien que CEM III n'ait montré aucune variation de longueur, sa courbe de perte de masse présente aussi un ralentissement après 200 jours. Après 500 jours, les pentes des courbes augmentent à nouveau, c'est particulièrement visible dans le cas de CEM I.

Les variations de masse des mortiers avec pré-conditionnement sont représentées sur la figure 3.5. Comme pour les essais sans pré-conditionnement, CEM I représente la perte de masse la plus importante et les trois autres ciments ont une perte de masse identique. Seul CEM I présente une courbe en 3 parties comme CEM I sans pré-conditionnement. Les courbes de CEM III et des deux CEM V sont linéaires, ce qui semble à nouveau montrer que **le pré-conditionnement modifie le mécanisme de dégradation.**

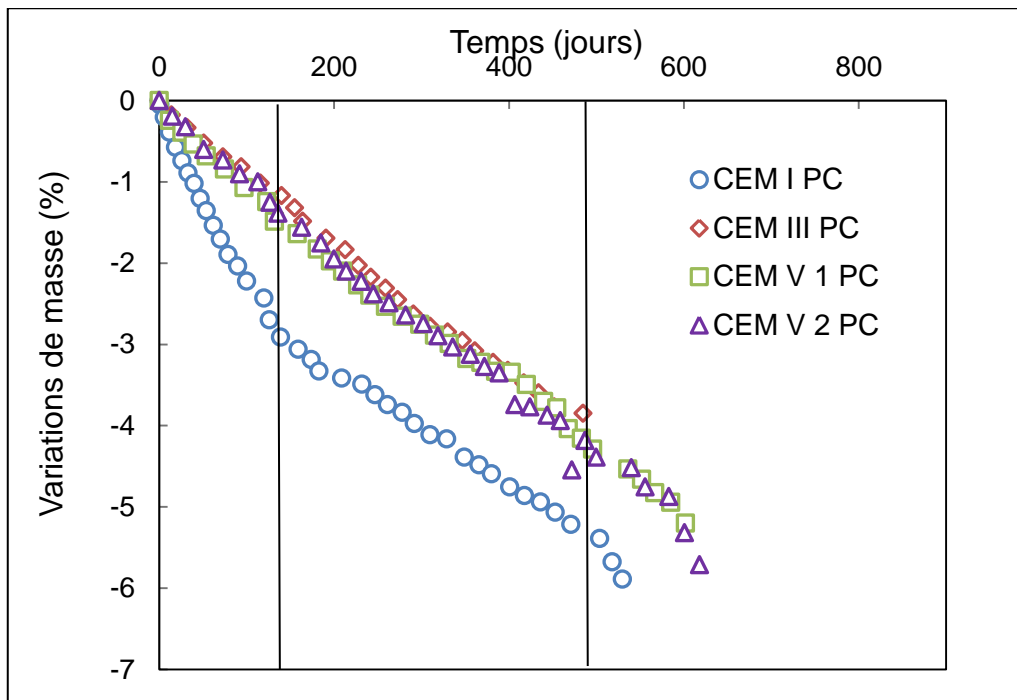


Figure 3.5. Variations de masse des mortiers avec pré-conditionnement

A partir des courbes de la figure 3.6, on peut voir que seul CEM I PC a une perte de masse plus importante que CEM I tout le long de l'essai. Pour les ciments CEM V PC, la perte de masse est d'abord légèrement plus faible. Le changement a lieu vers 200 jours, c'est-à-dire au moment où l'expansion des échantillons sans pré conditionnement commence. Les phases précipitées responsables de l'expansion compensent en partie la perte de masse due à la lixiviation dans CEM V. C'est aussi le moment où la pente des courbes de variations de masse de ces deux échantillons diminue. Les observations qui peuvent être tirées de la courbe correspondant à CEM III et CEM III PC sont différentes. Que ce soit avec ou sans pré-conditionnement les mortiers avec ciment au laitier n'ont pas enregistré d'augmentation de longueur. Pourtant CEM III passe aussi par une étape de ralentissement de sa perte de masse et la perte de masse de CEM III PC devient plus importante après 400 jours d'essai. Avant ce point, la perte de masse était significativement en faveur de CEM III.

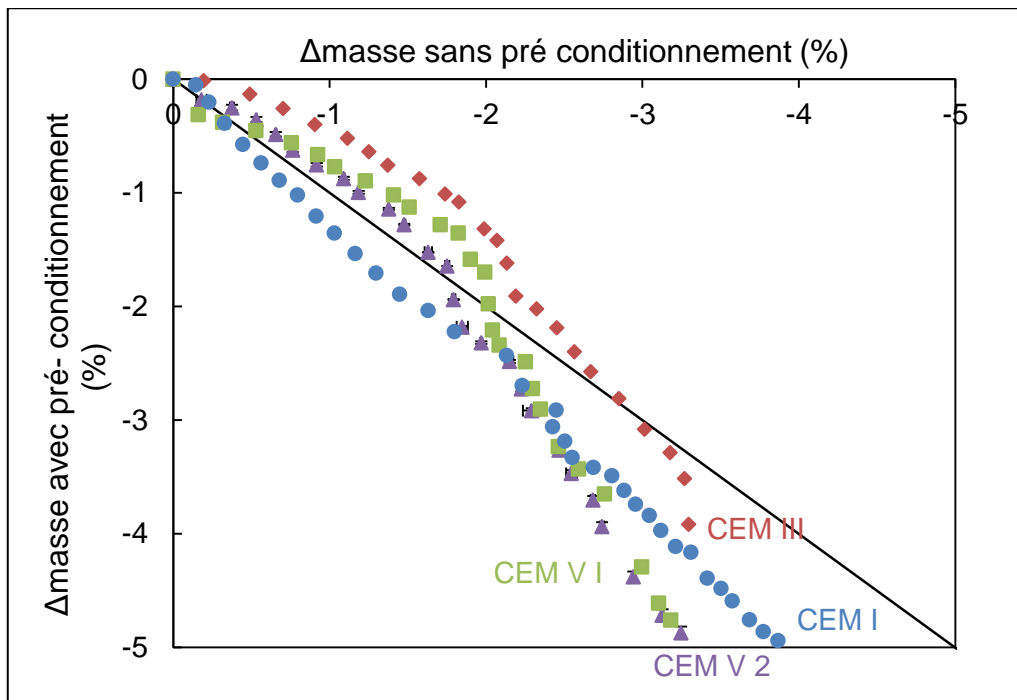


Figure 3.6. Variations de masse des échantillons avec pré conditionnement en fonction des variations de masse des échantillons sans pré conditionnement

La perte de masse mesurée étant principalement due à la lixiviation de la portlandite, les teneurs initiales en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ont été déterminées sur pâtes de ciment à 28 jours. Les valeurs sont reportées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4. Teneurs en portlandite des ciments mesurées sur pâte à 28 jours

Teneur en Portlandite (pâtes de ciment)				
	CEM I	CEM III	CEM V 1	CEM V 2
g de portlandite / 100 g de ciment (28 j)	26,8	12,3	12,0	11,7

Les résultats montrent que CEM I a la plus forte teneur initiale en portlandite. Ce ciment ne contenant pas de C_3A , il a une proportion plus importante de C_3S que les ciments composés testés. Il va donc former plus de portlandite pendant l'hydratation. CEM III et les deux CEM V ont des teneurs en portlandite à 28 jours quasiment similaires, ce qui est cohérent avec leurs variations de masse qui sont aussi pratiquement identiques.

Sur la figure 3.5, la chute dans la courbe de CEM I après 500 jours peut sembler inattendue étant donné qu'à ce stade une grande partie de la portlandite à la surface de l'échantillon en contact avec la solution de sulfate a sans doute déjà été lixiviée. Cela signifie qu'à partir de cet instant un autre phénomène intervient qui impliquerait une perte de masse importante.

La lixiviation de la portlandite peut aussi être suivie par les dosages continus à l'acide nitrique pour le maintien du pH à 7,5. L'équation de dissolution de la portlandite (1) indique que $2x$ moles d'ions hydroxydes sont produits pour x mole de portlandite dissoutes.



En admettant que les protons de l'acide nitrique ne neutralisent que les ions hydroxydes issus de la portlandite (Massaad, 2016), la quantité de portlandite lixiviée peut être déterminée à partir de la quantité d'acide ajoutée. Les courbes de flux d'ions hydroxydes sont représentées figure 3.7.

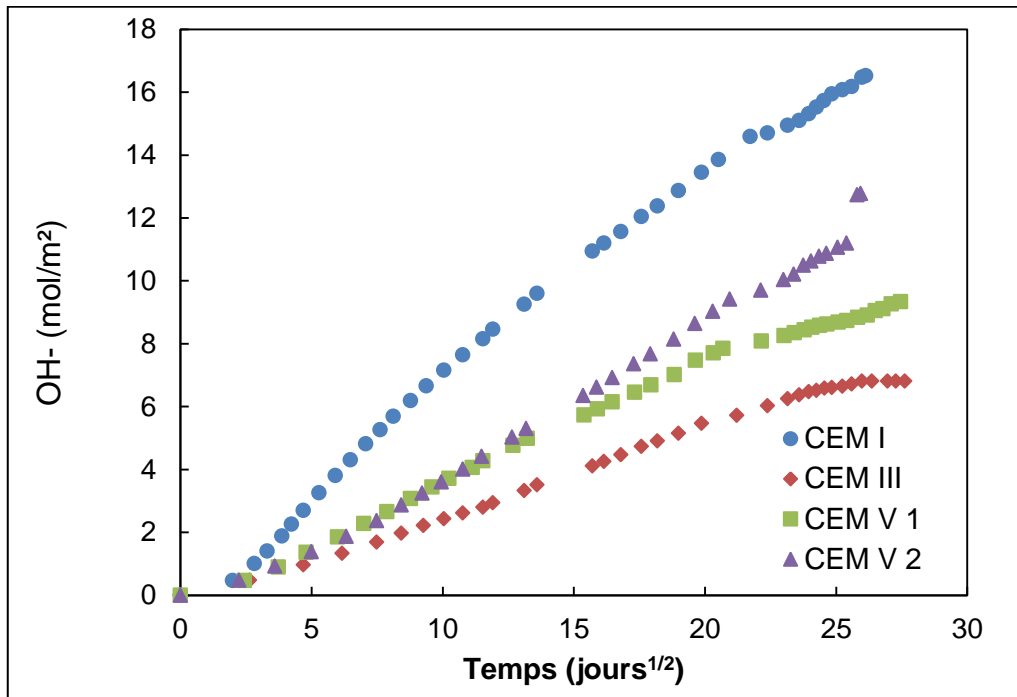


Figure 3.7. Flux d'ions hydroxydes lixiviés pour les mortiers sans pré-conditionnement

CEM I a, comme attendu, le flux d'OH⁻ lixiviés le plus important. Les résultats sont plus intéressants en ce qui concerne les autres ciments. CEM III a un flux d'ions hydroxydes plus faible que les deux CEM V. Pourtant, il enregistre une perte de masse identique, si ce n'est plus importante, que ces deux ciments. Il peut être envisagé que la perte de matière mesurée pour CEM III n'est pas compensée par la précipitation comme c'est le cas pour les deux CEM V. Cette hypothèse est cohérente avec l'absence d'expansion relevée pour CEM III. Les courbes des deux CEM V sont identiques jusqu'à 200 jours, une fois de plus le moment où les échantillons voient leur longueur évoluer. On peut alors supposer que des phénomènes de dissolution-précipitation vont entrer en jeu et modifier le flux d'OH⁻ relâchés en solution et pouvant donc être mesurés.

Dans le cas des échantillons avec pré-conditionnement, les courbes sont totalement en accord avec ce qui est observable avec les pertes de masse (figure 3.5). CEM III PC et CEM V PC ont relâché moins d'ions hydroxyde. Cela semble cohérent avec les résultats précédents. La dégradation des échantillons CEM V a été ralentie par le pré-conditionnement, comme l'indiquent les données d'expansion et de perte de masse. Ceci est encore plus clair pour les échantillons de CEM V 2 PC que pour CEM V 1. CEM V 2 montre clairement la diminution la plus significative au niveau de la cinétique de lixiviation (Figure 3.8).

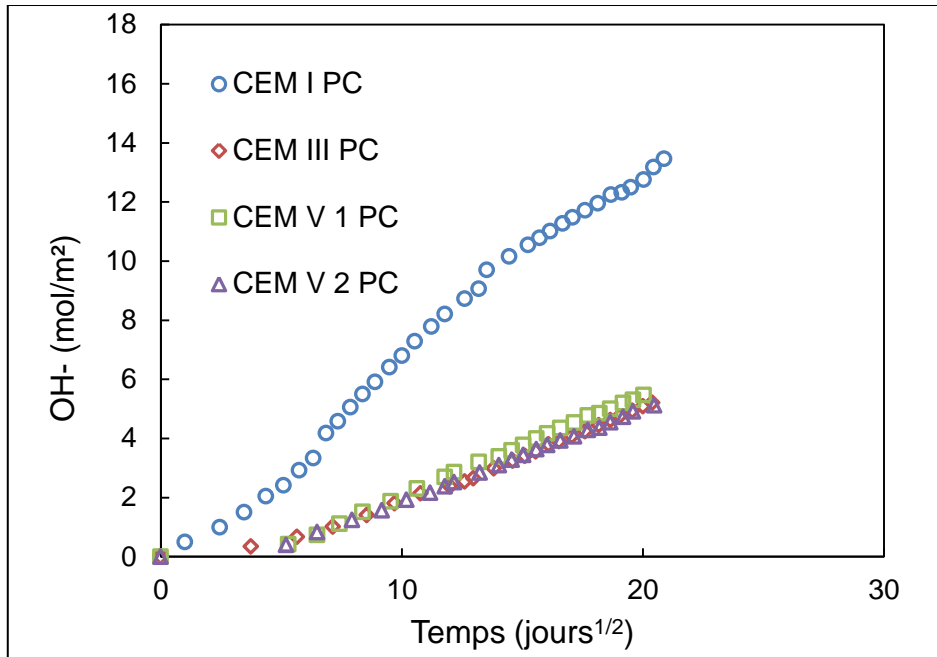


Figure 3.8. Flux d'ions hydroxydes lixiviés pour les mortiers avec pré-conditionnement

A ce stade, il apparaît clairement que le pré-conditionnement thermique modifie le mécanisme de dégradation, du moins pour les ciments composés CEM V. Une exploitation plus approfondie des résultats permettra de savoir comment et pourquoi.

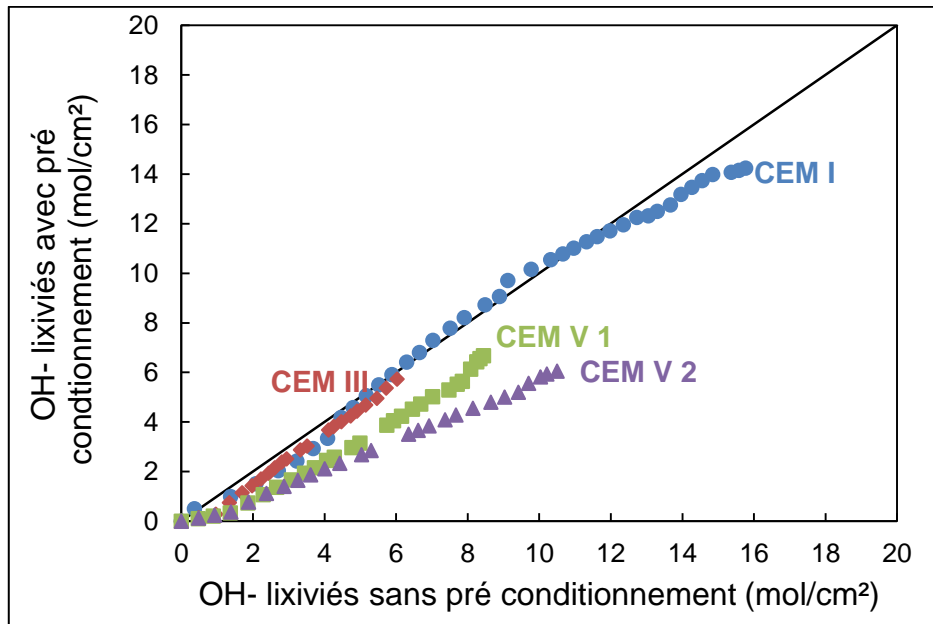


Figure 3.9. Flux d'OH⁻ lixiviés par les mortiers avec pré-conditionnement en fonction du flux d'OH⁻ lixiviés par les mortiers sans pré-conditionnement

3.3.2. Nouveaux indicateurs

Les variations de volume calculées à partir des variations de masse et de masse dans l'eau sont représentées figure 3.10 pour les échantillons sans pré-conditionnement.

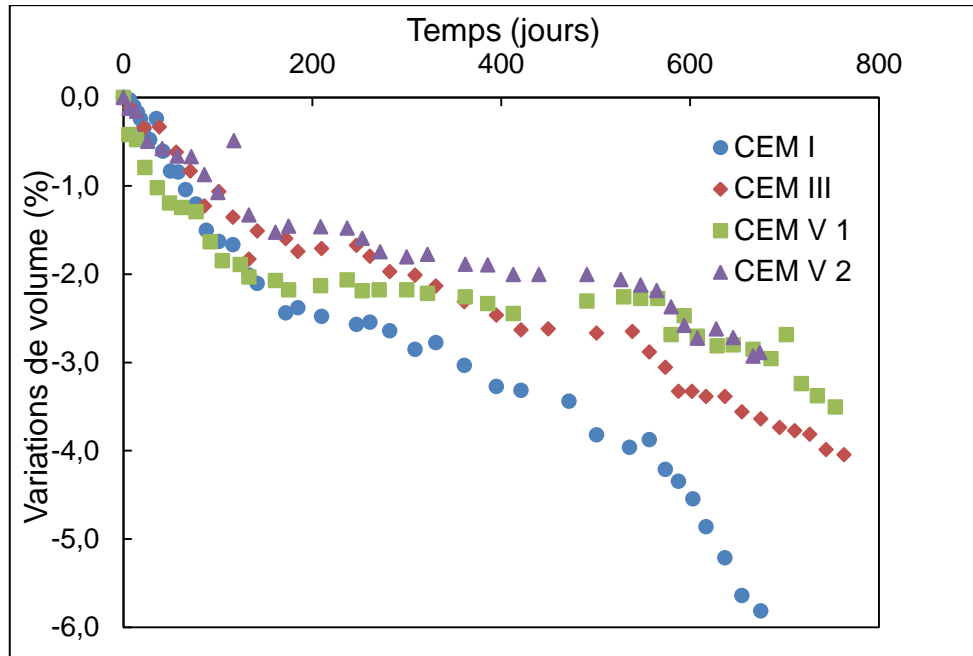


Figure 3.10. Variations de volume des mortiers sans pré-conditionnement

Tous les échantillons, y compris ceux qui ont eu une variation de longueur positive, ont vu leur volume solide décroître. Les courbes présentent trois phases comme celles des variations de masse (figure 3.4). La deuxième phase, correspondant à un ralentissement de la diminution de volume est particulièrement visible pour les échantillons CEM V. Après 600 jours, et malgré une expansion qui continue, la diminution de volume redevient importante. Cela indique que la perte de matière en surface due à la lixiviation est le phénomène de dégradation prépondérant pour les matériaux étudiés, même en présence d'expansion. L'expansion semble compenser les effets de la lixiviation pendant un certain temps mais cette dernière est continue et entraîne un décrochement des granulats qui vient s'ajouter à la perte de matière et accentuer la perte de masse et de volume.

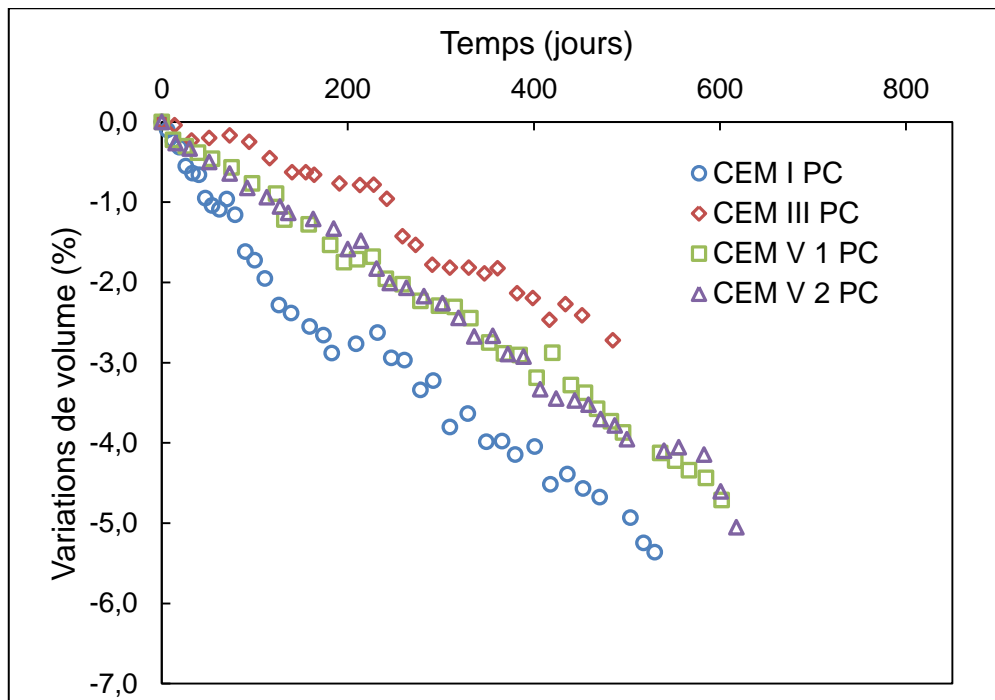


Figure 3.11. Variations de volume des échantillons avec pré conditionnement

Les variations de volume des échantillons avec pré-conditionnement (figure 3.11) montrent à leur tour les mêmes tendances ainsi que la linéarité observée pour les variations de masse. CEM I PC a la diminution de volume la plus importante et le CEM III PC la plus faible. Cette dernière observation apporte une nouvelle information. En effet, en l'absence de fissuration les variations de volume devraient suivre les variations de masse apparente (échantillons saturés, surface sèche), CEM III PC devrait avoir une diminution de volume identique à celles des CEM V PC. La perte de matière des CEM V a donc pu être partiellement compensé par une microfissuration et un gonflement interne avec une absorption d'eau, d'où une perte de masse quasiment identique à CEM III alors que la perte de volume est supérieure.

Le mortier à base de CEM I PC a une diminution de volume plus importante que CEM I. Le contraire est observé pour CEM III PC. Les diminutions de volume des deux CEM V PC dépassent celles des CEM V aux alentours de 300 jours, alors que ces derniers atteignent un plateau entre 200 et 600 jours.

La masse et le volume des échantillons étant décroissants alors que leur longueur augmente ou reste constant, la perte de matière en surface doit se refléter sur le rayon des échantillons. Les variations de rayon calculées sont représentées figure 3.12.

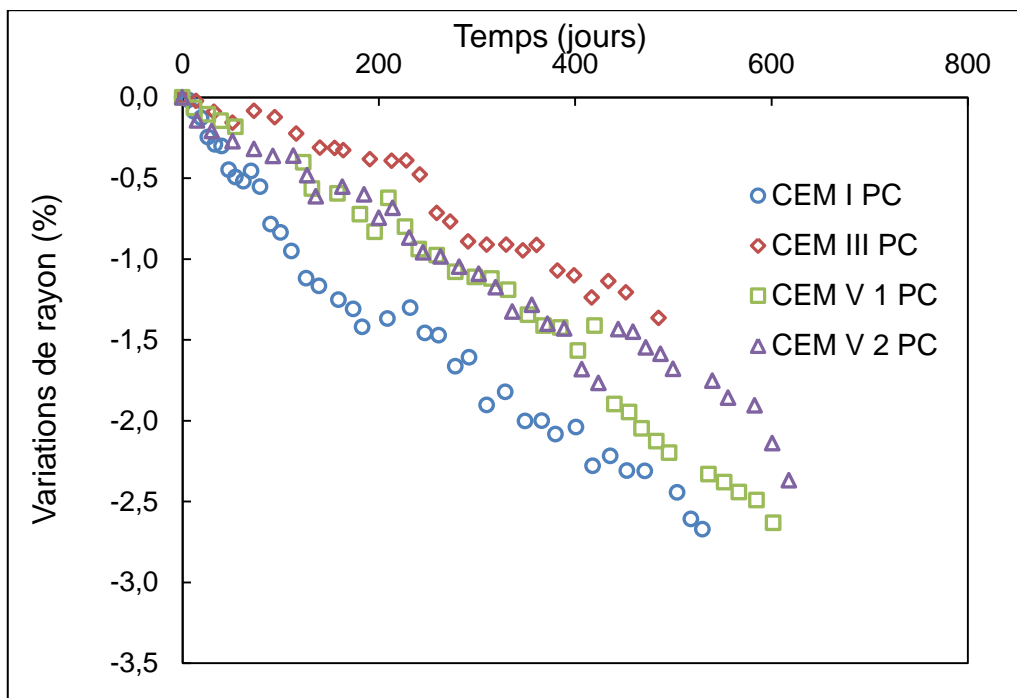
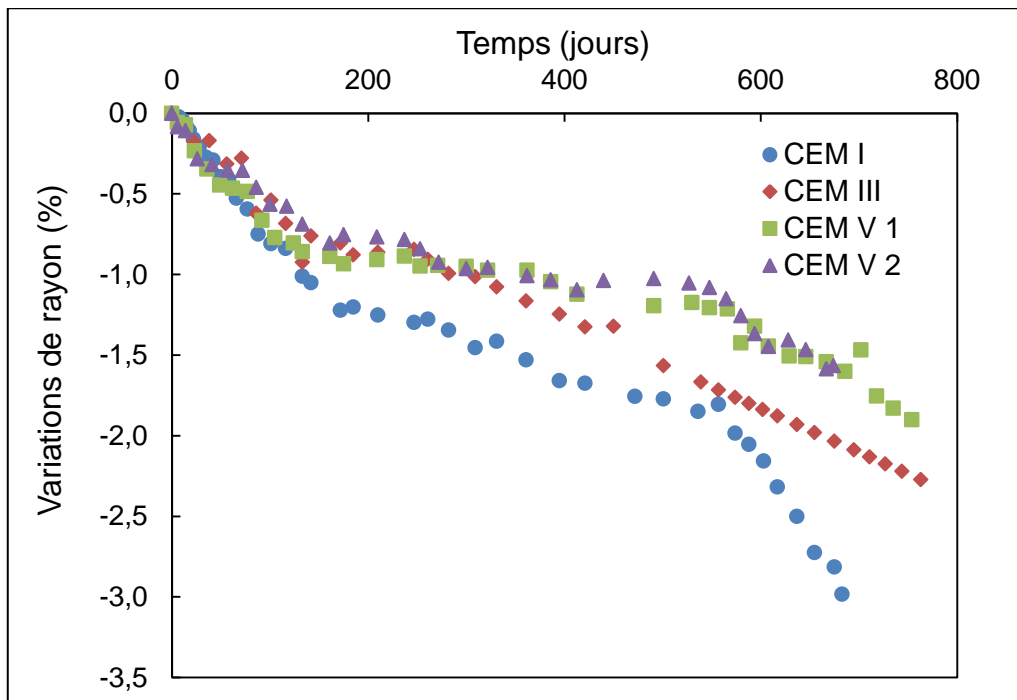


Figure 3.12. Variations de rayon des échantillons sans pré-conditionnement (haut) et avec pré conditionnement (bas)

Pour les mortiers sans pré-conditionnement, le rayon de tous les échantillons diminue dès le début des essais. On retrouve l'allure des courbes en trois étapes déjà observée pour les indicateurs précédents (figure 3.4 et 3.10), même si la deuxième phase est particulièrement courte pour les mortiers à base de CEM III. Les différences de comportement apparaissent vers 150 jours et reflètent le classement établi par les mesures de variations de masse et de volume. CEM I se distingue par les pertes de matière et la diminution de rayon les plus importantes. Les deux CEM V ont des diminutions de rayon identiques et également les plus faibles des quatre échantillons.

Le classement des échantillons avec pré-conditionnement est différent. Même si CEM I a toujours la perte de rayon la plus importante, les deux CEM V enregistrent une amplitude plus grande que CEM III. De fait, d'après les variations de longueur mesurées et l'absence de formation de composés expansifs qu'elles sous entendent, la perte de matière en surface entraînant une variation de rayon négative n'est pas partiellement compensée par une faible expansion latérale comme c'est le cas pour les CEM V sans pré conditionnement.

A partir des données macroscopiques analysées précédemment, les variations de volume associées à chacun des phénomènes de l'ASE ont pu aussi être calculées.

Ces variations associées à chaque phénomène pour CEM I et CEM I PC sont représentés figure 3.13. La précipitation est présente dès le début de l'exposition aux sulfates mais elle ne compense pas les pertes de matière dues aux autres phénomènes. La variation de volume global est donc négative tout au long de l'essai.

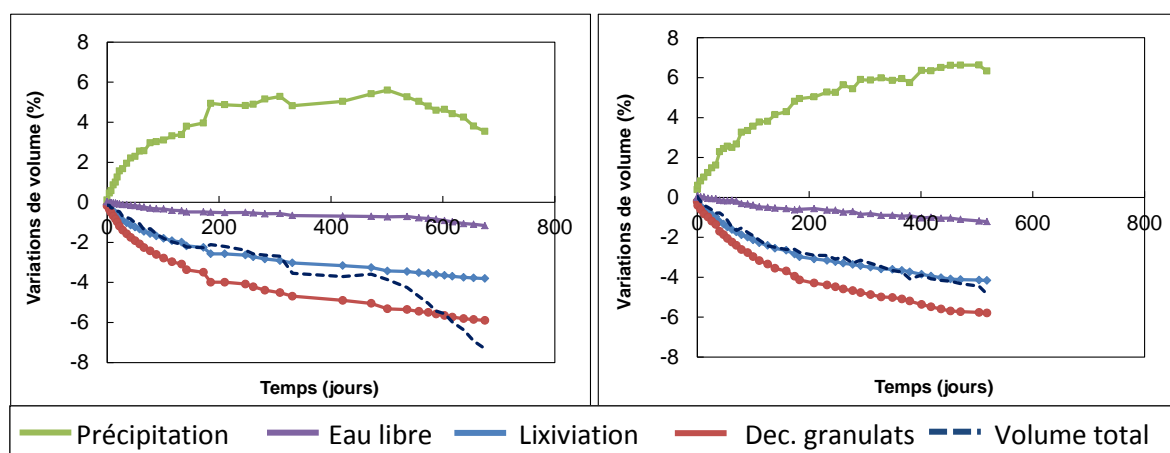


Figure 3.13. Variations de volumes des mortiers CEM I (gauche) et CEM I PC (droite)

Après 500 jours on observe, de manière marquée pour CEM I, une forte diminution du volume. D'après la chute observée pour la variation de volume liée à la précipitation au même moment, on peut affirmer que cette diminution brutale est due à une dissolution des minéraux précipités. De tous les phénomènes, la perte de matière en surface entraînant la perte de granulats est le plus intense. Le volume des granulats étant important, ils ont un impact considérable sur la variation de volume globale. Les reconstructions 3D des échantillons dégradés obtenues à partir de la microtomographie mettent en exergue ce phénomène de décrochement des granulats en surface (figure 3.14).

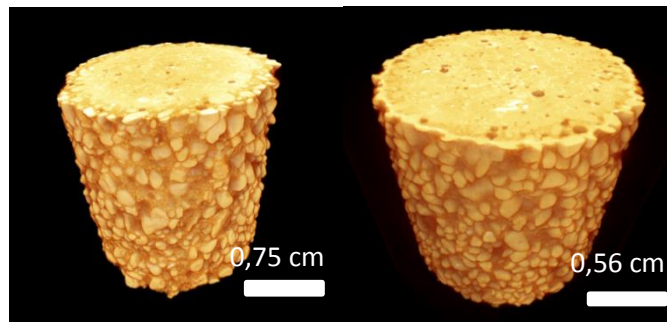


Figure 3.14. Reconstruction 3D de sections des mortiers CEM I (gauche) et CEM I PC (droite)

Comme démontré précédemment dans le chapitre II, il y a compétition entre la précipitation conduisant à une expansion longitudinale des échantillons et la lixiviation entraînant une perte de matière en surface et donc une diminution du rayon des éprouvettes, le ratio entre les variations due à la lixiviation et à la précipitation étant représenté sur la figure 3.15.

Les variations de volume dues à la précipitation sont plus importantes que celles due à la lixiviation seule. Cependant, la lixiviation entraînant une perte d'une partie de la matrice cimentaire en surface, elle s'accompagne d'un décrochement des granulats et la variation de volume globale est donc négative pour les deux échantillons. On remarque aussi que le ratio entre les deux phénomènes est identique pour CEM I et CEM I PC, ce qui indique que le pré conditionnement n'a pas modifié le mécanisme de dégradation au niveau microscopique.

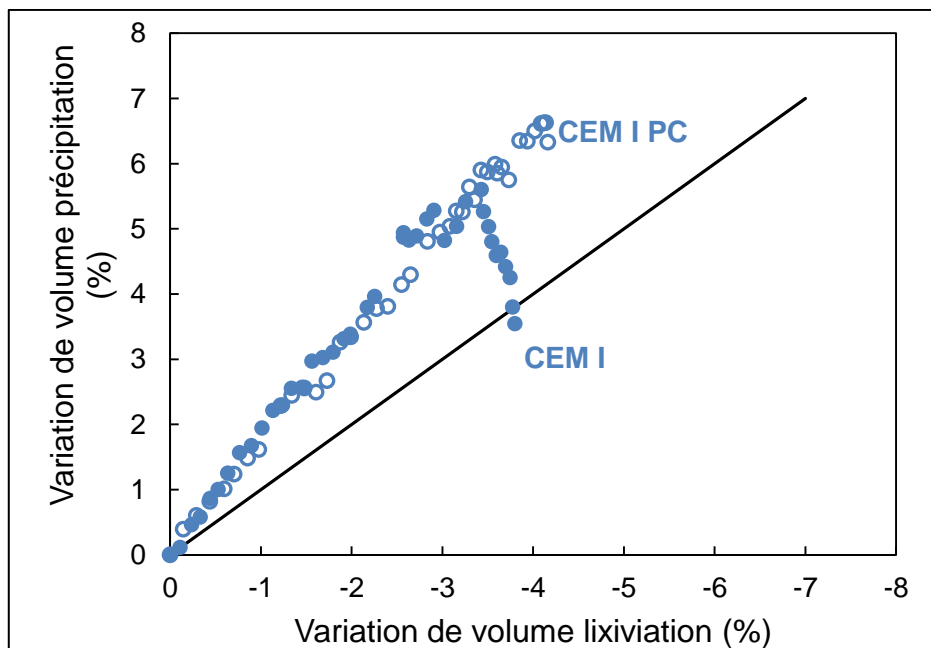


Figure 3.15. Variation de volume dues à la précipitation en fonction de la variation de volume due à la lixiviation

Nous représentons par la suite sur la figure 3.16 les variations de volume correspondant aux mortiers à base de laitier avec et sans pré-conditionnement. Il convient de noter que la précipitation était présente dans les échantillons CEM III et CEM III PC, et ce en l'absence d'expansion (figure 3.1 et 3.2).

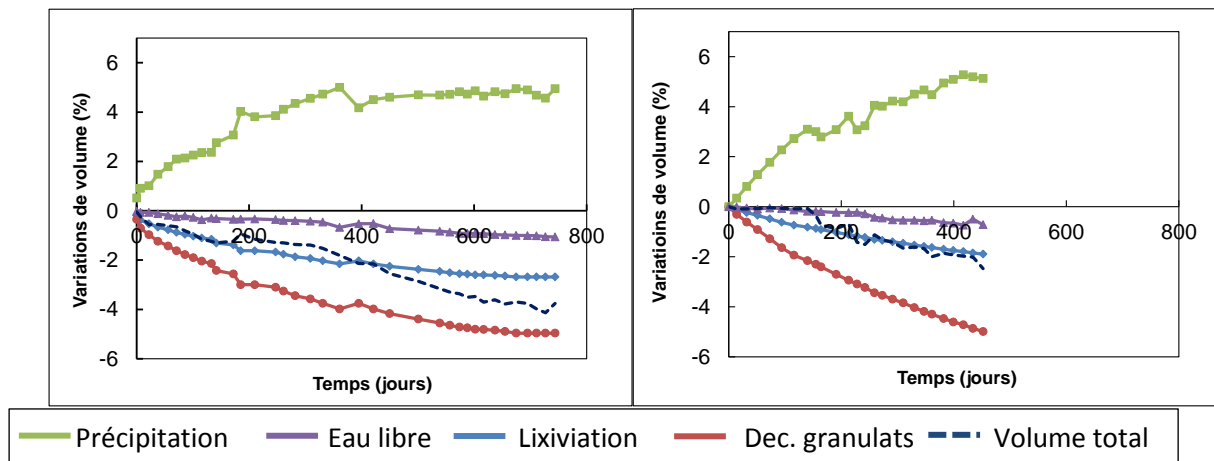


Figure 3.16. Variations de volume de CEM III (gauche) et CEM III PC (droite)

Pour les échantillons sans pré conditionnement, la variation de volume associée à la précipitation a d'abord augmenté jusqu'à atteindre un plateau vers 400 jours. Dans le même temps, les variations relatives aux autres phénomènes continuaient à décroître. La conséquence en est une variation de volume global négative. Les variations de volume pour les échantillons avec pré conditionnement sont globalement plus importantes.

La figure 3.17 représente le rapport entre les variations de volume dues à la lixiviation et à la précipitation. On peut observer que les deux ratios sont en faveur de la précipitation, mais il est plus élevé pour CEM III PC. Ces observations sont conformes aux variations de masse, de volume et de rayon qui sont plus fortes pour les mortiers CEM III sans pré-conditionnement. De plus, les variations de longueur ne reflètent pas la précipitation dans les échantillons.

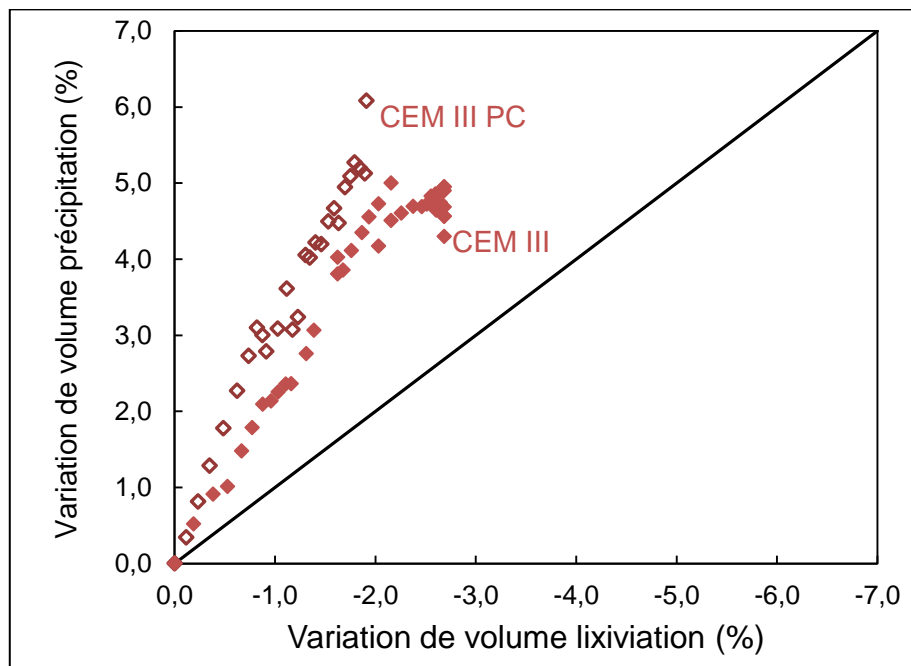


Figure 3.17. Variation de volume due à la précipitation en fonction de la variation de volume due à la lixiviation pour CEM III et CEM III PC

Pour les CEM V 1, la figure 3.18 montre que le volume lié à la précipitation augmente jusqu'à un maximum. Pour les échantillons pré-conditionnés, vers 400 jours, la précipitation atteint un maximum mais diminue tout de suite après.

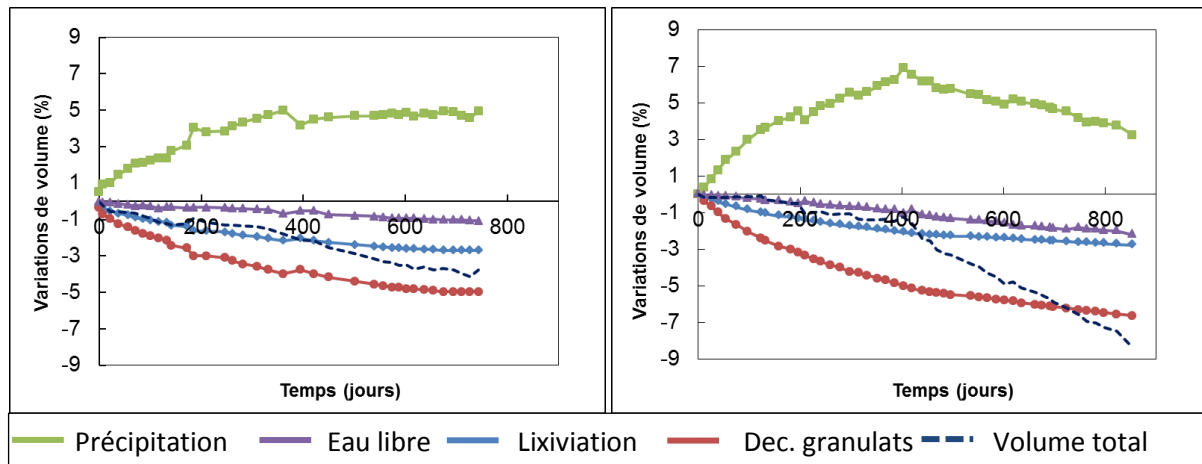


Figure 3.18. Variations de volume des échantillons CEM V 1 (gauche) et CEM V 1 PC (droite)

La stabilisation de la précipitation dans les échantillons CEM V 1 commence après 500 jours, or au même moment, la longueur des échantillons atteint déjà +0,1 % de longueur et continue à augmenter. De même, la précipitation présente dans les échantillons CEM III en l'absence d'expansion, avait déjà mis en lumière la distinction entre précipitation et expansion. Il ne peut y avoir d'expansion sans précipitation mais l'expansion n'est pas proportionnelle à la précipitation.

Le rapport entre lixiviation et précipitation pour les mortiers CEM V 1 sont donnés dans la figure 3.19. On remarque que l'amplitude de variations de volume due à la lixiviation et à la précipitation de CEM V 1 PC est inférieure à celle de CEM V 1, ce qui est en accord avec les résultats de la figure 3.18. Le ratio est en faveur de la précipitation pour les deux échantillons mais légèrement plus élevée pour ceux avec pré-conditionnement. Considérant que la variation de volume due à la précipitation est moins importante pour CEM V 1 PC, cela montre principalement une contribution moindre de la lixiviation dans la dégradation de CEM V 1 PC.

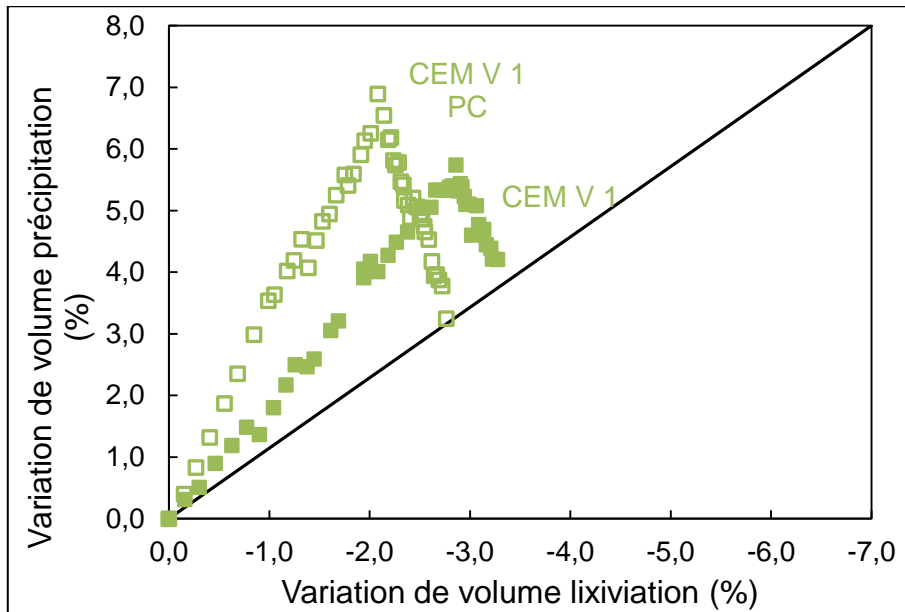


Figure 3.19. Variation de volume dues à la précipitation en fonction de la variation de volume due à la lixiviation pour les mortiers à base de CEM V

Les variations de volume dues aux phénomènes de l'attaque sulfatique externe pour les mortiers avec CEM V sont présentées à la figure 3.20. Elles illustrent bien la différence observée à partir des données récoltées grâce aux autres indicateurs. Les variations correspondant à CEM V 2 PC sont considérablement plus faibles que celles de CEM V 2. C'est particulièrement notable pour la variation due à la précipitation.

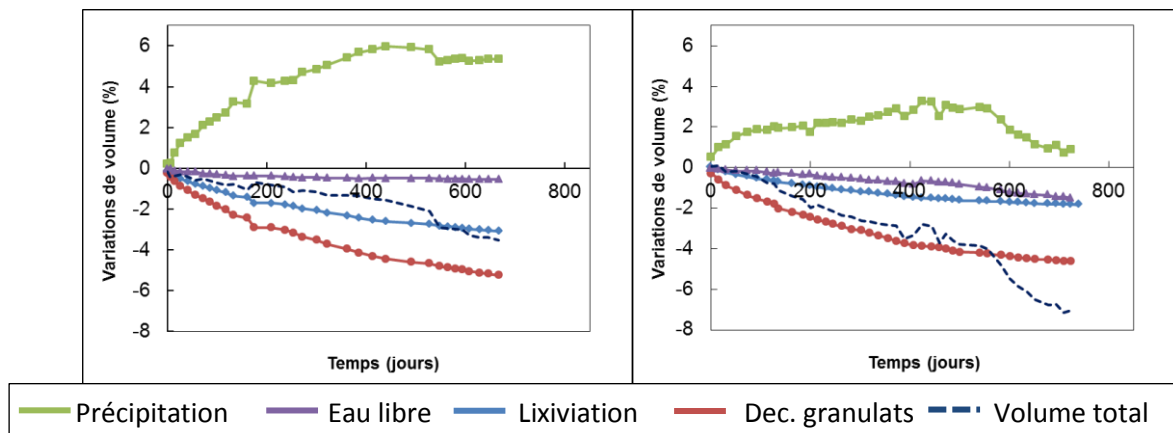


Figure 3.20. Variations de volume de CEM V 2 (gauche) et CEM V 2 PC (droite)

Le rapport entre lixiviation et précipitation pour les échantillons de CEM V 2 et de CEM V 2 PC est dans ce sens très parlant (figure 3.21). Le maximum atteint par la précipitation et la lixiviation est deux fois plus important pour CEM V 2.

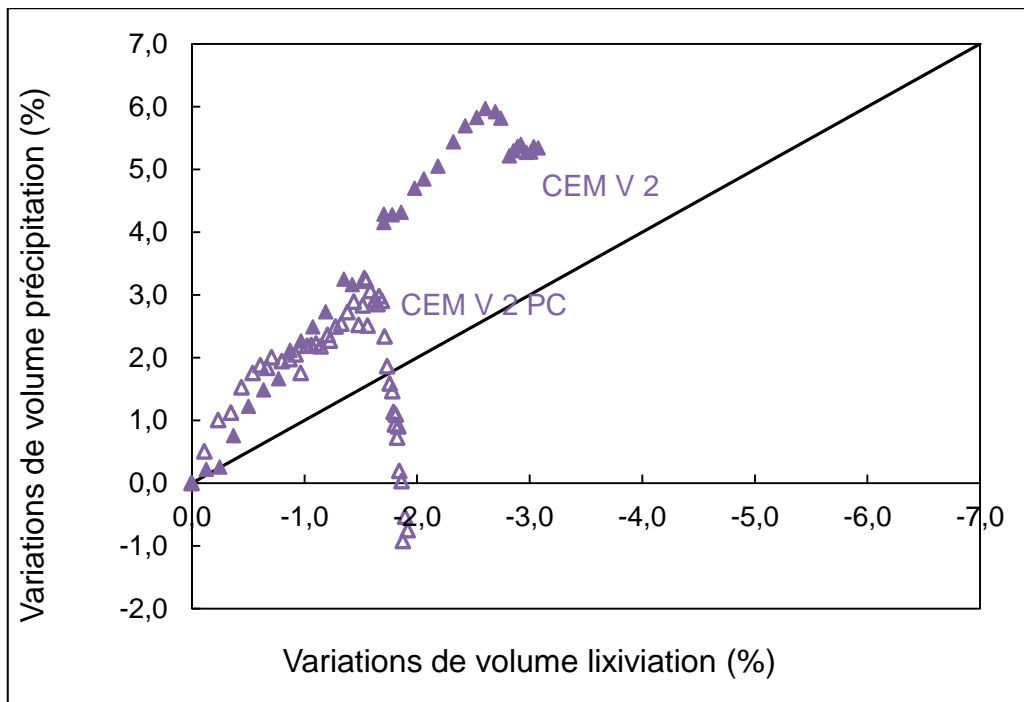


Figure 3.21. Variation de volume due à la précipitation en fonction de la variation de volume due à la lixiviation pour CEM V 2 et CEM V 2 PC

Afin d'aller plus loin dans l'analyse, il est important d'avoir une idée claire sur les masses volumiques des phases lixiviées et précipitées. Nous avons pu les déterminer par les cartographies d'optimisation (figure 3.22).

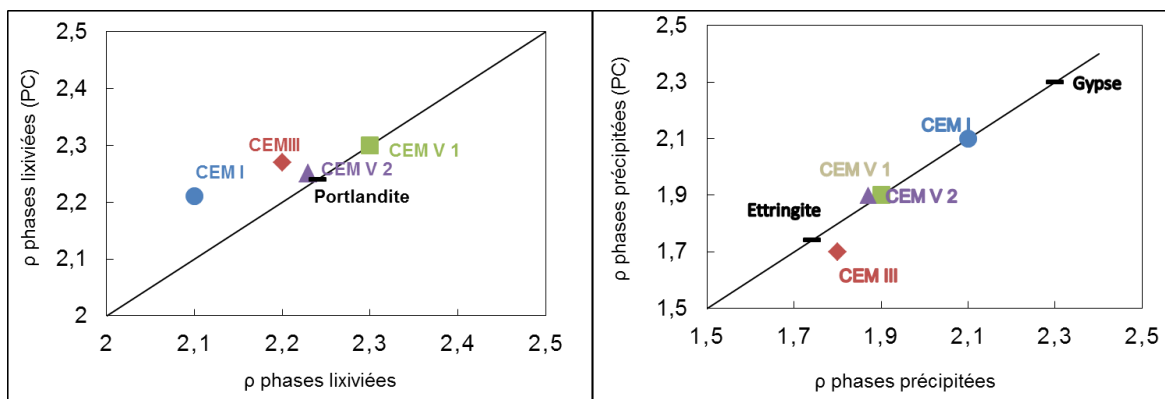


Figure 3.22. Masse volumique du principal minéral lixivié (gauche) et du principal minéral précipité (droite)

On remarque tout d'abord que le pré-conditionnement a eu peu d'influence sur les phases lixiviées et précipitées et ce même pour les deux CEM V qui pourtant ont des comportements différents après pré-conditionnement. Ceci indique que le pré conditionnement n'agit pas à ce niveau de la dégradation. La phase lixiviée correspond pour tous les ciments à la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La phase précipitée se trouve entre le gypse et l'ettringite. La valeur obtenue pour CEM I tend plus particulièrement vers le gypse. Des analyses DRX ont montré que CEM I contient des traces d'aluminates qui peuvent expliquer la formation d'ettringite. La valeur

obtenue pour les CEM V est identique (que ce soit pour CEM V 1 et 2 avec et sans pré conditionnement) et implique la formation d'ettringite. En ce qui concerne les deux mortiers avec CEM V sans pré-conditionnement, la précipitation d'ettringite s'est accompagnée d'une expansion longitudinale, un résultat convenu. Pour les deux CEM V PC, CEM III et CEM III PC, la présence d'ettringite n'a pas résulté en une expansion des échantillons. Il faut souligner que ces valeurs sont indicatives de la possible précipitation d'ettringite mais ne rendent pas compte de la quantité ni de l'environnement dans lequel elle précipite, environnement pouvant s'accommoder ou non de cette précipitation.

Du point de vue variations de volume, on note la forte influence de la précipitation. Les autres phénomènes (lixiviation, décrochement des granulats et variation de la teneur en eau libre) suivent des tendances similaires. Cependant la précipitation dépend essentiellement des ions disponibles en solution et de leur concentration. Le renouvellement des solutions permet un apport continu en ions sulfates mais il favorise aussi la lixiviation. De fait, la précipitation ne peut pas être un phénomène continu à cause de la progression des fronts de dissolution et les résultats montrent une diminution du volume des phases précipitées après un maximum. Ainsi, la précipitation n'est pas corrélée aux variations de longueur. L'expansion résulte de la précipitation de phases mais elle se manifeste par des pressions de cristallisation. Au contraire de la précipitation, phénomène dépendant des équilibres chimiques en vigueur, elle est un phénomène irréversible de par l'endommagement et la fissuration du matériau.

La comparaison des mécanismes de dégradation montre que les mortiers réagissent différemment au pré-conditionnement selon le ciment utilisé. Les mesures de suivi de dégradation de CEM I signalent une légère accélération du processus mais pas de modification du mécanisme. Au contraire CEM V 2 voit son comportement changer complètement avec une absence totale d'expansion sur les échantillons avec pré-conditionnement. Pour comprendre et analyser ces différents résultats, des échantillons CEM I et CEM V 2 ont été caractérisés à différentes étapes du processus de pré conditionnement avant dégradation. Des mesures DRX, ATG et de porosité au mercure ont été réalisées à trois échéances :

- après 28 jours dans une solution saturée en chaux,
- après séchage à 60 °C,
- après saturation sous vide par la solution de sulfate de sodium puis 1 mois en solution.

La caractérisation des échantillons par porosité au mercure est illustrée sur la figure 3.23. Après 28 jours dans l'eau saturée en chaux, les échantillons de CEM I présentent une porosité de 14,1 % avec un diamètre de pore moyen de 35 nm. A la même échéance, CEM V 2 enregistre des valeurs assez similaires, avec une porosité de 16,8 % et un diamètre de pore moyen de 30,4 nm. Après le processus de séchage, la porosité des deux échantillons augmente, résultat de la déshydratation et de l'apparition de microfissures. L'échantillon CEM I séché a une porosité de 19,4 % et un diamètre de pore moyen de 92,6 nm. Les valeurs pour CEM V 2 séché sont légèrement inférieures avec une porosité de 17,4 % et un diamètre de pore moyen de 72,8 nm.

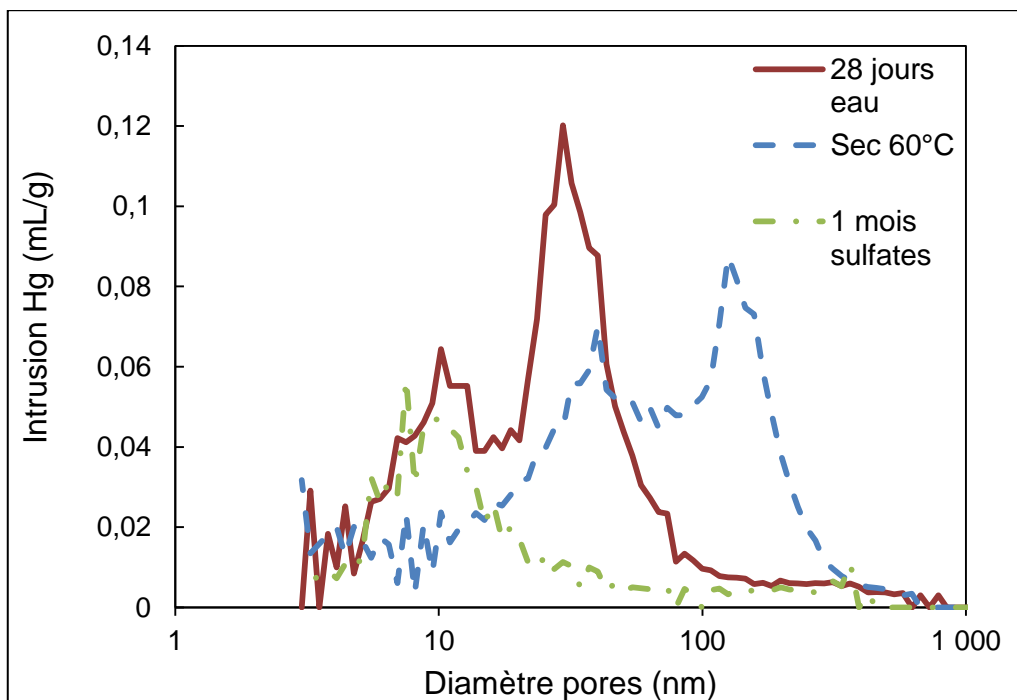
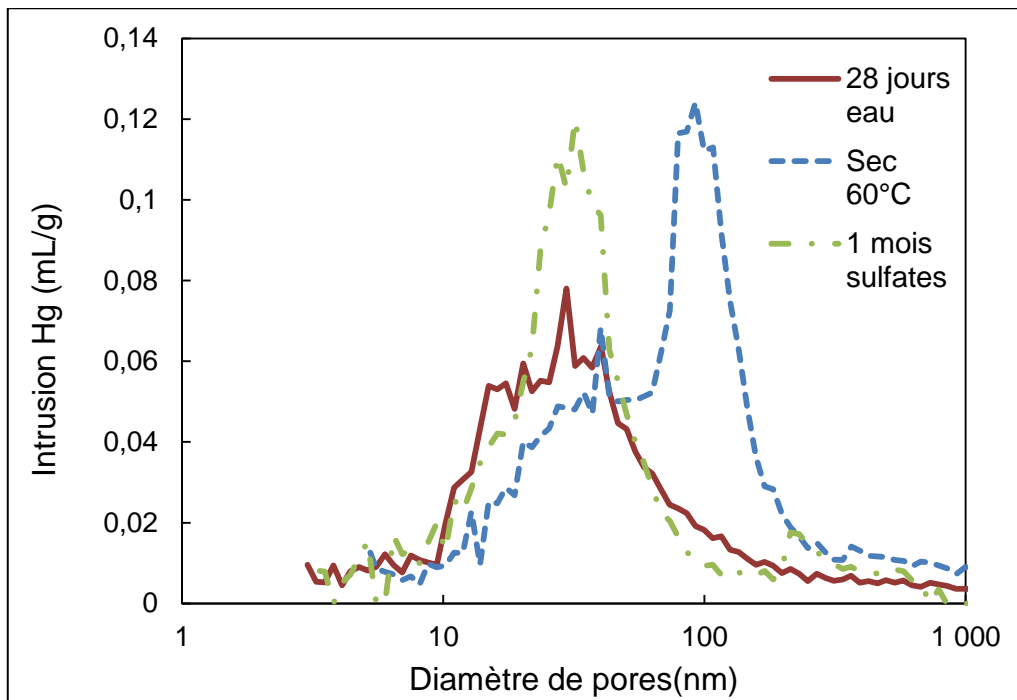


Figure 3.23. Distribution poreuse dans les échantillons CEM I et CEM V 2 non dégradés déterminées par porosimétrie mercure

De ces observations, on peut en déduire que les deux types de ciment semblent réagir de la même manière au processus de séchage, mais les résultats observés après la phase de saturation sont différents. Les échantillons de CEM I saturés après 1 mois dans la solution de sulfate présentent une porosité et une taille moyenne de pores assez similaires à celles après 28 jours dans l'eau, bien que toujours supérieures : 17,8 % et 40,6 nm. Les échantillons de CEM V 2 saturés, en revanche, ont une porosité totalement différente des échantillons de CEM V 2 à 28 jours dans l'eau. Avec un diamètre moyen de pores de 23,3 nm et une porosité de 9,9 %, les

échantillons CEM V 2 avec pré conditionnement ont un réseau poreux totalement différent de celui d'un échantillon sans pré-conditionnement.

Le séchage a donc changé la structure poreuse des échantillons CEM I et CEM V 2. Mais la saturation et l'hydratation ne compensent que partiellement l'effet de séchage sur CEM I. La porosité légèrement plus importante dans les échantillons de CEM I PC pourrait expliquer la légère accélération du processus de dégradation. Au contraire, la porosité de CEM V 2 PC a considérablement ralenti la pénétration des sulfates dans les échantillons, le processus de dégradation en a été d'autant modifié.

Le pré conditionnement a également entraîné une diminution de la teneur en portlandite et la formation de calcite (tableau 3.5). La précipitation des phases riches en sulfate est fortement corrélée à la dissolution de la portlandite. Ainsi, l'influence du pré conditionnement pourrait être due en partie à ses effets sur la composition de la pâte de ciment hydratée. La DRX n'a pas permis de conclure sur des différences significatives entre les échantillons CEM I et CEM I PC car la précision des analyses a été influencée par la présence de grains de sable broyés dans les échantillons (figure 3.24). L'ettringite a presque disparu après séchage à 60 ° C, elle s'est à nouveau formée après immersion dans la solution de sulfate. L'influence de la température sur la stabilité de l'ettringite et des monosulfoaluminates est bien connue. L'influence du pré conditionnement sur la porosité et le diamètre de la taille des pores pourrait également être due aux effets de la température élevée et du séchage sur la nanostructure des C-S-H.

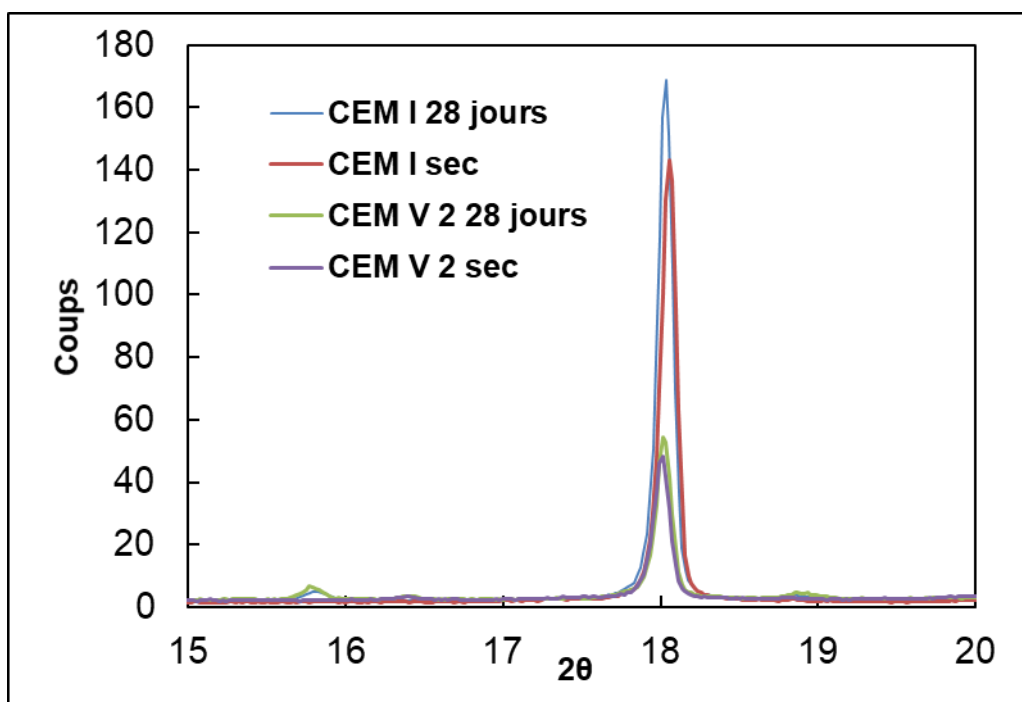


Figure 3.24. Diffractogramme du pic caractéristique de l'ettringite

Tableau 3.5. Résultats ATG et porosité au mercure des échantillons CEM I et CEM V 2 non dégradés

	28 jours dans l'eau	Séchage en étuve à 60 °C	1 mois en solution de sulfates
CEM I			
Diamètre de pores médian (nm)	35.3	92.6	40.6
Porosité (%)	14.1	19.4	17.8
Portlandite Ca(OH) ₂ (%)	27.4	54.6	14.7
Calcite CaCO ₃ (%)	9.2	24.0	8.1
Sulfate SO ₄ (%)	3.1	7.1	3.3
CEM V 2			
Diamètre de pore médian (nm)	30.4	72.8	23.3
Porosité (%)	16.8	17.4	9.9
Portlandite Ca(OH) ₂ (%)	10.8	18.2	4.0
Calcite CaCO ₃ (%)	10.2	37.6	21.2
Sulfate SO ₄ (%)	3.0	12.3	5.4

3.3.3. Discussion

La définition du mécanisme d'attaque au sulfate a fait l'objet de nombreux débats. Dernièrement, Yu et al. (Yu et al., 2013) ont suggéré que les sulfates réagissent d'abord avec l'AFm dans des poches, réactions ne provoquant ni contrainte physique, ni expansion. Après appauvrissement des phases AFm, les mono-sulfates finement dispersés dans les C-S-H réagissent alors pour former l'ettringite expansive entraînant des pressions de cristallisation car les tailles de pores sont plus faibles. Ce mécanisme a été défini à partir d'essais sur des échantillons de mortier CEM I non résistant aux sulfates. Mais les résultats présentés ici indiquent que **le mécanisme de dégradation dépend fortement de la nature du ciment**. En effet, la composition du ciment influe sur les phases formées lors de l'hydratation. Des additions telles que les laitiers et les cendres volantes modifient le processus d'hydratation. Ainsi, les sources d'ions capables de réagir avec les sulfates sont différentes ainsi que l'environnement physique où l'attaque a lieu, c'est-à-dire le réseau poreux.

Les ciments aux laitiers, tels que le CEM III testé ici, voient leur hydratation ralentie par rapport au ciment CEM I, en raison des réactions pouzzolaniques en cours. Les produits d'hydratation sont les mêmes que ceux formés pendant l'hydratation du ciment Portland ordinaire, mais leurs proportions et leurs propriétés sont différentes. Ils forment plus de C(A)SH et moins de portlandite avec une proportion croissante de laitier. Yu et al. (Yu et al., 2015) ont étudié la dégradation de mortiers de ciments aux laitiers par une solution de sulfate de sodium. Ils ont montré que les échantillons étaient, avant tout, dégradés en surface. Les résultats de notre étude sont conformes à ces constatations. Les mortiers à base de CEM III présentaient une surface relativement dégradée, proche des valeurs des échantillons de CEM I, tout en ne

montrant aucune expansion significative. Les coupes longitudinales des échantillons CEM III montrent clairement que, si la surface des échantillons est détériorée et la zone superficielle plus poreuse, le noyau est intact (Figure 3.25). Ils ne présentent aucune fissure transversale caractéristique des matériaux expansifs.

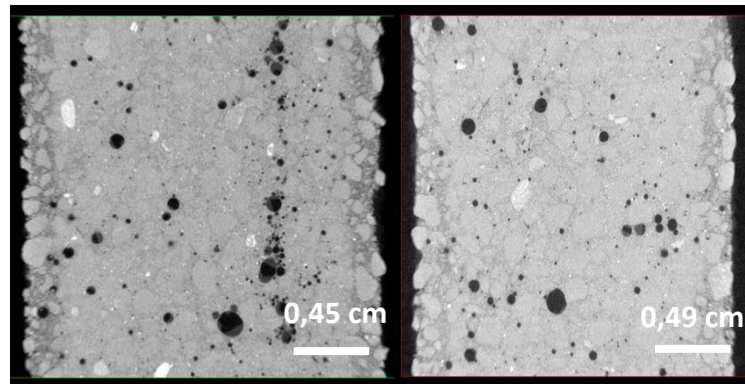


Figure 3.25. Images par microtomographie des mortiers CEM III (gauche) et CEM III PC (droite) après respectivement 830 et 510 jours en solution de sulfates

D'après Yu et al. (Yu et al., 2015), les échantillons contenant 70 % de laitier ont subi une légère expansion (0,1 %) après 1 an dans une solution de sulfate avec une concentration de 3 g/L, de fait d'une teneur importante en aluminates des laitiers (16 %). Le ciment au laitier utilisé ici avait une teneur en aluminate totale (Al_2O_3) de 8,5 %. Whittaker et al. (Whittaker et al., 2016) ont constaté que les ciments aux laitiers avaient tendance à former plus de C(A)SH, mais ces derniers ne seraient pas suffisants pour fournir les aluminates nécessaires à la formation d'ettringite. La principale source d'aluminates est donc les laitiers.

Les matériaux à base de ciment CEM V sont caractérisés par une hydratation incomplète. Brunet et al. (Brunet et al., 2010) ont étudié le degré d'hydratation d'échantillons de béton CEM V après 28 jours, 1 an et 10 ans. Ils ont découvert que le clinker était presque complètement hydraté après 28 jours. L'hydratation des cendres volantes est la plus lente (environ 30 % après 10 ans). Globalement, le pourcentage de phases hydratées était de 50 % après 28 jours et n'a pas changé après 10 ans. D'après des mesures RMN ^{27}Al couplée MAS les aluminates issus des laitiers ont presque totalement réagi après 28 jours, alors qu'ils étaient toujours totalement présents dans les cendres volantes. L'aluminium (Al) était également présent dans les phases d'aluminate AFm et Aft, mais également dans les C-S-H (40 % de l'Al total). Les ciments CEM V donnent aux matériaux une microstructure très particulière et de multiples sources potentielles d'aluminates à même de réagir avec les sulfates et de former de l'ettringite expansive. C'est probablement ce qui s'est passé dans les échantillons CEM V 1 et 2. Cependant, les échantillons avec pré conditionnement n'ont pas subi d'expansion. On peut supposer que le pré-conditionnement thermique a affecté les échantillons. Les changements ont pu se produire à différents niveaux, via une modification des sources d'aluminates ou une modification de la structure poreuse des échantillons. Les ciments pouzzolaniques sont en fait recommandés pour atténuer la formation d'ettringite différée (DEF) (Silva et al., 2006). La DEF se produit lorsque la température élevée dans le béton au jeune âge empêche la formation d'ettringite. Celle-ci se forme alors plus tard dans le béton durci, provoquant des pressions de cristallisation et une

fissuration importante. Un environnement alcalin et une température élevée entraînent une hydratation plus rapide des ciments pouzzolaniques, et la température maximale est atténuée en raison de la diminution de la teneur totale en clinker. Les réactions pouzzolaniques produisent des C(A)SH plus denses avec des diamètres de pores plus faibles limitant la diffusion et par conséquent la pénétration des ions chlorure et sulfate. Mais des pores plus petits risquent d'induire des pressions de cristallisation plus élevée. Cependant, cet effet semble être compensé par une micro-diffusion plus lente des ions sulfate par le biais de la pâte de ciment hydratée et une disponibilité moindre des aluminates. Les mortiers avec CEM V ont été exposés à une solution de sulfate après 28 jours. L'hydratation de la partie clinker étant probablement significative, les aluminates étaient disponibles pour réagir avec les ions sulfates et produire de l'ettringite. Dans les échantillons CEM V avec pré-conditionnement, on peut supposer que les aluminates sont moins disponibles en raison de l'intégration partielle dans la phase C(A)SH et moins accessibles en raison de la porosité plus fine.

4. Etude sur Bétons

L'application de la méthode d'analyse (Massaad, 2016) se révèle plus adéquate que le pré-conditionnement thermique pour la qualification de ciment. L'étude précédente ayant été menée sur mortiers, il a été décidé d'appliquer la stratégie sur des bétons. Le passage à une échelle plus importante permettra de savoir si cette stratégie peut aussi être utilisée sur des échantillons de bétons.

4.1. Matériaux

L'étude est menée sur trois bétons dont la composition diffère par la nature du liant : B15, B17 et B18 (tableau 3.6). On note que la dénomination de ces bétons vient du projet national PERFDUB (2015-2019), dans lequel s'inscrit cette partie de la thèse.

Tableau 3.6. Composition des bétons

Référence béton	Ciment	Sable	Gravier	E_{eff}/L_{eq}	G/S
B15	CEM I PM SR3 350 kg/m ³	0/4 mm 805 kg/m ³	4/11 mm 395 kg/m ³ 11/22 mm 605 kg/m ³	0,5	1,24
B17	CEM III/A 42 SR3 350 kg/m ³	0/4 mm 815 kg/m ³	4/11 mm 303 kg/m ³ 11/22 mm 680 kg/m ³	0,5	1,21
B18	CEM I S2 + 30 % V 278 kg/m ³	0/4 mm 775 kg/m ³	4/11 mm 375 kg/m ³ 11/22 mm 585 kg/m ³	0,5	1,24

4.1.1. Compositions et propriétés des liants

Les compositions chimiques et propriétés physiques des ciments et des cendres volantes sont présentées dans les tableaux suivants (tableaux 3.7 et 3.8).

Tableau 3.7. Compositions et propriétés des ciments

Bétons	B15	B17	B18
Type de ciment	CEM I SR3	CEM III/A	CEM I
Classe/Réactivité	52,5 N	42,5 N	52,5 N
Masse volumique (g/cm ³)	3,18	3,00	3,09
Surface spécifique (cm ² /g)	3683	4450	4600
R _c 2j/28j (MPa)	34,6/65,0	19,0/56,0	37,0/60,0
Proportion de clinker (%)	99,0	54,0	97,0
Composition des clinkers d'après Bogue	CEM I SR3	CEM III/A	CEM I
C ₃ S	66	68	68
C ₂ S	13	10	13
C ₃ A	1	9	9
C ₄ AF	15	7	11

Tableau 3.8. Composition des cendres volantes

Type	Cendres volantes silico-alumineuses
Masse volumique (g/cm ³)	2,21
I _{28j/90j}	> 75 % / > 85 %
Finesse	< 40 %
Composition chimique (%)	
Cl	0,009
CaO	5,1
SiO ₂	83,5
Al ₂ O ₃	
MgO	1,5

4.1.2. Corps d'épreuves

Pour chacun des trois bétons, 6 éprouvettes ont été prélevées par carottage dans des cubes conservés sous eau. Les éprouvettes, sous forme de cylindres de 2,5 cm de diamètre et de 16 cm de long, sont coiffées à chaque extrémité d'un casque en PVC fixé par collage, permettant d'effectuer les mesures de variations de longueur (figure 3.26). Chaque éprouvette est annotée en surface ce qui permet de les distinguer mais aussi d'effectuer les mesures et de les positionner toujours dans le même sens. Pour chaque béton, les essais de dégradation sont

effectués sur 3 éprouvettes, les 3 autres sont définies comme témoins et conservées dans l'eau du robinet pendant tout le déroulement de l'étude.



Figure 3.26. Eprouvette de béton B17 dégradée à 407 jours

4.2. Procédure expérimentale et analyse des données

La procédure expérimentale est identique à celle présentée dans le chapitre II section 3.2.2. Les données sont analysées selon la stratégie présentée au chapitre II section 3.2.3.1.

4.3. Résultats

4.3.1. Variations de longueur

La figure 3.27 représente les variations de longueur des échantillons des trois bétons. Les bétons ne montrent pas de signes d'expansion significative après 200 jours de dégradation. Les barres d'erreur indiquent des résultats assez étendus qui peuvent, cependant, être relativisés par les faibles variations en jeu. Quoi qu'il en soit, il ne semble pas y avoir de répercussion visible de l'attaque sulfatique externe sur cet indicateur. De plus, en prenant en compte les barres d'erreur, il n'est pas possible de discriminer les différents bétons.

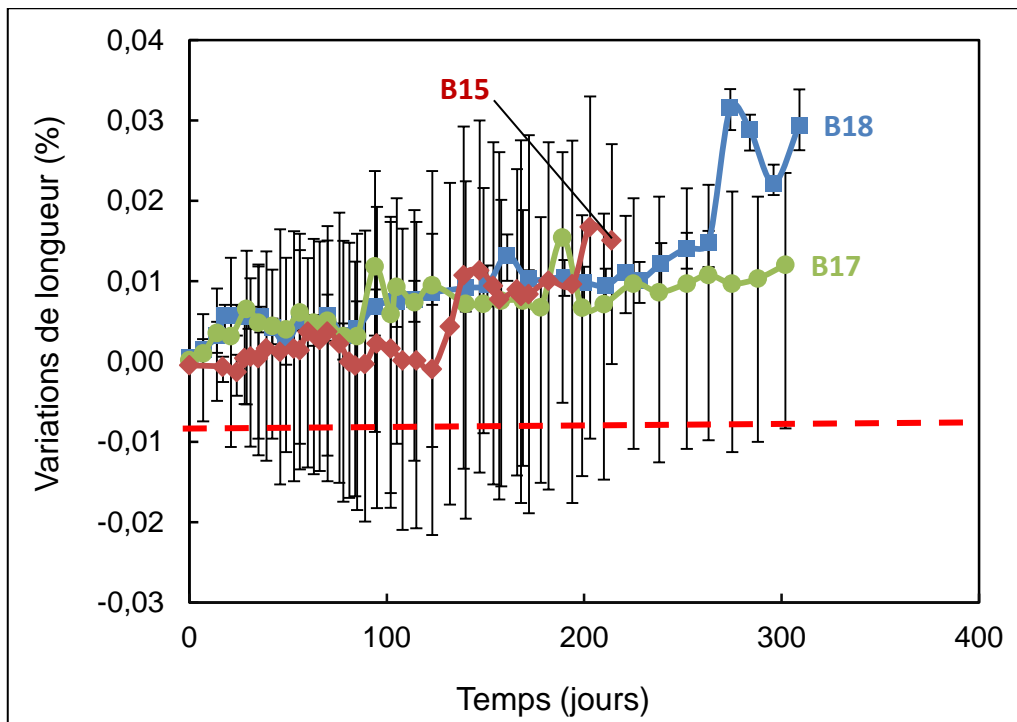


Figure 3.27. Variations de longueur des bétons

L'expansion en tant qu'indicateur de dégradation pour des éprouvettes mortiers a donné des informations limitées mais exploitables. Le passage à l'échelle béton confirme les carences de cet indicateur. En se basant sur les seules variations de longueur, on s'attendrait à une quasi-absence de dégradation des échantillons et à un comportement similaire quel que soit le béton. Or l'observation visuelle des éprouvettes indique que ces deux assertions sont fausses. Le recours à d'autres indicateurs paraît alors plus que nécessaire.

4.3.2. Variations de masse et ions hydroxydes lixiviés

Les pertes de masse des échantillons sont représentées sur la figure 3.28. L'évolution de la masse est négative pour tous les bétons, indiquant une perte de matière probablement due à la lixiviation de la portlandite et des C-S-H. On peut noter d'après les barres d'erreur que les échantillons B17 ont un comportement moins homogène que les autres bétons. Elles sont en effet beaucoup plus faibles pour le béton B18 et le béton B15, même si elles tendent à augmenter pour ce dernier à la fin de l'essai.

Le ciment composant le béton B15 étant uniquement le CEM I, sa teneur initiale en C_3S , et par conséquent, la quantité de portlandite formée durant l'hydratation, sont les plus importantes parmi les 3 bétons. De fait, il présente la perte de masse la plus importante, les deux autres bétons ont une perte de masse quasi identique. B18 étant un ciment composé aux cendres volantes, sa perte de masse moins importante peut être due à la réaction pouzzolanique qui a consommé la portlandite au cours de l'hydratation.

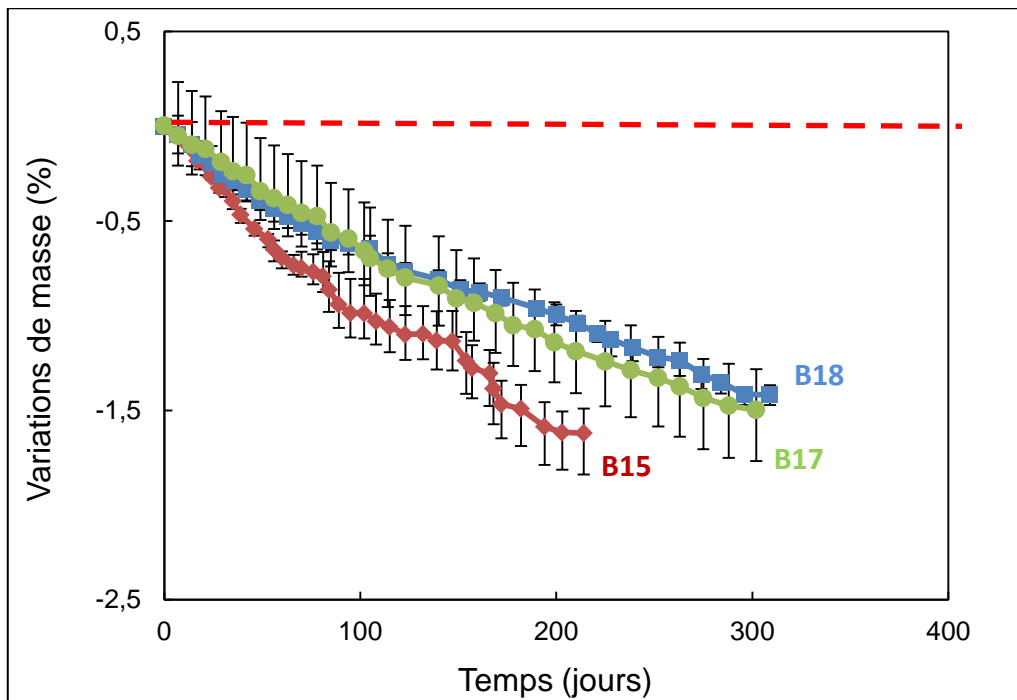


Figure 3.28. Variations de masse des trois bétons étudiés

Les observations précédentes peuvent être confrontées aux ions hydroxydes lixiviés, mesurés à partir des quantités d'acides ajoutées, figure 3.29. On remarque clairement que le flux d' OH^- est plus faible pour B17 et B18, mais identique pour ces deux bétons. La courbe de B15 se détache nettement, ce qui semble être aussi le cas pour la courbe de masse.

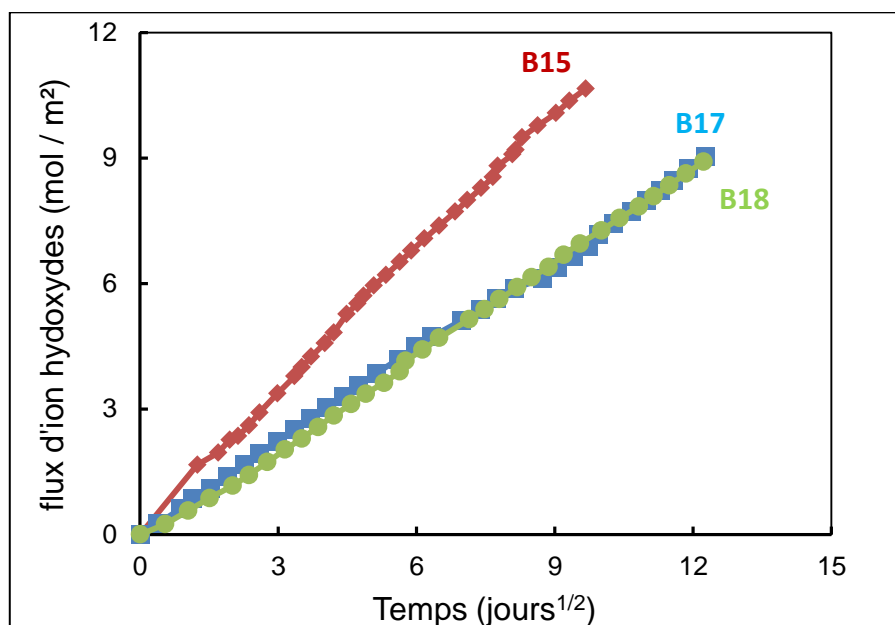


Figure 3.29. Evolution Flux d'ions hydroxydes lixiviés pour les trois bétons

4.3.3. Variations de volume et de rayon

Les variations de volume, figure 3.30, des échantillons sont toutes négatives et décroissantes. Etant donné les très faibles variations de longueur mesurées, le volume des échantillons suit la masse. On retrouve alors exactement les mêmes tendances pour les variations de volume que pour les variations de masse.

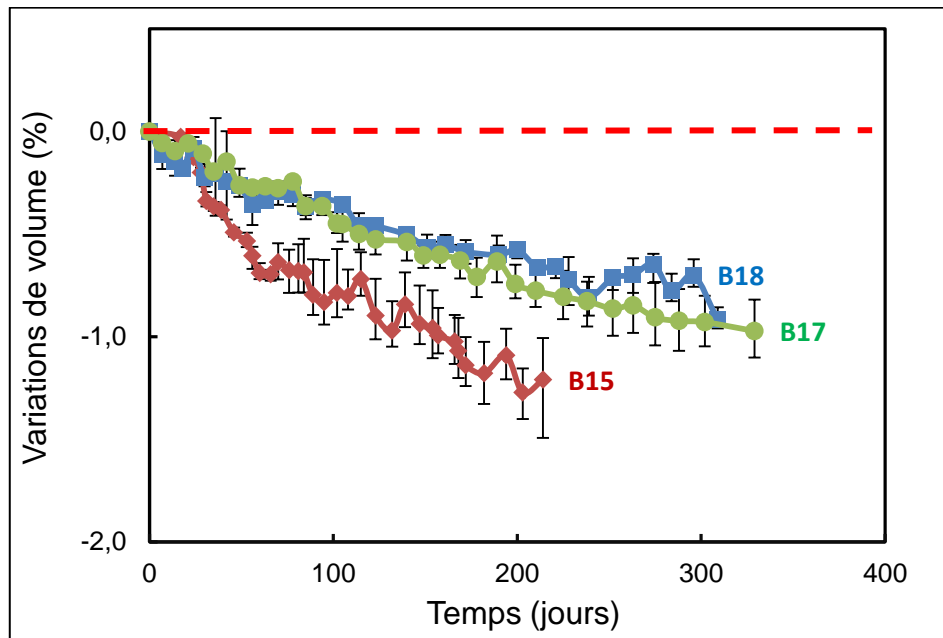


Figure 3.30. Variations de volume des bétons étudiés

Contrairement à la variation de longueur, la variation de volume permet de distinguer les comportements des bétons relativement tôt (avant 100 jours) et les écarts entre les bétons vont en s'accroissant au fil du temps. Le béton B15 avec CEM I se détache particulièrement par rapport aux deux bétons dont le comportement reste similaire.

Le classement est également confirmé par les variations de rayon figure 3.31. Elles sont négatives et décroissantes pour tous les échantillons. Ce résultat est cohérent. Etant donné que la longueur des échantillons reste constante alors que leur masse et leur volume décroît, leurs variations latérales suivent ces deux derniers indicateurs. L'écart entre B 15 et les deux autres bétons est encore plus important que pour la variation de volume.

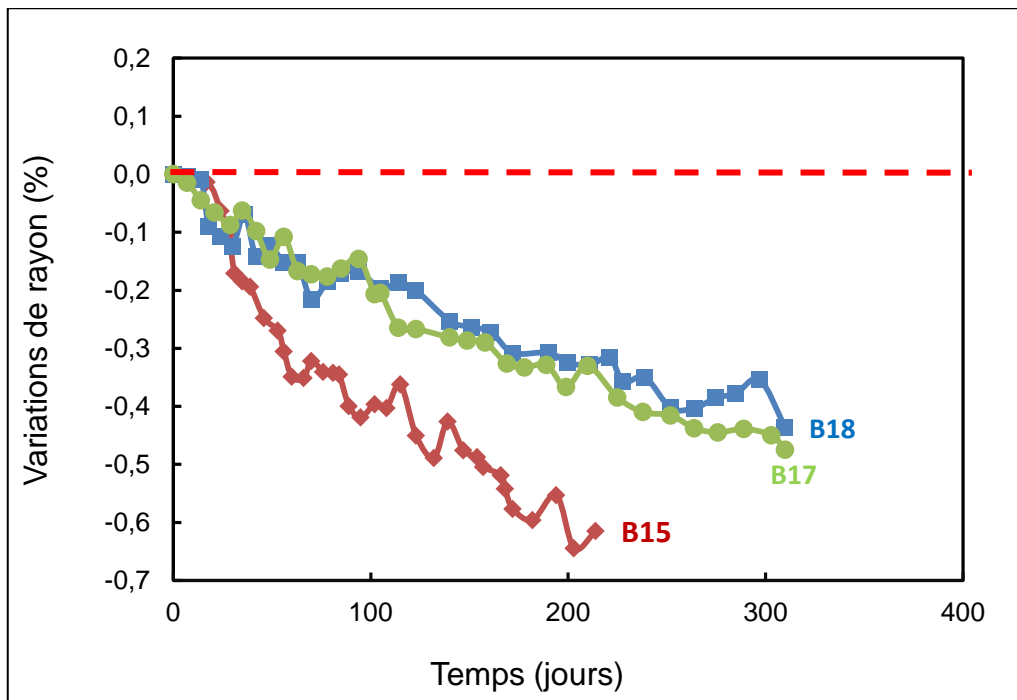


Figure 3.31. Variations de rayon des trois bétons étudiés

A ce stade, le mécanisme de dégradation est dominé par le phénomène de lixiviation. D'après les résultats de la figure 3.31, B17 et B18 ont un comportement similaire face à la lixiviation. De ce fait, il n'est pas possible de les distinguer. Sachant que la lixiviation est dépendante en majorité de la quantité de portlandite initiale, l'épuisement de ce minéral dans l'un des deux bétons sera reflété au niveau des variations de volume et de rayon. Dans ce cas, la discrimination entre B17 et B18 sera alors possible. Bien sûr, il se peut aussi que le mécanisme de dégradation change, comme cela a pu être observé sur les échantillons de mortiers présentés au chapitre II. Dans un premier temps, la lixiviation était le phénomène dominant, puis lorsque la précipitation de phase expansive commençait, les variations de volume et de rayon devenaient croissantes. Si cela devait être le cas pour les échantillons de béton, l'augmentation de rayon et de volume s'accompagnerait d'un accroissement de longueur. De plus l'expansion résultant de la précipitation dépend fortement de la porosité du matériau, B17 et B18 étant formulés à partir de ciments, respectivement CEM I et cendres volantes et CEM III, ils ont des différences au niveau de leur porosité pouvant entraîner des comportements hétérogènes face à la précipitation.

4.3.4. Variations de volumes au niveau microscopique

Il semble que le phénomène prédominant pour les trois bétons soit la lixiviation. Cependant une masse et un volume négatif et décroissant ne signifient pas forcément que le ciment étudié est résistant aux sulfates. La lixiviation peut être partiellement compensée par la précipitation de nouvelles phases hydratées expansives. La pénétration des sulfates dans l'échantillon a lieu par diffusion et elle est donc influencée par les propriétés du béton.

Les variations de volume aux niveaux microscopiques sont représentées sur la figure 3.32. On remarque que la variation de volume due à la précipitation est plus importante pour B17 que pour B18. Cependant la variation de volume global des échantillons est la même car les autres phénomènes (notamment le décrochement des granulats et la lixiviation) compensent la précipitation plus importante dans B17. En ce qui concerne B15, malgré le nombre moins important de mesure on peut voir que la variation de volume global est plus importante que pour B 17 et B18 au même moment. B15 a moins de précipitation que B17, ce qui semble cohérent avec le fait qu'il soit formulé à partir d'un ciment SR3. Par contre, il a plus de perte de matière (lixiviation et décrochement des granulats) que B18.

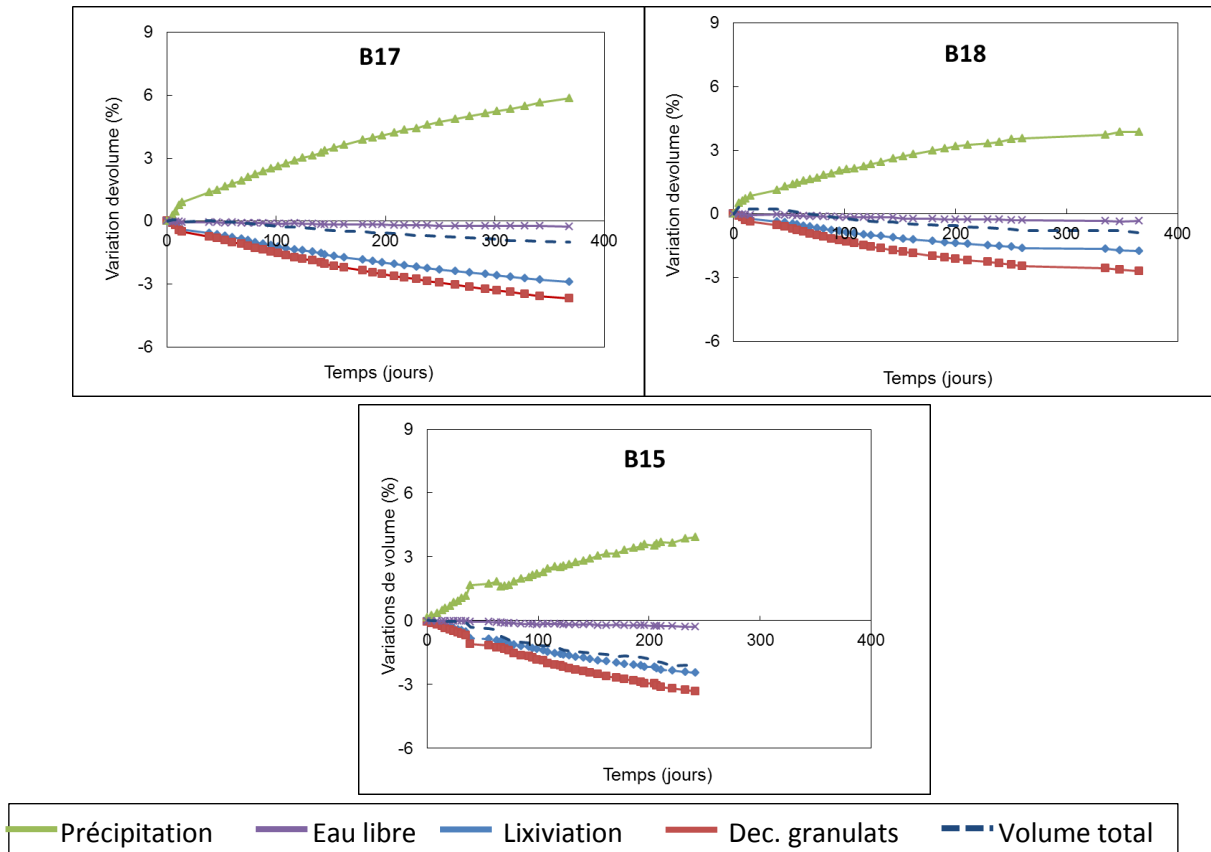


Figure 3.32. Variations de volume de CEM V 2 (gauche) et CEM V 2 PC (droite)

Le tableau 3.9 rend compte des paramètres calculés pour établir les courbes de variations volumiques.

Tableau 3.9. Paramètres calculés pour les différents ciments

	$M_{0\text{ap}}$	ρ_{lix}	ρ_{prec}	$f_{lix.prec}$	f_{gra}
B15	35	2,6	2,5	1,3	0,2
B17	28	2,3	2,1	1,4	0,2
B18	32	2,4	2,2	1,6	0,2

On remarque que les valeurs sont proches notamment celles du principal minéral lixivié et celle correspondant à la masse volumique du minéral précipité. Ceci est cohérent avec les mécanismes de dégradation observés qui sont relativement similaires pour les trois bétons.

Quoi qu'il en soit, les variations de volume au niveau microscopique mettent en lumière les dissemblances entre B17 et B18, alors même que celles-ci n'étaient pas quantifiables par les autres indicateurs. Le béton avec CEM III subit l'attaque sulfatique externe de manière plus marquée que le ciment avec CEM I et cendres volantes. Mais les phénomènes se compensent de façon identique dans les deux bétons, leur variations macroscopiques sont les mêmes. Cela dit, les observations visuelles montrent que les échantillons B17 sont plus dégradés en surface que B18 (figure 3.33).



Figure 3.33. Eprouvettes de bétons dégradées B15 (280 jours, gauche), B17 (400 jours, milieu) et B18 (400 jours, droite)

5. Bilan

Deux ciments résistants aux sulfates, un ciment Portland à teneur nulle en C3A (CEM I) et un ciment aux laitiers CEM III, et deux ciments composés CEM V ont été soumis à un essai d'attaque sulfatique externe. Afin d'étudier l'effet d'un pré conditionnement thermique visant à raccourcir le temps de réponse face à l'attaque, le comportement des échantillons avec et sans pré-conditionnement a été analysé avec une nouvelle méthode permettant un suivi exhaustif de la dégradation des échantillons à l'échelle macroscopique et microscopique. Les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Tous les mortiers étudiés ont connu une expansion relativement faible, inférieure à 0,1 % après une exposition d'une année ; ils pourraient donc être considérés comme résistants aux sulfates. Un suivi à long terme a montré qu'une faible expansion ne

signifie pas que les mortiers ne sont pas affectés par la solution de sulfates, avec une amplitude et des conséquences différentes en fonction du type de ciment, d'où la nécessité d'un test accéléré et/ou d'indicateurs de suivi pertinents.

- Le pré-conditionnement thermique n'a pas entraîné une accélération significative du processus de dégradation et, dans certains cas, il a atténué les conséquences de l'attaque au sulfate. Le classement des matériaux étudiés en termes de résistance aux sulfates a donc été modifié par le pré-conditionnement. Alors que les échantillons CEM V sans pré-conditionnement présentaient la plus forte expansion, l'expansion mesurée pour les échantillons CEM V avec pré conditionnement était considérablement plus faible. Le mécanisme de dégradation n'a pas été affecté au niveau chimique mais la microstructure a été fortement modifiée par le pré- conditionnement avec des tendances différentes selon la composition du ciment.
- Un classement des ciments selon leur comportement face à l'attaque sulfatique externe peut être établi à partir des résultats collectés pour les échantillons sans pré-conditionnement. Tous les échantillons ont subi une perte de matière due à la lixiviation. CEM I a été le plus affecté en raison de sa teneur initiale plus élevée en portlandite. Après 200 jours d'essai, une expansion des échantillons a pu être mesurée pour 3 ciments sur 4. CEM V 2 montrait la magnitude la plus élevée, puis venaient CEM V 1 et finalement CEM I. CEM III n'a montré aucune expansion après 750 jours d'immersion. Même si leur composition rend les deux ciments CEM V moins sujets à la lixiviation que le CEM I étudié, ils peuvent former des composés expansifs au cours de l'attaque sulfatique externe. Cependant, leur expansion est restée faible par rapport au ciment non résistant aux sulfates (cf. chapitre II).
- La méthode de suivi permet de caractériser la dégradation des échantillons sous plusieurs aspects. D'une part, elle permet de définir de nouveaux indicateurs de suivi, tels que les variations de volume et de rayon. Ces deux indicateurs ont donné le même classement. Les échantillons CEM V présentaient la réduction de volume la plus faible, puis CEM III et CEM I (sans pré-conditionnement). D'autre part, la méthode permet d'estimer les variations de volume liées aux principales conséquences de l'attaque sulfatique : lixiviation, perte des granulats, précipitation et variations de la teneur en eau libre. Les résultats ont confirmé la corrélation entre lixiviation et précipitation et ont fourni des informations utiles pour comprendre l'influence du pré-conditionnement. Il a été constaté notamment que les précipitations influaient directement sur les changements de volume, mais il n'y avait aucune influence directe sur le potentiel d'expansion.

Le passage à l'échelle béton a confirmé les carences de l'expansion comme seul indicateur de dégradation. En effet, après 1 an d'essai, les variations de longueur sont négligeables et ne permettent pas de discriminer les différents bétons. Les trois bétons étudiés ont un mécanisme de dégradation dominé par la lixiviation. Dans ce cas, la teneur initiale en portlandite est le

facteur clé. De ce fait, le béton formulé à partir de ciment Portland seul (B15) se détache par rapport aux deux autres bétons. En ce qui concerne B17 et B18, cette prédominance de la lixiviation ne permet pas de mettre en lumière une différence de comportement à partir des indicateurs macroscopiques. L'application de la stratégie et les variations de volumes au niveau microscopique permettent cependant de voir que le béton avec CEM III subit plus fortement les effets de l'attaque sulfatique externe. Ces derniers résultats doivent être confrontés aux résultats obtenus avec les essais conduits selon les deux autres procédures : avec pré-conditionnement thermique et selon la norme SIA (cf. programme expérimental tableau 2). De plus des caractérisations supplémentaires sont nécessaires pour confirmer les résultats obtenus.

Chapitre IV - Etude de l'adsorption des sulfates par les C-S-H et C-A-S-H

1. Introduction

Pouvoir prédire la durabilité d'un matériau d'après sa composition chimique est un enjeu important. La durabilité d'un matériau de synthèse (issu de polymères par exemple) est facilement définissable. Dans le cas d'un matériau minéralogique comme le béton, la présence de nombreuses espèces chimiques différentes rend l'anticipation de futures réactions avec l'environnement moins évidente. Lors de l'attaque sulfatique externe, les phases minéralogiques du béton forment à la fois une partie des réactifs mais aussi le milieu réactionnel. La compréhension du mécanisme de l'attaque sulfatique externe comprend l'identification des phases minéralogiques qui vont fournir les ions susceptibles de réagir avec les sulfates par passage dans la solution interstitielle.

Il est aussi important de considérer les phases minéralogiques qui réagissent avec les sulfates autrement que par des mécanismes de dissolution et précipitation. On s'intéresse ici aux interactions entre les sulfates et les C-S-H, principaux composants de la matrice cimentaire. L'adsorption des sulfates par les C-S-H dépend de la composition des C-S-H et de la concentration en sulfate. La quantité de sulfates adsorbés augmente avec le ratio Ca/Si et la concentration en sulfates. Les C-S-H dans la pâte de ciment comportent des aluminiums en substitution de la silice. L'influence de la présence d'aluminium substitué sur les interactions entre les sulfates et les C-S-H peut être déterminée par des mesures d'isothermes d'adsorption. L'étude de la lixiviation des C-S-H permettra de quantifier le rôle de ces derniers en tant que réservoir à ions (calcium et éventuellement aluminium) pouvant réagir avec les sulfates en solution.

Les silicates de calcium hydratés sont des matériaux poreux dont les structures cristallines et les morphologies varient selon leur nature et l'environnement dans lequel ils précipitent. Les voies de synthèses de C-S-H sont nombreuses et dépendent des propriétés recherchées pour une application donnée.

L'étude expérimentale présentée ici a été menée en collaboration avec le laboratoire Subatech de l'IMT de Nantes, qui dispose d'équipements permettant de synthétiser des C-S-H en solution. L'obtention de C-S-H synthétiques permettra d'étudier la lixiviation des C-S-H et C-A-S-H et savoir s'ils peuvent jouer un rôle comme source de réactifs (ions calcium ou aluminates) lors de l'attaque sulfatique externe en l'absence de C_3A .

2. Etat de l'art sur les propriétés et la synthèse des C-S-H

2.1. Structure des C-S-H

. Les silicates de calcium hydratés regroupent plusieurs minéraux dont la stœchiométrie varie en fonction des conditions de nucléation et croissance. La structure des C-S-H du ciment va donc différer d'un ciment à l'autre et pour un même ciment en fonction de l'étape d'hydratation. Les C-S-H, formés lors de l'hydratation du ciment, sont peu cristallisés et sont caractérisés par leur nature amorphe. De fait, il est difficile de connaître leur structure à partir de la DRX, technique la plus utilisée pour connaître la nature des minéraux. Les minéraux naturels jennite et tobermorite 14 Å servent de modèle pour décrire la structure des C-S-H. La figure 4.1 représente le diagramme de phases des C-S-H et montrent la grande variété de minéraux que recouvre le terme C-S-H. Ce diagramme ne tient pas compte de la présence d'aluminium et ne répertorie donc pas les C-A-S-H.

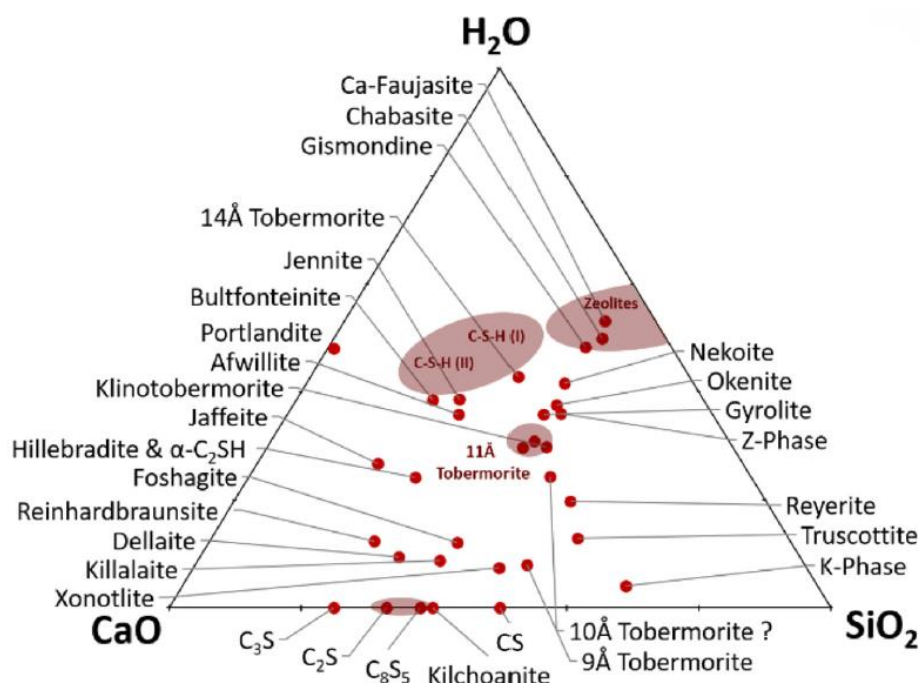


Figure 4.1. Diagramme de phases des C-S-H (John, 2018)

Les gels de C-S-H (I) et (II) ont une gamme de composition assez large et se trouvent proches de celles de la tobermorite 14 Å et de la jennite.

Tobermorite 14 Å et Jennite : La formule cristalline de la tobermorite est $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2,7\text{H}_2\text{O}$. Le ratio Ca/Si de la tobermorite est donc de 0,83 (Bonaccorsi, 2005). Elle est formée d'une couche centrale de Ca-O avec des chaînes de tétraèdres de silicates de chaque côté. La chaîne principale est formée de deux types de polyèdres de Ca, un est lié à quatre atomes d'oxygène et un OH, l'autre à quatre atomes d'oxygène et une molécule d'eau. Les chaînes de silicates sont formées de paires de tétraèdres de Si relié à quatre oxygènes dont deux sont communs à la chaîne Ca-O et de tétraèdres de Si pontants reliés à trois oxygènes et un OH (Figure 4.2).

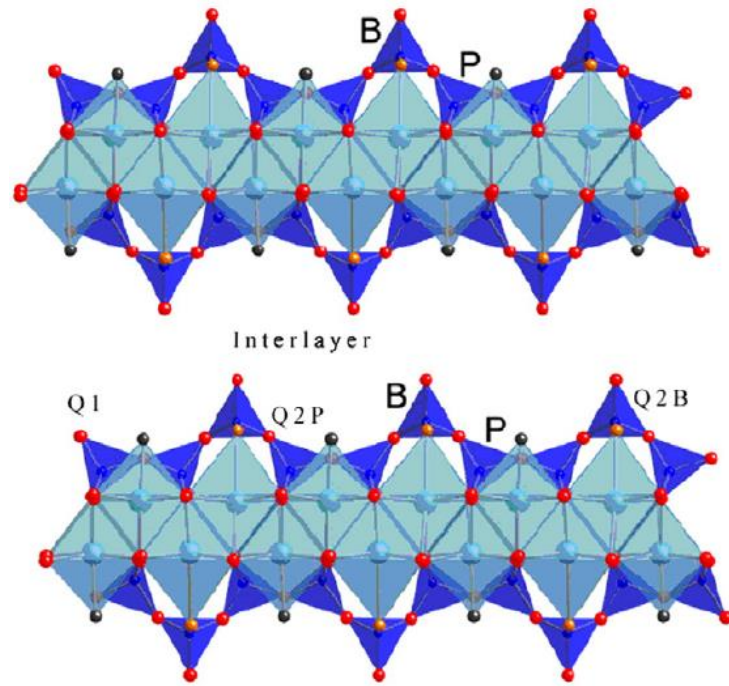


Figure 4.2. Structure schématique de la tobermorite avec, au centre, les octaèdres de CaO et de chaque côté la chaîne de silice (les atomes d'O sont en rouge, les OH en orange et les molécules d'eau en noir (Richardson, 2008)

La jennite diffère de la tobermorite par ses chaînes de CaO plus ondulées et par l'absence de Si-OH pontants (Figure 4.3). Sa formule cristalline est $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6,8\text{H}_2\text{O}$ pour un ratio Ca/Si de 1,5 (Bonaccorsi, 2004).

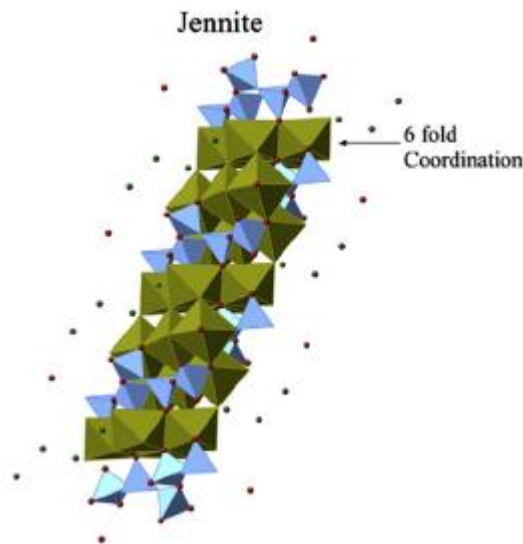
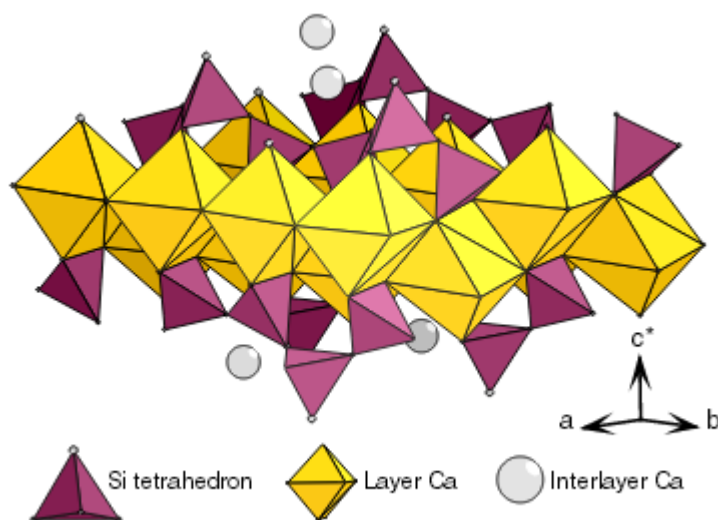


Figure 4.3. Structure schématique de la jennite (les octaèdres de CaO sont en vert et les tétraèdres de silice en bleu) (Geng, 2015)

C-S-H de synthèse : Les C-S-H de synthèse sont généralement obtenus par la réaction de CaO avec de la silice SiO_2 en solution. Le ratio Ca/Si final va dépendre des quantités initiales de chaux et de silice. Ces ratios se situent entre 0,7 et 1,5. Un ratio Ca/Si inférieur à 0,5 donnera un

mélange de C-S-H et de silice amorphe et un ratio supérieur à 1,5 donnera quant à lui un mélange de C-S-H et portlandite (Lothenbach et Nonat, 2015). Les C-S-H obtenus par cette voie de synthèse sont appelés C-S-H(I) et ils ont une structure cristalline proche de celle de la tobermorite (Taylor, 1950). La RMN ^{29}Si a permis d'observer un raccourcissement des chaînes de silicates lorsque le ratio Ca/Si augmente. Après une étude de C-S-H de synthèse par MET, spectroscopie d'absorption des rayons X et DRX, Grangeon et al. (Grangeon et al., 2013) ont proposé une structure des C-S-H se rapprochant de celle de la tobermorite (figure 4.4).



Taylor a nommé les C-S-H de synthèse issus de l'hydratation de C_3S , C-S-H (II) (Gard et Taylor, 1976). La structure cristalline de ce type de C-S-H se rapproche plus de celle de la jennite, après observations par DRX. La voie de synthèse choisie a une influence importante sur la structure des C-S-H.

C-S-H de la pâte de ciment : Le mode de croissance va être principalement influencé par la concentration en Ca^{2+} de la solution interstitielle mais aussi par la présence de polymères (superplastifiants).

Les C-S-H formés lors de l'hydratation du ciment subissent l'influence d'un milieu riche en alcalins et donc d'un pH élevé. Ils ont un ratio Ca/Si moyen de 1,7 (Taylor, 2010) ; dans ce cas ils sont en équilibre avec la portlandite. Les analyses RMN ^{29}Si montrent que les silicates dans ce type de C-S-H ont un environnement proche de celui de la tobermorite et non de la jennite (Rejmak, 2012). Le ratio Ca/Si de la tobermorite étant de 0,8, ce rapprochement pose question. Malheureusement, les observations DRX restent difficilement exploitables étant donnée la nature peu cristallisée des C-S-H.

Plusieurs modèles ont été avancés pour décrire la structure des C-S-H de la pâte de ciment. Les C-S-H peuvent être décrits par un mélange de tobermorite et jennite ou tobermorite et portlandite en se basant sur les rapports Ca/Si (Richardson and Groves, 1992).

D'autres modèles proposent une description des C-S-H à une échelle intermédiaire (50-100 nm) afin d'expliquer le réseau poreux des C-S-H ainsi que certaines de leurs propriétés mécaniques. Le modèle des C-S-H en feuillets de tobermorite résulte de mesures du module d'Young de pâtes de ciment en fonction de l'humidité relative. Les molécules d'eau s'adsorbent entre les feuillets des C-S-H. Le module d'Young reste constant jusqu'à ce que les molécules d'eau atteignent le milieu des inter feuillets. Il commence alors à augmenter. Lorsque les molécules d'eau sont désorbées, elles sortent d'abord par les bords des inter-feuillets. Lorsque les molécules présentes au centre des inter feuillets commencent à partir, le module d'Young diminue. La pénétration de l'eau entre les feuillets de C-S-H (figure 4.5) conditionne le profil avec courbe d'hystérésis du module d'Young (Feldman-Sereda, 1970).

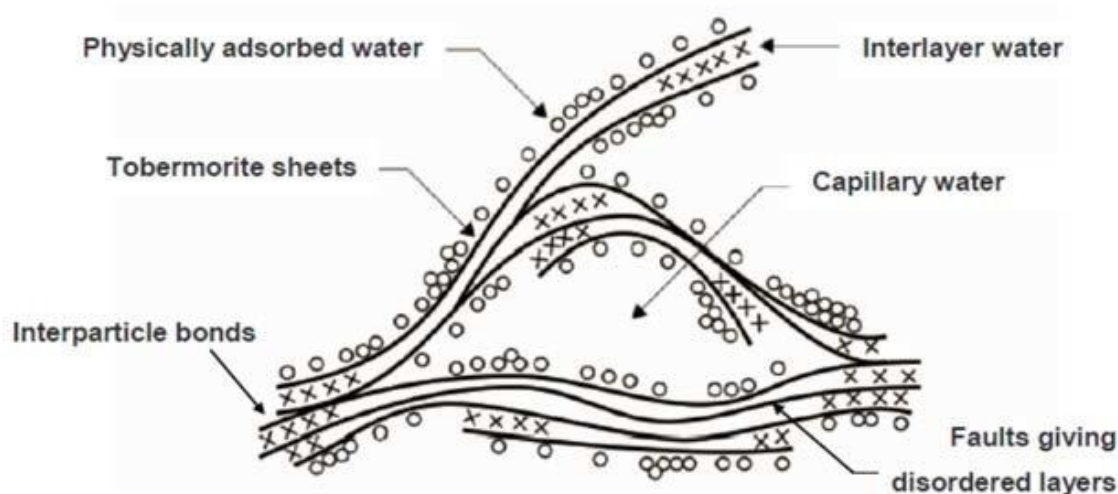


Figure 4.5. Modèle simplifié de C-S-H hydratés (Feldman- Sereda, 1970)

Les C-S-H ont aussi été décrits comme un gel formé de particules sous forme de fibres (Powers, 1958). Jennings (Jennings, 2004) a proposé un modèle tenant compte de la nature colloïdale des C-S-H. L'absorption d'eau dans les C-S-H donne un volume poreux à peu près constant quelque soient les méthodes de préparation ou le ratio eau/solide, ce qui n'est pas le cas avec l'absorption d'azote. La différence entre le volume poreux mesuré par absorption d'eau et absorption d'azote donne la porosité non accessible à l'azote. Les données de la littérature mettent en lumière que la surface des C-S-H augmente avec le volume poreux inaccessible. Jennings (Jennings, 2004) explique ce fait par l'existence de C-S-H avec deux types de densité : élevée (HD) et faible (LD). Les C-S-H LD ont une surface accessible à l'azote mais leur intérieur est principalement inaccessible, tandis que les C-S-H HD ont une surface qui n'est pas accessible à l'azote, mais un intérieur qui l'est. Lorsque la quantité de C-S-H HD augmente il y a, à la fois une augmentation de la surface accessible à l'azote et du volume poreux inaccessible.

L'aluminium est souvent présent dans le milieu réactionnel dans lequel se forment les C-S-H de la pâte de ciment, notamment pour les ciments contenant des laitiers et des cendres volantes. Il se forme alors des C-A-S-H. L'affinité d'Al avec les C-S-H augmente lorsque le rapport Ca/Si

diminue. Lorsque la concentration en Al augmente le rapport Al/Si augmente également (Lothenbach et Nonat, 2015). Ce rapport restant élevé même lorsque la concentration en aluminium dans le milieu diminue, il semblerait que l'intégration des aluminiums dans les C-S-H soit irréversible.

La RMN ^{27}Al montre que l'aluminium dans les C-A-S-H est présent à trois degrés de coordination. La position de l'aluminium dans les C-A-S-H dépend de leur degré de coordination et du ratio Ca/Si (Lothenbach et Nonat, 2015). Les Al (+IV) se placeraient dans les sites tétraédriques de la structure tobermorite, alors que les Al (+V) et les Al (+VI) se placeraient dans les interfeuillettes (Sun et al., 2006).

2.2. Propriétés d'adsorption des C-S-H

Les C-S-H sont des matériaux très appréciés pour leurs propriétés d'absorption en faisant des matériaux de choix pour des applications de dépollution.

L'arsenic, un polluant très présent dans les eaux de mines et très toxique selon son degré d'oxydation, peut être immobilisé par les C-S-H. Les observations DRX montrent la formation d'un complexe de calcium et d'oxyde d'arsenic $[\text{Ca}_5(\text{HAsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Mais les interactions à des distances interatomiques As-Ca entre 3,18 et 3,24Å avec une coordination de 1, suggèrent plutôt la formation d'un complexe en surface des C-S-H en majorité (Coussy, 2012).

Les alcalins présents dans la solution interstitielle de la pâte de ciment peuvent aussi être adsorbés par les C-S-H. L'affinité des alcalins avec les C-S-H dépend du rapport Ca/Si et est plus importante pour un rapport Ca/Si faible (Bach, 2013). L'absorption des alcalins entraîne une déprotonation des groupements silanols Si-OH. La perte de charge est compensée par les ions alcalins. Mais en présence de fortes concentrations de calcium, ce dernier est préféré pour compenser la charge négative, diminuant de fait l'absorption de K^+ ou Na^+ (L'Hopital, 2016). L'influence de la présence d'aluminium dans les C-S-H est contestée, mais ne semble pas avoir d'effet (Chappex, 2012).

Malgré leurs qualités pour l'immobilisation de plusieurs espèces chimiques, les C-S-H ne montrent pas d'affinité pour certains composés. Le selenium (IV) et (VI) adsorbé n'est pas modifié au niveau de sa structure moléculaire, il ne formerait pas d'interaction avec les C-S-H (Bonhoure, 2006). Plusieurs théories contradictoires sont avancées pour expliquer les interactions entre les chlorures et les C-S-H. Dans une étude de 2016, Plusquellec a démontré par des mesures de potentiels zéta que les chlorures, mais également les bromures et les nitrates ne s'adsorbent pas dans les C-S-H.

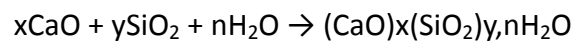
L'adsorption des sulfates par les C-S-H se traduit par la formation d'une paire d'ions de charge nulle CaSO_4^0 en surface des particules de C-S-H (Plusquellec, 2016). L'adsorption augmente avec le ratio Ca/Si et la concentration en sulfates (Barbarulo, 2003). La formation d'ettringite directement à partir de C-A-S-H est observable dans des conditions de pH adéquates ($\text{pH} > 12$) (Irbe et al., 2019).

2.3. Synthèse des C-S-H

Les voies de synthèses possibles pour les C-S-H sont nombreuses. Selon la méthode choisie, les paramètres de synthèse permettront un contrôle plus ou moins important des propriétés finales du produit. Si le rapport C/S est relativement facile à fixer à partir des réactifs choisis, une morphologie et une taille de particules donnée ne pourront pas être obtenues avec certains types de synthèse. Les principales voies de synthèse sont ici décrites ainsi que leurs avantages et inconvénients.

2.3.1. Méthodes de synthèse usuelles des C-S-H

Synthèse en solution : La synthèse en solution est la synthèse la plus simple à mettre en place. Il s'agit de faire réagir l'oxyde de calcium avec la silice (amorphe ou cristallisée) en solution :



Les étapes de synthèse ont lieu sous courant d'azote pour éviter la carbonatation (Cong et Kirkpatrick, 1992). Les ratios Ca/Si sont contrôlés en faisant varier les quantités de réactifs. Les précipités obtenus sont filtrés et séchés sous vide. Les quantités de réactifs initiales permettent d'atteindre les ratios Ca/Si voulus. De par la simplicité de la méthode, la gamme de C-S-H qu'il est possible de synthétiser est relativement restreinte. De plus le temps de synthèse est relativement long (environ 1 mois).

Il est possible de réduire le temps de réaction (quelques heures) par un traitement mécano-chimique. Les réactifs sont placés, en solution dans l'eau distillée, dans un dispositif de broyage comprenant des billes de 15 mm de diamètre (Saito et al., 1997). En plus de sa rapidité, cette méthode permet d'obtenir un ratio Ca/Si final identique à celui de départ. L'inconvénient majeur est qu'elle requiert un équipement relativement complexe.

La voie de synthèse en solution conduit à un gel de C-S-H mais il est possible d'obtenir des C-S-H cristallisés par traitement hydrothermique. Les C-S-H sont cristallisés dans une solution à haute température et aux pressions de vapeur saturante (Mitsuda et al., 1986). La synthèse s'effectue à des températures entre 100 et 200°C. L'ajout de tensioactifs permet d'atteindre une large gamme de morphologies mais la pureté du produit n'est pas toujours optimale.

Synthèse par double décomposition : La synthèse par double décomposition passe par la réaction sous azote d'un sel de calcium avec un silicate alcalin.

- Étapes d'un protocole mis en place pour Chen et al. (Chen et al ; 2004) pour l'étude de la structure et de la solubilité des C-S-H : 0,05 mol de silicate de sodium sont dissouts dans 125 mL d'eau distillée, on y ajoute 0,075 mol de nitrate de calcium dissouts dans 75 mL

d'eau distillée. Le mélange est agité une heure sous flux d'azote. Après filtration, le produit est lavé avec une solution d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Le C-S-H précipité a un ratio ca/Si de 1,40.

- Mehrali et al. (Mehrali et al., 2014) ont développé une synthèse par double décomposition où le mélange de silicate de sodium et de nitrate de calcium dans l'eau distillée est agité par sonification pendant des durées différentes (5, 10 et 15 minutes). Le précipité est recueilli après centrifugation puis lavé avec de l'eau distillée et de l'éthanol. Il est placé en étuve à 80°C pour séchage pendant 24 heures.

Synthèse à partir des C_3S : Les C-S-H peuvent être directement synthétisés à partir des C_3S , leur réactif de base dans la pâte de ciment. Il y a deux méthodes principales.

- Hydratation des C_3S : Lorsqu'ils sont hydratés les C_3S se dissolvent et libèrent en solution des ions calcium, hydroxyde et des ions silanes. Lorsque la solution commence à être saturée par rapport aux C-S-H, leur nucléation peut avoir lieu. Mais une fois tous les ions silanes consommés, les ions calcium précipitent en portlandite. Cette dernière est filtrée après avoir été aspirée par une pompe à air. La réaction d'hydratation a lieu pendant 48 heures. Les C-S-H obtenus sont ensuite filtrés, lavés à l'acétone et séchés sous vide (Nonat et Lecoq, 1998). Il est aussi possible de procéder par traitement thermo-mécanique pour avoir une hydratation complète des C_3S . Les C-S-H précipitent autour des grains de C_3S et l'action mécanique enlève perpétuellement la couche de C-S-H permettant l'hydratation continue des C_3S (John et al., 2018).
- Lixiviation et recalcalcification des C_3S : Les C_3S sont hydratés pendant 3 jours avec un ratio eau/solide de 0,5. Les C_3S hydratés sont plongés dans une solution d'hydroxyde de calcium saturée pendant 8 mois. Des échantillons sont prélevés et plongés sous agitation dans une solution de nitrate d'ammonium 6M. Les masses sont prélevées régulièrement. Lorsqu'une perte de masse correspondant à un ratio Ca/Si précis est atteinte la synthèse est terminée. Les échantillons sont alors plongés dans l'eau distillée pour enlever les traces de nitrate d'ammonium (Chen et al. 2004).

2.3.2. Méthodes de synthèse usuelles des C-A-S-H

Les C-S-H pouvant être utilisés pour leurs propriétés d'adsorption, de nombreuses voies de synthèse ont été développées. Il n'en est pas de même pour les C-A-S-H, il existe peu de protocoles de synthèse. Cependant, on peut définir deux voies de synthèses principales : il est possible de synthétiser directement des C-A-S-H ou de synthétiser des C-S-H dans un premier temps puis d'y incorporer de l'aluminium.

Pardal et al. (Pardal et al., 2009) ont synthétisé des C-A-S-H à partir de C-S-H de différents

rappports Ca/Si auxquels étaient ajoutés du $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ hydraté. Le temps de réaction est très court, l'équilibre étant atteint en 24 h. Des C-A-S-H purs ne peuvent être obtenus que pour un Ca/Si inférieur à 1. Au-delà de ce rapport, des carboaluminates de calcium ainsi que de la stralingite sont présents.

Black et al. (Black et al., 2005) ont obtenu des C-A-S-H en mélangeant du $\text{Al}(\text{OH})_3$ avec du CaO et du SiO_2 . La réaction a lieu dans un autoclave à une température de 170 °C pendant 22 h puis à 180 °C pendant 10 h. Le produit obtenu correspond à la tobermorite 11 Å avec des Al^{3+} en substitution de Si^{4+} .

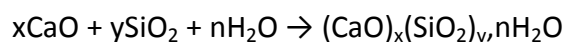
2.3.3. Méthode retenue pour l'étude expérimentale

La voie de synthèse présentée ici se concentre sur la production de C-S-H similaires à ceux que l'on trouve dans la pâte de ciment où les silicates de calcium hydratés sont le produit de la réaction du silicate tricalcique et bicalcique avec l'eau. Dans cet environnement, leur morphologie est quasiment amorphe et la stoechiométrie du composé varie. Les C-S-H obtenus par la synthèse en laboratoire se rapprochent de ces caractéristiques. La voie de synthèse en solution a été retenue, à la fois pour la simplicité de sa mise en œuvre, mais aussi pour le contrôle simple du rapport Ca/Si.

Le paramètre reflétant la composition est le rapport Ca/Si. Dans les ciments commerciaux ce rapport varie entre 0,7 et 2,4 en prenant en compte le fait que certains C-S-H contiennent des substitutions notamment d'ions aluminium. Les C-S-H synthétisés en solution ont un ratio Ca/Si compris entre 0,7 et 1,5. Un ratio inférieur à 0,7 donne un mélange de C-S-H et de silice amorphe et un ratio supérieur à 1,5 donne un mélange de C-S-H et de portlandite.

Pour la synthèse des C-A-S-H, le ratio Ca/Si est de 1 et le ratio Al/Si est de 0,1 et 0,05 (valeurs proches de celles observées dans les C-S-H du ciment hydraté).

Protocole de synthèse : La voie de synthèse choisie est la synthèse en solution. Après dissolution de l'oxyde de calcium et de la silice dans de l'eau ultra pure, les C-S-H précipitent :



Les étapes de synthèse ont lieu dans une boîte à gants remplie d'un gaz inerte (N_2) pour éviter la carbonatation. Les rapports Ca/Si sont contrôlés en faisant varier les quantités de réactifs. Les précipités obtenus sont filtrés et séchés sous vide.

Il y a deux étapes préalables à la réaction visant à éviter la carbonatation par la suite :

CaO est calciné à 1200 °C pendant 12 heures. L'eau ultra-pure est portée à ébullition sous vide et sous agitation pendant 12 heures également.

Les étapes suivantes ont lieu dans une boîte à gants sous flux d'azote, toujours dans le but d'éviter la carbonatation des réactifs et du produit.

Le CaO est dissout sous agitation et chauffage dans l'eau ultra-pure. La fumée de silice est ajoutée par la suite. Les réactifs restent sous agitation mécanique pendant une journée. Par la suite ils sont agités manuellement 2 à 3 fois par jour pendant 1 mois.

Le précipité est recueilli par filtration Buchner puis placé dans un dessiccateur pour séchage sur gel de silice. Les C-S-H sont ensuite conservés sous atmosphère inerte pour éviter la carbonatation.

La synthèse des C-A-S-H se fait par mélange d'aluminate de calcium avec de la silice dans de l'eau ultra pure. L'étape préalable est la préparation de l'aluminate de calcium obtenu à partir d'un mélange de CaO et Al₂O₃. Le mélange est ensuite chauffé à 800 °C pendant 1 h, puis 1000 °C pendant 4 h et 1400 °C pendant 8 h. Il est ensuite refroidi à une vitesse de 600 °C/h.

Les C-S-H et C-A-S-H synthétisés sont caractérisés par ATG pour vérifier l'éventuelle présence de portlandite et de calcite.

3. Programme expérimental : caractérisation des C-S-H et C-A-S-H

3.1. Synthèses réalisées

Les réactifs utilisés pour les synthèses des C-S-H et C-A-S-H sont :

- CaCO₃ de masse molaire 100,09 g/mol, d'une pureté de 98,5 – 100,5 % (Fluka)
- de la fumée de silice de masse molaire 60,08 g/mol, d'une pureté de 99,8 % (Aldrich)
- Al₂O₃ de masse molaire 101,96 g/mol, d'une pureté de 99,7 % (Acros Organics)

Différents ratio Ca/Si sont prévus et reportés dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. Ratio Ca/Si et Al/Si prévus

	Ca/Si	Al/Si
CSH (1)	1,5	0
CSH (2)	1	0
CASH	1	0,1

Deux séries de C-S-H de ratio Ca/Si = 1,5 et 1 ainsi qu'une série de C-A-S-H de ratio Al/Si = 0,1 ont été synthétisées. La première série de C-S-H est dénommée C-S-H (1)³ et la deuxième C-S-H (2).

³ La fumée de silice utilisée pour la synthèse de la série de C-S-H (1) n'était pas celle reportée plus haut (Aldrich)

4. Programme de caractérisation des C-S-H, C-A-S-H et de la solution de sulfates

Les C-S-H sont caractérisés au niveau de leur composition, de leur morphologie et de leur structure cristalline. La carbonatation peut avoir lieu pendant certaines analyses. Même s'il faut un temps long pour carbonater l'échantillon complet, la surface peut être rapidement polluée. Les techniques de caractérisation choisies pour caractériser les C-S-H précédemment synthétisés sont décrites ci-après.

Diffraction des rayons X : La diffraction des rayons X est la technique la plus efficace pour caractériser les matériaux cristallins. Elle permet d'avoir accès à la nature de la structure cristalline. C'est une technique qui permet de déterminer et de quantifier les phases cristallines présentes dans un composé. On pourra alors connaître les rapports Ca/Si finaux. Les C-S-H de synthèse sont plus cristallins que les C-S-H de la pâte de ciment, l'analyse par DRX est une technique de caractérisation adéquate.

Analyse thermogravimétrique : L'analyse thermogravimétrique permet de quantifier la carbonatation qu'auraient pu subir les C-S-H synthétisés, et la portlandite éventuellement présente. La quantité d'eau présente dans les interfeuilletts est aussi accessible par cette méthode.

Chromatographie ionique : Une analyse par chromatographie ionique donne la quantité d'ions calcium, silicium ou aluminium présents en solution. Dans ce cas, les C-S-H doivent être en solution, cela a l'avantage d'éviter la carbonatation de l'échantillon.

La lixiviation des C-(A)-S-H est étudiée par chromatographie ionique de la solution de sulfate de sodium. Les concentrations en Ca^{2+} seront mesurées ainsi que celles en aluminium. L'aluminium étant présent à l'état de traces, la méthode des ajouts dosés sera utilisée. Pour doser l'aluminium il sera peut-être nécessaire d'avoir recourt à une méthode plus sensible telle que la spectroscopie d'absorption atomique.

5. Premiers résultats de l'étude

Une première série de C-S-H a été synthétisés. Ils ont ensuite été caractérisés par DRX et ATG. Ils sont dénommés C-S-H (1) dans la suite du document.

La figure 4.6 représente le diffractogramme obtenu pour les C-S-H (1). Les pics caractéristiques des C-S-H sont présents autour de $2\theta = 30^\circ$. On remarque la présence de nombreux autres pics. Vers $2\theta = 20^\circ$ et 35° se trouvent notamment les pics caractéristiques de la portlandite. La taille des pics de portlandite n'est pas un indicateur fiable de la teneur de cette phase dans les C-S-H. Les pics sont importants car la portlandite est très cristallisée. La présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ signifie que les C-S-H ont donc un ratio Ca/Si supérieur à 1 et proche de 1,5. De plus les autres pics sont le signe de la présence de nombreuses autres phases cristallines et donc d'impuretés,

présentes en faibles quantités. Il a été déterminé que ces impuretés étaient dues à la fumée de silice utilisée. La forme de C-S-H synthétisé est la tobermorite. La présence d'impuretés et de portlandite est problématique, en revanche, il n'y a pas eu de carbonatation de l'échantillon.

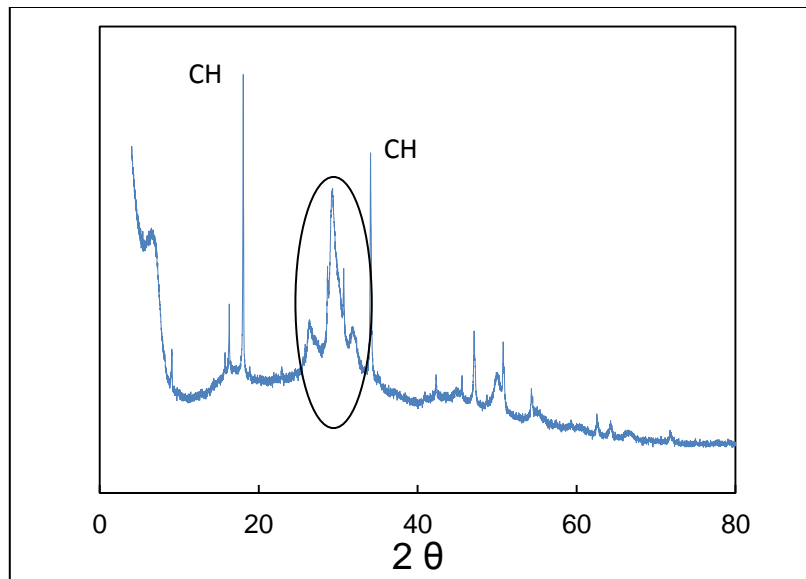


Figure 4.6. Diffractogramme des C-S-H (1) synthétisés

La figure 4.7 représente des spectres de C-S-H de synthèse de différents ratios Ca/Si ainsi que de phases minéralogiques, notamment la calcite et la portlandite (CH). Ces diffractogrammes confirment la présence des nombreuses impuretés.

Nous avons alors fait le choix d'utiliser ces C-S-H pour les isothermes, tout en synthétisant une autre série à partir de réactifs ultra purs.

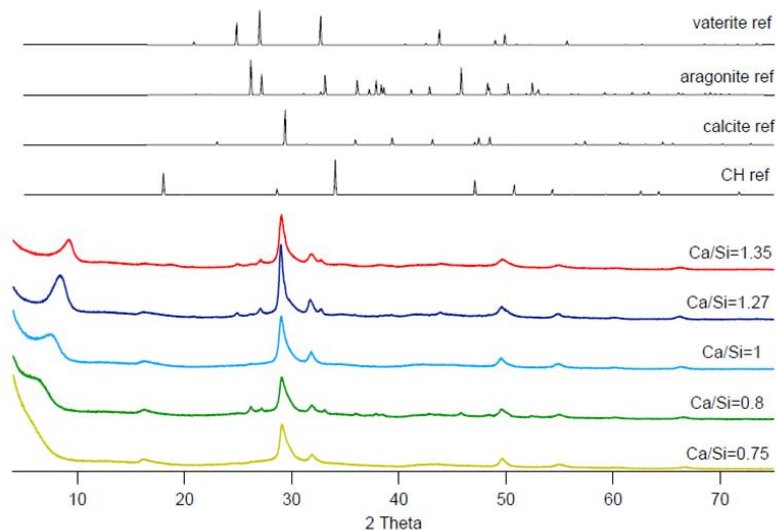


Figure 4.7. Diffractogrammes de C-S-H de synthèse de différents rapports Ca/Si et de phases minéralogiques pour comparaison (Rodriguez, 2015)

La figure 4.8 représente les résultats obtenus par ATG sur les C-S-H. La courbe a l'allure caractéristique attendue pour les C-S-H (Maddalena et al., 2019). La perte de masse totale est de 20 % environ. La première perte de masse, entre 0 et 200 °C, correspond au départ d'eau présente dans les pores et capillaires. La seconde perte de masse (entre 400 et 600 °C) est caractéristique de la déshydroxylation de la portlandite. La quantité de portlandite représente 6% de la masse totale. La présence de portlandite est caractéristique des C-S-H de rapport Ca/Si supérieur à 1,3. Les C-S-H n'ont en revanche pas carbonaté, il n'y a pas de pic entre 600 et 700°C (température de départ du CO₂).

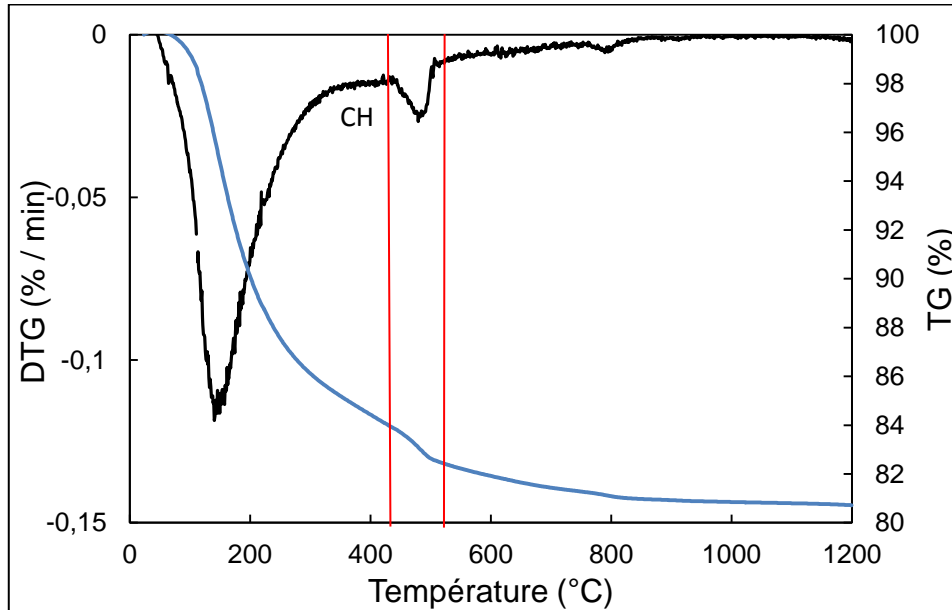


Figure 4.8. Courbe ATG des C-S-H de synthèse C-S-H (1)

La courbe ATG correspondant à cette deuxième série est représentée sur la figure 4.9. Les résultats confirment l'absence de portlandite, attendue pour des C-S-H avec un ratio Ca/Si de 1.

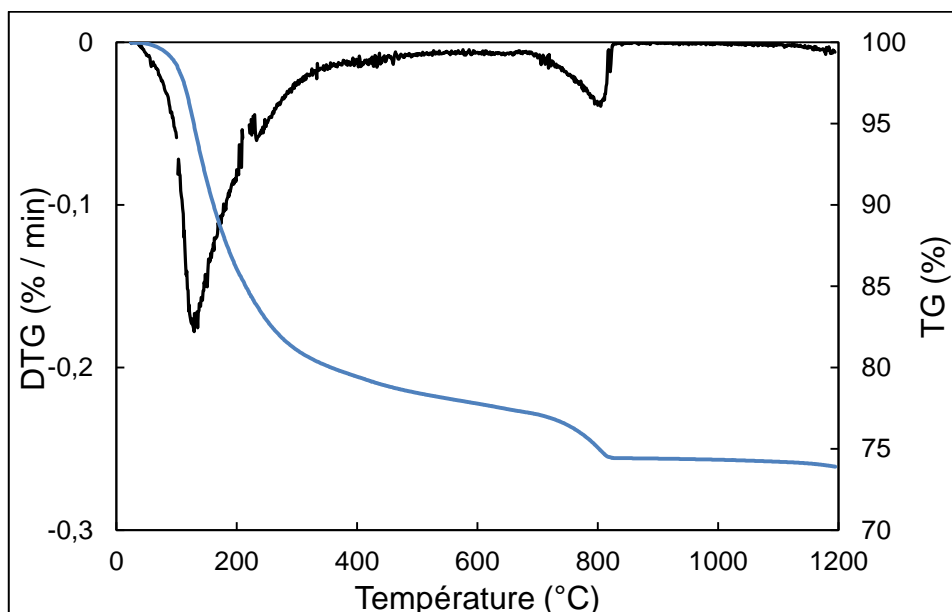


Figure 4.9. Courbe ATG de la seconde série de C-S-H (2)

On trouve cependant un pic 800 et 850 °C associé à une perte de masse. Un pic à cette température est caractéristique de la formation de β -wollastonite (Rodriguez et al., 2017), un minéral de formule CaSiO_3 . La formation de cette phase silicate est due à une réorganisation sous l'effet de la température. Cependant la perte de masse associée pose question. Une caractérisation plus poussée de l'échantillon est nécessaire.

Les C-A-S-H ont également été caractérisés par ATG (figure 4.10). On retrouve de nouveau un pic autour de 800 °C et un autre pic exothermique moins important, associé à une légère perte de masse autour de 1000 °C. Ce pic n'a pas pu être identifié car peu de données concernant la décomposition thermique des C-A-S-H sont disponibles dans la littérature. Il sera nécessaire de passer par d'autres techniques de caractérisation, notamment la DRX pour identifier la phase à l'origine du pic à 1000 °C.

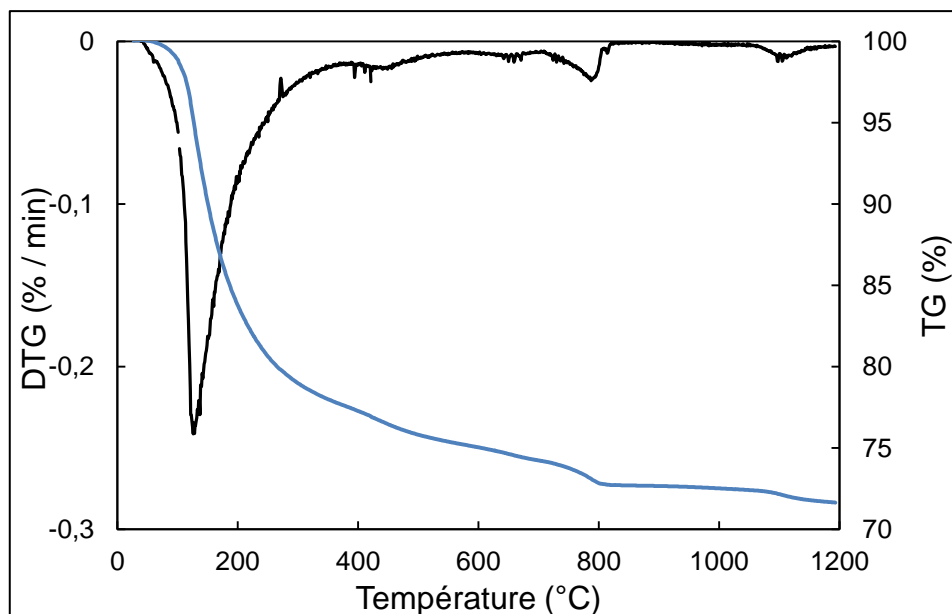


Figure 4.10. Courbe ATG et DTG des C-A-S-H de synthèse

5.1. Isothermes d'adsorption des ions sulfates

L'adsorption des sulfates par les C-S-H est déterminée à l'aide d'isothermes d'adsorption par chromatographie ionique et dosage des ions sulfates. Les C-S-H sont plongés dans des solutions de sulfate de sodium à différentes concentrations jusqu'à l'équilibre. La solution de sulfate de sodium est prélevée tous les jours pour un suivi de sa concentration par chromatographie ionique (figure 4.11). La concentration finale (lorsque l'équilibre est atteint) donne la quantité d'ions sulfate adsorbés.



Figure 4.11. Chromatographie ionique avec la colonne échangeuse d'ions sur la droite

Protocole d'essai : Les manipulations ont lieu sous atmosphère inerte.

- Les C-S-H sont plongés dans des solutions de sulfate de sodium de concentration 0,8 g/L et 3 g/L, 10 g/L et 30 g/L⁴ (préparées à partir d'eau déminéralisée et dégazée),
- 5 g de C-S-H sont plongés dans 300 mL de solution,
- Les suspensions sont agitées manuellement tous les jours,
- Des prélèvements de la solution de sulfate sont effectués pour le suivi de l'équilibre.

La figure 4.12. donne l'exemple d'un chromatogramme obtenu à une échéance donnée. Celui-ci représente l'évolution de la conductivité de la solution en fonction du temps de rétention dans la colonne à résine échangeuse d'ions. L'étalonnage de l'appareil par des solutions étalons de sulfates (1 g/L, 2 g/L, 3 g/L et 4 g/L) a permis de déterminer le temps de rétention caractéristique des sulfates aux environs de 18 minutes visible sur le chromatogramme.

Le premier pic à 2 min 30 sur le chromatogramme correspond à l'eau ultra pure. La concentration en sulfates est donnée par l'aire du second pic .

⁴ Seuls les résultats correspondant aux concentrations 0,8 et 3 g/L seront présentés, les deux autres étant toujours en cours.

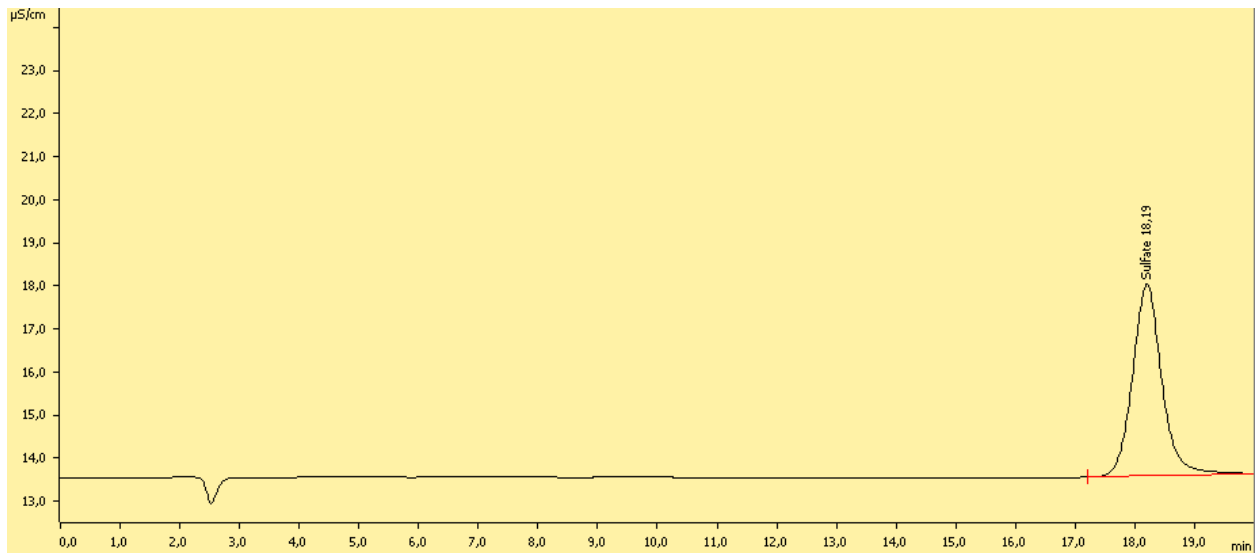


Figure 4.12. Chromatogramme de la solution de sulfates à 3 g/L.

Pour chaque concentration, deux mesures sont effectuées et les moyennes des résultats obtenus sont reportées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.3. Concentrations des solutions de sulfates obtenues par chromatographie ionique

Solution de sulfates	0,8 g/L	3 g/L
[SO ₄ ²⁻] initiale (g/L)	0,86	3,07
[SO ₄ ²⁻] finale (g/L)	0,68	2,82
[SO₄²⁻] fixés (g/L)	0,18	0,25

On remarque que la concentration initiale mesurée par chromatographie ionique est précise et diffère légèrement de la concentration calculée initialement. Pour les deux solutions étudiées, la concentration finale diminue au contact des C-S-H. La différence entre la concentration initiale et finale renseigne sur la quantité de sulfates fixés par les C-S-H. La fixation des sulfates par l'hydrate est d'autant plus importante que la solution est concentrée. Ce résultat est prometteur dans la compréhension du rôle des C-S-H dans l'attaque sulfatique externe mais qui reste à confirmer par l'étude d'autres concentrations qui sont en cours (10 g/L et 30 g/L). Cette même étude devra être menée sur les C-A-S-H une fois leur morphologie bien identifiée, notamment par DRX et RMN.

6. Bilan

L'objectif attendu par les travaux menés dans ce chapitre était la compréhension des interactions entre les C-(A)-S-H et les sulfates. Pour cela nous avons réussi à synthétiser deux séries de C-S-H avec un rapport Ca/Si différents et une série de C-A-S-H avec un Ca/Si visé de 1. Il en résulte une méthodologie claire pour reproduire la synthèse pour des travaux futurs. Les C-S-H ont été mis en suspension dans des solutions de sulfate de sodium de concentrations différentes : 0,8 g/L, 3 g/L, 10 g/L et 30 g/L pendant 5 mois. Durant l'essai, des prélèvements

des solutions ont été effectués afin d'être analysés par chromatographie ionique. Le but étant de quantifier les sulfates fixés par les C-S-H. Nous avons pu montrer, malgré des essais limités dans le temps, que la quantité de sulfates fixés augmente avec la concentration en sulfates. Ce résultat est à relier au comportement des ciments CEM III mis en évidence dans le chapitre 3. Les C-S-H sont toujours en solution et seront ensuite filtrés puis séchés pour être analysés, notamment par ATG. Ceci permettra de confirmer la quantité de sulfates réellement adsorbés et d'étudier les interactions : adsorption ou formation de nouvelles phases.

L'hydratation des CEM V est caractérisée par la formation de C-A-S-H. Afin de savoir si cette phase peut être un précurseur à la précipitation de l'ettringite secondaire, des C-A-S-H ont été synthétisés. Les premiers résultats obtenus par ATG mettent en avant l'absence de portlandite, confirmant le rapport Ca/Si visé au départ. Ceci est un résultat important car il montre l'efficacité de la méthode de synthèse qui servira par la suite à synthétiser des C-S-H de différents rapports Ca/Si permettant l'étude de l'effet de la concentration en calcium.

Conclusions et perspectives

Le développement d'essais de dégradation par les sulfates, généralement accélérés, repose souvent sur un seul indicateur et le critère associé : une variation de longueur maximale à un instant t . Les conditions expérimentales et le type d'essai à mettre en place ne font pas consensus. Le choix de la variation de longueur, en tant que critère de qualification, implique des choix particuliers pour les paramètres d'essai. L'attaque sulfatique externe est un processus complexe qui affecte le matériau à plusieurs niveaux. Choisir la seule variation de longueur comme indicateur apparaît alors comme réducteur. En outre, il semble peu discriminant pour des ciments faiblement réactifs aux sulfates. L'objectif de cette thèse était de démontrer l'utilité d'une approche globale de la dégradation et l'emploi d'indicateurs supplémentaires.

La manifestation principale de l'attaque sulfatique externe est la précipitation de l'ettringite secondaire entraînant des pressions de cristallisation au sein de la matrice cimentaire. Elle peut se traduire par une fissuration du matériau. Ce sont les hydrates qui, après dissolution, fournissent les ions susceptibles de réagir avec les sulfates. Cependant les pressions de cristallisation ne peuvent résulter que de la précipitation d'ettringite dans des pores de tailles nanométriques. De surcroît, la précipitation ne peut avoir lieu que lorsque la solution interstitielle est sursaturée par rapport à l'ettringite. Ces constatations impliquent plusieurs faits. L'ettringite ne pouvant précipiter qu'à partir d'une concentration en sulfates donnée, la pénétration des sulfates par diffusion sera l'étape limitante. La composition du ciment est un paramètre crucial, car elle influe aussi bien sur la composition des hydrates que sur la microstructure et la diffusion. Il sera alors entendu que la teneur initiale du clinker en C_3A constitue a priori un critère déterminant pour qu'un ciment Portland CEM I soit résistant aux sulfates. Dans le même temps, la qualification d'un ciment passant par une mesure de l'expansion longitudinale (due à la précipitation de l'ettringite), le temps de réponse du matériau dépendra de la pénétration des sulfates. Ce dernier point a motivé l'élaboration d'essais de dégradation « accélérés ».

Cependant, il a aussi été démontré le rôle primordial joué par la lixiviation. Les C-S-H et la portlandite constituent un réservoir d'ions calcium et maintiennent un pH élevé, primordiaux pour la précipitation de l'ettringite. D'autre part, la lixiviation implique une perte de matière et la dégradation du matériau, parallèlement à la précipitation de l'ettringite et à l'expansion. La formule de Sadran est un critère simple qui associe la teneur en C_3A d'un ciment, tout en prenant en compte la teneur en C_3S et donc, par extension et dans une certaine mesure, la lixiviation. La validation expérimentale de cette formule est passée par la mise en œuvre d'un essai représentatif développé au GeM (Rozière, 2007 ; El Hachem, 2012). Cet essai comporte un contrôle des conditions de pH et de température, ainsi qu'un choix de concentration de 3 g/L. La méthodologie d'évaluation de la dégradation (Massaad, 2016) repose sur une évaluation globale de chacun des phénomènes de l'attaque sulfatique externe – lixiviation, perte de

matière, décrochement des granulats, modification de la porosité – aux niveaux macroscopiques, microscopiques et intermédiaire à travers un choix d'indicateurs ne se limitant pas à la seule variation de longueur : variation de volume, de rayon, etc.

L'étude expérimentale a d'abord porté sur les ciments CEM I et l'indice de Sadran. Elle a montré que les phénomènes dominants impliqués dans le mécanisme de dégradation induisent deux types de dégradation. Le premier comportement est caractérisé par une forte et rapide augmentation de longueur des échantillons. Les ciments subissant ce mécanisme ont tous fissuré après 3 mois (au minimum) et ont rapidement atteint des variations de longueur excédant les critères existants définissant un ciment résistant aux sulfates. Les mesures de variations de masse, volume et rayon ont montré que ces ciments subissaient majoritairement la lixiviation dans un premier temps, avant que les effets de ce phénomène soient supplantés par ceux de la précipitation de l'ettringite. Leur teneur initiale en C_3A est alors le critère permettant de distinguer ces ciments entre eux. L'autre comportement a été observé sur un seul ciment se démarquant des autres par une teneur quasi-nulle en C_3A . La dégradation est marquée avant tout par la lixiviation entraînant une altération importante de la surface. Ce type de mécanisme est caractérisé par une masse, un volume et un rayon des échantillons décroissant en continu. Cependant, une très légère augmentation de longueur commençant après 400 jours d'essai, soit un temps très long, a pu être mesurée. Les échantillons en question n'ont pas présenté de macro-fissuration.

Il est apparu que le paramètre influençant le mécanisme de dégradation ne suit pas l'indice de Sadran mais la teneur initiale en C_3A . Le seul ciment n'ayant pas fissuré est celui avec une teneur en C_3A de 0 %. La lixiviation est impliquée dans la dégradation de tous les échantillons. Cependant, c'est un phénomène continu alors que l'expansion mesurée pour les ciments réactifs aux sulfates est exponentielle. Dans ce cas, la précipitation suivie d'expansion est un phénomène définitif et irréversible. Mais dans le cas d'un ciment faiblement réactif aux sulfates, la lixiviation est majoritaire. La stratégie d'analyse choisie permet alors de quantifier le niveau de dégradation d'un ciment subissant peu d'expansion.

D'après cette dernière constatation, la stratégie a été appliquée à l'étude de deux ciments CEM V, par comparaison avec deux ciments résistants aux sulfates selon les normes, un CEM I sans C_3A et un ciment CEM III avec plus de 60 % de laitier. Dans le même temps, le même essai couplé à un pré conditionnement thermique (Messad, 2009) a été mis en place. Le pré conditionnement thermique permet de s'affranchir de l'étape de pénétration des sulfates par diffusion. Il doit permettre, en théorie, de raccourcir le temps de réponse, c'est-à-dire de détecter plus tôt une augmentation de longueur et une altération des propriétés physiques et mécaniques. La comparaison des deux essais avec et sans pré conditionnement avait pour but de répondre à deux problématiques. Le pré-conditionnement thermique modifie-t-il le mécanisme de dégradation ? Peut-on se reposer sur une méthode visant à « accélérer » l'expansion lorsque l'on veut qualifier des ciments peu réactifs aux sulfates ?

Les essais sans pré-conditionnement ont montré que les mortiers ont connu une expansion faible voire nulle dans le cas de CEM III. Les ciments CEM V ont eu l'expansion la plus importante (+0,2 et +0,3 %) Cependant, aucun des échantillons n'a fissuré et leur mécanisme de dégradation est avant tout marqué par une perte de matière importante en surface. Les essais avec pré-conditionnement n'ont pas permis une accélération remarquable de la dégradation. Les échantillons ont été affectés différemment par le pré-conditionnement selon le ciment étudié. Si les échantillons CEM I et CEM III n'ont pas vu leur dégradation modifiée par le pré-conditionnement, tel ne fut pas le cas pour les échantillons CEM V. En effet, l'expansion mesurée pour les échantillons CEM V avec pré-conditionnement est largement en deçà de celle mesurée sur les échantillons sans traitement préalable.

Afin de comprendre l'influence du pré-conditionnement, une caractérisation des échantillons sains à chaque étape du pré conditionnement a été effectuée par ATG, DRX et porosimétrie au mercure. Il a alors été démontré que le pré conditionnement n'affecte pas la nature des minéraux présents dans les échantillons. La modification se fait au niveau de la microstructure. Après séchage à 60 °C, la porosité des mortiers de CEM I et CEM V a augmenté, ainsi que la taille des pores. Après 1 mois dans une solution de sulfates après la re-saturation sous vide, la microstructure de CEM I était proche de celle d'un échantillon sain sans pré conditionnement. Il n'en était pas de même pour CEM V, la re-saturation ayant entraîné une diminution importante de la taille des pores. De fait, la pénétration des sulfates s'en est trouvée ralentie.

Les matériaux cimentaires à base de CEM III et CEM V ont un meilleur comportement face à l'attaque sulfatique externe. Ils se distinguent également par une composition plus riche en C-(A)-S-H et plus faible en portlandite. Alors que la variation de longueur des CEM III est négligeable, le comportement des ciments CEM V est marqué par une augmentation de longueur, certes lente mais néanmoins notable. L'hydratation de ce type de ciment est caractérisée par la formation de C-A-S-H. Les C-A-S-H sont la source principale d'ions aluminium dans les CEM V. Partant de ce principe, le quatrième et dernier chapitre porte sur une étude, toujours en cours, sur les interactions entre C-(A)-S-H et sulfates. Deux séries de C-S-H et une série de C-A-S-H ont pu être synthétisées. Après caractérisation par DRX, la présence d'impuretés a été notée dans la première série de C-S-H. Il a tout de même été décidé de placer ces C-S-H dans des solutions de sulfates de différentes concentrations. Dans le même temps, d'autres C-(A)-S-H ont été synthétisés et sont en cours de caractérisation.

Des prélèvements de la solution de sulfate, dans lesquelles des C-S-H sont en suspension, ont été réalisés pour analyse par chromatographie ionique. Les premiers résultats montrent que la quantité de sulfates fixés par les C-S-H augmente avec la concentration de la solution.

En perspective, l'étude portant sur les interactions entre C-(A)-S-H et sulfates est toujours en cours. L'analyse des solutions de concentrations 10 g/L et 30 g/L par chromatographie ionique devra permettre de compléter les résultats obtenus à 1 g/L et 3 g/L et de mieux définir les

isothermes d'adsorption. Les C-S-H seront alors filtrés et caractérisés par DRX et spectroscopie IR, notamment, afin d'étudier l'inclusion des sulfates dans leur structure.

Une fois la caractérisation des C-A-S-H synthétisés complète, ils seront aussi mis en suspension dans des solutions de sulfates afin de définir les isothermes. Il sera alors possible de déterminer si les C-A-S-H peuvent servir de source d'ions aluminium pour la précipitation de l'ettringite. Il serait aussi pertinent d'étudier l'influence des rapports Ca/Si et Al/Si à partir d'autres synthèses de C-(A)-S-H.

Le comportement des ciments composés face à l'attaque sulfatique a été étudié sur trois mortiers, cependant les conclusions ne peuvent pas être généralisés à tous les ciments CEM III et CEM V. Il est donc prévu de reproduire les essais sur d'autres ciments afin d'apporter de nouveaux éléments à la compréhension des mécanismes complexes mis en jeu. L'analyse de tous les résultats permettra d'affiner la relation entre les indicateurs de dégradation et la composition précise du ciment.

Dans le même temps, l'étude des bétons devra continuer compte tenu du bon comportement des matériaux étudiés dans le cadre d'un essai non accéléré. Les premiers résultats n'ont pas montré d'expansion et le mécanisme de dégradation des trois bétons est dominé par la lixiviation. Le béton formulé à partir de ciment CEM I se détache des deux autres. Pour le moment, les mesures macroscopiques ne permettent pas de distinguer le béton avec ciment CEM III du béton avec cendres volantes. Les résultats de cette étude doivent aussi être comparés avec ceux menés sur les mêmes échantillons mais avec deux essais accélérés dans d'autres laboratoires partenaires du projet PERFDUB.

Références

- Andersson, K., Allard, B., Bengtsson, M., Magnusson, B., 1989. Chemical composition of cement pore solutions. *Cement and Concrete Research* 19, 327-332.
- ASTM C 1012 Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution, ASTM, 2000
- ASTM C 150 – 04a, Standard specification for Portland cement, ASTM, 2002
- Aye, T., Oguchi, C.T., 2011. Resistance of plain and blended cement mortars exposed to severe sulfate attacks. *Construction and Building Materials* 25, 2988–2996.
- Bach, T.T.H., Chabas, E., Pochard, I., Cau Dit Coumes, C., Haas, J., Frizon, F., Nonat, A., 2013. Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and Na⁺/K⁺ selectivity. *Cement and Concrete Research* 51, 14–21.
- Baquerizo, L.G., Matschei, T., Scrivener, K.L., 2016. Impact of water activity on the stability of ettringite. *Cement and Concrete Research* 79, 31–44.
- Barbarulo, R., Peycelon, H., Leclercq, S., 2007. Chemical equilibria between C–S–H and ettringite, at 20 and 85 °C. *Cement and Concrete Research* 37, 1176–1181.
- Bauer, I., Keller, P., Mavrocordatos, D., Wehrli, B., Johnson, C.A., 2004. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 34, 341–348.
- Bellmann, F., Möser, B., Stark, J., 2006. Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen. *Cement and Concrete Research* 36, 358–363.
- Bensted, J., 2003. Thaumasite—direct, woodfordite and other possible formation routes. *Cement and Concrete Composites, Thaumasite in Cementitious Materials* 25, 873–877.
- Binici, H., Aksogan, O., 2006. Sulfate resistance of plain and blended cement. *Cement and Concrete Composites* 28, 39-46.
- Bizzozero, J., Gosselin, C., Scrivener, K.L., 2014. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate. *Cement and Concrete Research* 56, 190-202.
- Black, L., Stumm, A., Krassimir, G., Stemmermann, P., Hallam, K.R., Allen, G.C., 2005. X-ray photoelectron spectroscopy of aluminium substituted tobermorite. *Cement and Concrete Research* 35, 51-55.
- Bonaccorsi, E., Merlino, S., Taylor, H.F.W., 2004. The crystal structure of jennite, Ca₉Si₆O₁₈(OH)₆·8H₂O. *Cement and Concrete Research, H. F. W. Taylor Commemorative Issue* 34, 1481–1488.

Bonakdar, A., Mobasher, B., Chawla, N., 2012. Diffusivity and micro-hardness of blended cement materials exposed to external sulfate attack. *Cement and Concrete Composites* 34, 76-85.

Bonhoure, I., Baur, I., Wieland, E., Johnson, C.A., Scheidegger, A.M., 2006. Uptake of Se(IV/VI) oxyanions by hardened cement paste and cement minerals: An X-ray absorption spectroscopy study. *Cement and Concrete Research* 36, 91–98.

Brunet F., Charpentier T., Chao C.N., Peycelon H., Nonat A., 2010. Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes. *Cement and Concrete Research* 40, 208-219.

Cao, H.T., Bucea, L., Ray, A., Yozghatlian, S., 1997. The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements. *Cement and Concrete Composites* 19, 161–171.

Cavdar, A., Sükrü, Y., 2010. Investigation of mechanical and mineralogical properties of mortars subjected to sulfate. *Construction and Building Materials* 24, 2231-2242.

Chappex, T., Scrivener, K., 2012. Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction. *Cement and Concrete Research* 42, 1049–1054.

Chen, J. J., Thomas, J. J., Taylor, H. F. W., Jennings, H. M., 2004. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 34, 1499-1519.

Ciach, T.D., Gillott, J.E., Swenson, E.G., Sereda, P.J., 1971. Microstructure of calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* 1, 13–25.

Colleparidi M., 2003. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete, *Cement and Concrete composites* 25, 401-407.

Cong, X., Kirckpatrick R. J., 1992. O and Si MAS NMR study of β -C2S and the structure of calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research* 23, 1065-1077

Coussy, S., Paktunc, D., Rose, J., Benzaazoua, M., 2012. Arsenic speciation in cemented paste backfills and synthetic calcium–silicate–hydrates. *Minerals Engineering* 39, 51–61.

Cuesta, A., Santacruz, I., Sanfélix, S.G., Fauth, F., Aranda, M.A.G., De la Torre, A.G., 2015. Hydration of C4AF in the presence of other phases: A synchrotron X-ray powder diffraction study. *Construction and Building Materials* 101, 818–827.

Damidot, D. & Glasser, F.P., 1992. Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 50°C and 85°C. *Cement and Concrete Research*, 22(1), pp.1179–1191.

Darquennes, Aveline, Bernard Espion, et Stéphanie Staquet. « How to assess the hydration of slag cement concretes? » *Construction and Building Materials, Special Section on Recycling Wastes for Use as Construction Materials*, 40 (1 mars 2013)

El Hachem, R., Etude multi-critères de la dégradation des matériaux cimentaires par l'attaque sulfatique externe, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, 2010

El Hachem, R., Rozière, E., Grondin, F., Loukili, A., 2012. New procedure to investigate external sulfate attack on cementitious materials, *Cement and concrete composites* 34, 357-364

EN 196-1:2016, Methods of testing cement. Determination of strength, CEN, May 2016

Feldman, R.F. and P.J. Sereda, 1970. A new model for hydrated portland cement and its practical implications. *Engineering Journal* 53, 53-59.

Ferrari, L., Kaufmann, J., Winnefeld, F., Plank, J., 2014. Impact of particle size on interaction forces between ettringite and dispersing comb-polymers in various electrolyte solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 419, 17-24.

Gard, J.A., Taylor, H.F.W., 1976. Calcium silicate hydrate (II) ("C-S-H(II)"). *Cement and Concrete Research* 6, 667-677.

Geng, G., Taylor, R., Bae, S., Hernández-Cruz, D., Kilcoyne, D.A., Emwas, A.-H., Monteiro, P.J.M., 2015. Atomic and nano-scale characterization of a 50-year-old hydrated C3S paste. *Cement and Concrete Research* 77, 36-46.

Girardi, F., Maggio, R.D., 2011. Resistance of concrete mixtures to cyclic sulfuric acid exposure and mixed sulfates: Effect of the type of aggregate. *Cement and Concrete Composites* 33, 276-285.

Gmira, A., Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2003

Gollop, R. S., Taylor, H. F. W., 1996. Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack : Reactions of slag cement paste with sodium and magnesium sulfate solutions. *Cement and concrete composite* 26, 1013-1028.

Grangeon, S., Claret, F., Lerouge, C., Warmont, F., Sato, T., Anraku, S., Numako, C., Linard, Y., Lanson, B., 2013. On the nature of structural disorder in calcium silicate hydrates with a calcium/silicon ratio similar to tobermorite. *Cement and Concrete Research* 52, 31-37.

Gruyaert E., Van den Heede P., Maes M., De Belie N., 2012. Investigation of the influence of the blast-furnace slag on the resistance of concrete against acid or sulphate attack, *Cem Concr Res* 42, 173-185

Hajilar, S., Shafei, B., 2016. Assessment of structural, thermal, and mechanical properties of portlandite through molecular dynamics simulations. *Journal of Solid State Chemistry* 244, 164-174.

Hansen, W. C., Brownmilller, L. T., Bogue, R. H., 1928. Studies on the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *J. Am. Chem. Soc.* 50 (2), 396-406

Hansen, W. C., Crystal growth as a source of expansion in Portland cement concrete,

Proceedings of American Society for Testing and Materials, Vol. 63, 1963, pp. 932–945.

Hansen, W. C., Attack on Portland cement concrete by alkali soil and water—A critical review, Highway Research Record 113 (1966) 1–32.

Hartshorn, S.A., Sharp, J.H., Swamy, R.N., 1999. Thaumassite formation in Portland-limestone cement pastes. Cement and Concrete Research 29, 1331–1340.

Higgins, D.D., 2003. Increased sulfate resistance of ggbs concrete in the presence of carbonate. Cement and Concrete Composite 25, 913-919.

Hornain, H., 1976. Analyse microsonde de la phase ferritique du clinker. Rev. Matériaux Constructions 680

Hossack, A.M., Thomas, M.D.A., 2015. The effect of temperature on the rate of sulfate attack of Portland cement blended mortars in Na₂SO₄ solution. Cement and Concrete Research 73, 136–142.

Huang, Q., Wang, C., Yang, C., Zhou, L., Yin, J., 2015. Accelerated sulfate attack on mortars using electrical pulse. Construction and Building Materials 95, 875–881.

Ikumi, T., Cavalaro, S., Segura, I., 2019. The role of porosity in external sulfate attack. Cement and Concrete Composites 97, 1-12.

Irassar, E.F., Bonavetti, V.L., González, M., 2003. Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature. Cement and Concrete Research 33, 31–41.

Irbe, L., Beddoe, R.E., Heinz, D., 2019. The role of aluminium in C-A-S-H during sulfate attack on concrete. Cement and Concrete Research 116, 71-80.

Jennings, H.M., 2004. Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage. Materials and Structures 37, 59-70.

John, E., Matschei, T., Dietmar, S., 2018. Nucleation seeding with calcium and silicate hydrate – A review. Cement and Concrete Research 113, 74-85

Köhler, S., Heinz, D., Urbonas, L., 2006. Effect of ettringite on thaumasite formation. Cement and Concrete Research 36, 697–706.

Komatsu, R., Mizukoshi, N., Makida, K., Tsukamoto, K., 2009. In-situ observation of ettringite crystals. Journal of Crystal Growth, The Proceedings of the 4th International Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology 311, 1005–1008.

Kunther, W., Lothenbach, B., Skibsted, J., 2015. 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, 37–49.

Leemann, A., Loser, R. Accelerated sulfate resistance test for concrete – chemical and

microstructural aspects, Second international conference on microstructural – related durability of cementitious composites, 2012, Amsterdam

Lipus K., VDZ approach for testing SR cements, RILEM TC-251 SRT – External Sulfate Attack Workshop, Madrid, 25 May 2018

L'Hôpital, E., Lothenbach, B., Scrivener, K., Kulik, D.A., 2016. Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H). *Cement and Concrete Research* 85, 122–136.

Longuet, P., Burglen, L., Zelwer, A., 1973. La phase liquide du ciment hydraté. *Revue des Matériaux de Construction*, pp 35-41.

Lothenbach, B., Nonat, A., 2015. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. *Cement and Concrete Research, Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015)* 78, 57–70.

Macphee, D., Diamond, S., 2003. Thaumasite in Cementitious Materials. *Cement and Concrete Composites, Thaumasite in Cementitious Materials* 25, 805–807.

Maddalena, R., Li, K., Chater, P., Michalik, S., Hamilton, A., 2019. Direct synthesis of a solid calcium silicate hydrate (C-S-H). *Construction and Building Materials* 223, 554-565.

Makhloufi, Z., Aggoun, S., Benabed, B., Kadri, E.H., M.Bederina, 2016. Effect of magnesium sulfate on the durability of limestone mortars based on quaternary blended cements. *Cement and Concrete Composites* 65, 186–199.

Maltais Y, Samson E., Marchand J., 2004. Predicting the durability of Portland cement systems in aggressive environments – laboratory validation, *Cem Concr Res* 34, 1579-1589

Massaad, G., Rozière, E., Loukili, A., Izoret, L., 2016. Advanced testing and performance specifications for the cementitious materials under external sulfate attacks. *Construction and Building Materials* 127, 918–931.

Massaad, G., Rozière, E., Loukili, A., Izoret, L., 2017. Do the geometry and aggregates size influence external sulfate attack mechanism?. *Construction and Building Materials* 157, 778-789.

Mather, B., 1996. Discussion of “the process of sulfate attack on cement mortars,” *Advanced Cement Based Materials* 5, 109–110.

Mehrali, M., Shirazi, S. F., Baradaran, S., Metselaar, H. S. C., Bin Kadri, N. A., Abu Osman, N. A., 2014. Facile synthesis of calcium silicate hydrate using sodium dodecyl sulfate as a surfactant assisted by ultrasonic irradiation. *Ultrasonic sonochemistry*, 21, 735-742

Mehta, P.K., 1973. Mechanism of expansion associated with ettringite formation. *Cement and Concrete Research* 3, 1–6.

Messad, S., Mise au point d'un essai de vieillissement accéléré 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, Université Toulouse III – Paul Sabatier, 2009.
- Minet, J., Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides, 2003
- Mitsuda, T., S. Kobayakawa, and H. Toraya. Characterization of hydrothermally formed C-S-H. in Proc. Int. Symp.Chem. Cem.,8th, 3. 1986.
- Müllauer, W., Beddoe, R.E., Heinz, D., 2013. Sulfate attack expansion mechanism. Cement and Concrete Research 52, 208-215.
- Neville, A., 2004. The confused world of sulfate attack on concrete. Cement and Concrete Research 34, 1275–1296.
- NF EN 197-1, 2012. Ciment – Partie 1 : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants, AFNOR.
- Nielsen, J. Investigation of resistance of cement paste to sulfate attack, Highway Research Record, 113 (1966) 114–117.
- Nonat, A. and X. Lecoq, The Structure, Stoichiometry and Properties of C-S-H Prepared by C3S Hydration Under Controlled Conditions, in NMR Spectroscopy of Cement Based Materials, Springer-Verlag, Editor. 1998. p. 197-207.
- Paglia, C., Wonbacher F., Böhni, H., Sommer M., 2002. An evaluation of the sulfate resistance of cementitious material accelerated with alkali-free and alkaline admixtures laboratory vs. field. Cement and Concrete Research 32, 665-671.
- Pardal, X., Pochard, I., Nonat, A., 2009. Experimental study of Si-Al substitutions in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions. Cement and Concrete Research 39, 637-643.
- Piasta, W., Marczewska, J., Jaworska, M., 2015. Durability of air entrained cement mortars under combined sulphate and freeze-thaw attack. Procedia Engineering 108, 55-62
- Ping, X., Beaudoin, J.J., 1992. Mechanism of sulphate expansion I. Thermodynamic principle of crystallization pressure. Cement and Concrete Research 22, 631–640.
- Planel, D., Sercombe, J., Le Bescop, P., Adenot, F., Torrenti, J.-M., 2006. Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching–sulfate attack: kinetics and size effect. Cement and Concrete Research 36, 137–143.
- Plusquellec, G., Nonat, A., 2016. Interactions between calcium silicate hydrate (C-S-H) and calcium chloride, bromide and nitrate. Cement and Concrete Research 90, 89–96.
- Powers, T.C., 1958. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. Journal of the American Ceramic Society 41, 1-6.
- Ramezani pour, A.M., Hooton, R.D., 2013. Thaumasite sulfate attack in Portland and Portland-limestone cement mortars exposed to sulfate solution. Construction and Building Materials,

Special Section on Recycling Wastes for Use as Construction Materials 40, 162–173.

Rasheeduzzafar, O.S.B., Al-Amoudi, S.N. Abduljawwad, M. Maslehuddin, 1994. Magnesium – sodium sulfate attack in plain and blended cements, *ASCE J. Mater. Civ. Eng.* 6 (2), 201– 222

Rejmak, P., Dolado, J.S., Stott, M.J., Ayuela, A., 2012. ²⁹Si NMR in Cement: A Theoretical Study on Calcium Silicate Hydrates. *J. Phys. Chem. C* 116, 9755–9761.

Rothstein, D., Thomas, J.J., Christensen, B.J., Jennings, H.M., 2002. Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time. *Cement and Concrete Research* 32, 1663-1671.

Richardson, I.G., 2008. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, Special Issue — The 12th International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, Canada, July 8-13 2007 38, 137–158.

Richardson, I.G., Groves, G.W., 1992. Models for the composition and structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes. *Cement and Concrete Research* 22, 1001–1010.

RILEM, Rapport sur les résultats d’une enquête internationale de la RILEM sur les essais et recherches relatifs au comportement des ciments dans les ouvrages à la mer. *Matériaux et Constructions*, Vol. 3, n° 14, 1970

Rodriguez, E., Relation between composition, structure and morphology in CSH, Thèse de doctorat, Université de Leeds, 2015

Rodriguez, E., Garbev, K., Merz, D., Black, L., Richardson, I., 2017. Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves’ and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H. *Cement Concrete Research* 93, 45-56.

Rozière, E., Etude de la durabilité des bétons par une approche performantielle, Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, 2007

Sahmaran, M., Kasap, O., Duru, K., Yaman, I.O., 2007. Effect of mix composition and water-cement ration on the sulfate resistance of blended cements. *Cement and Concrete Composite* 29, 159-167

Saito, F., G.M. Mi, and M. Hanada, 1997. Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding. *Solid State Ionics* 101, 37-43

Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, J., 2001. Sulfate attack research – Whither now ?. *Cement and Concrete Research* 31, 845-851

Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Neuenschwander, J., Scrivener, K., 2009. Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements. *Cement and Concrete Research* 39, 1111–1121.

Scholtzová, E., Kucková, L., Kožíšek, J., Tunega, D., 2015. Structural and spectroscopic

characterization of ettringite mineral –combined DFT and experimental study. *Journal of Molecular Structure* 1100, 215–224.

SIA 262/1:2013, 'Annexe D – Résistance aux sulfates', pp 27-31, In *Concrete Structures – Supplementary specifications*, Editor Société suisse des ingénieurs et des architectes, SIA Zurich, 2013, 52 p.

Signes-Frehel, M., Maes, P., Heahnel, C., Etude des phases d'un clinker par diffractométrie des rayons X: vers la quantification. *Journal de physique IV, Colloque C4, supplément au Journal de Physique ID, Volume 6, juillet 1996*

Silva, A.S., Bettencourt Ribeiro, A., Jallali, S., Divet, L., The use of fly ash and metakaolin for the prevention of alkali-silica reaction and delayed ettringite formation in concrete, *International RILEM workshop – Performance based evaluation and indicators for concrete durability*, Madrid, 2006

Skalny J., Marchand J., Older I., 'Sulfate attack on concrete', Spon Press, New York, 2002.

Sun, G.K., Young, J.F., Kirkpatrick, R.J., 2006. The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples. *Cement and Concrete Research* 36, 18-29

SVA-Verfahren, Deutsches Institut für Bautechnik: Prüfplan für die Zulassungsprüfung eines von DIN 1045 abweichenden Betons mit hohem Sulfatwiderstand, DIBt, Berlin, Februar 1998

Taylor, H.F.W., 1950. Hydrated Calcium Silicates. Part I. Compound Formation at Ordinary Temperatures. *Journal of the Chemical Society*. 3682-3690.

Taylor, R., Richardson, I.G., Brydson, R.M.D., 2010. 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, 971–983.

Thomas, M.D.A., Shehata, M.H., Shashiprakash, S.G., Hopkins, D.S., Cail, K., 1999. Use of ternary cementitious systems containing silica fume and fly ash concrete. *Cement and Concrete Research* 29, 1207-1214.

Wang, J.G., 1994. Sulfate attack on hardened cement paste. *Cement and Concrete Research* 24, 735–742.

Whittaker, M., Zajac, M., Ben Haha, M., Black, L., 2016. The impact of alumina availability on sulfate resistance of slag composite cements. *Construction and Building Materials* 119, 356-69.

Yang, C.C., Cho, S.W., Wang, L.C., 2006. The relationship between pore structure and chloride diffusivity from ponding test in cement-based materials. *Materials chemistry and physics* 100, 203-210.

Yu, C., Scrivener, K., Sun, W., Comparison between expansion and microstructural changes of mortars undersulfate attack, *Second international conference on microstructural – related durability of cementitious composites*, 2012, Amsterdam

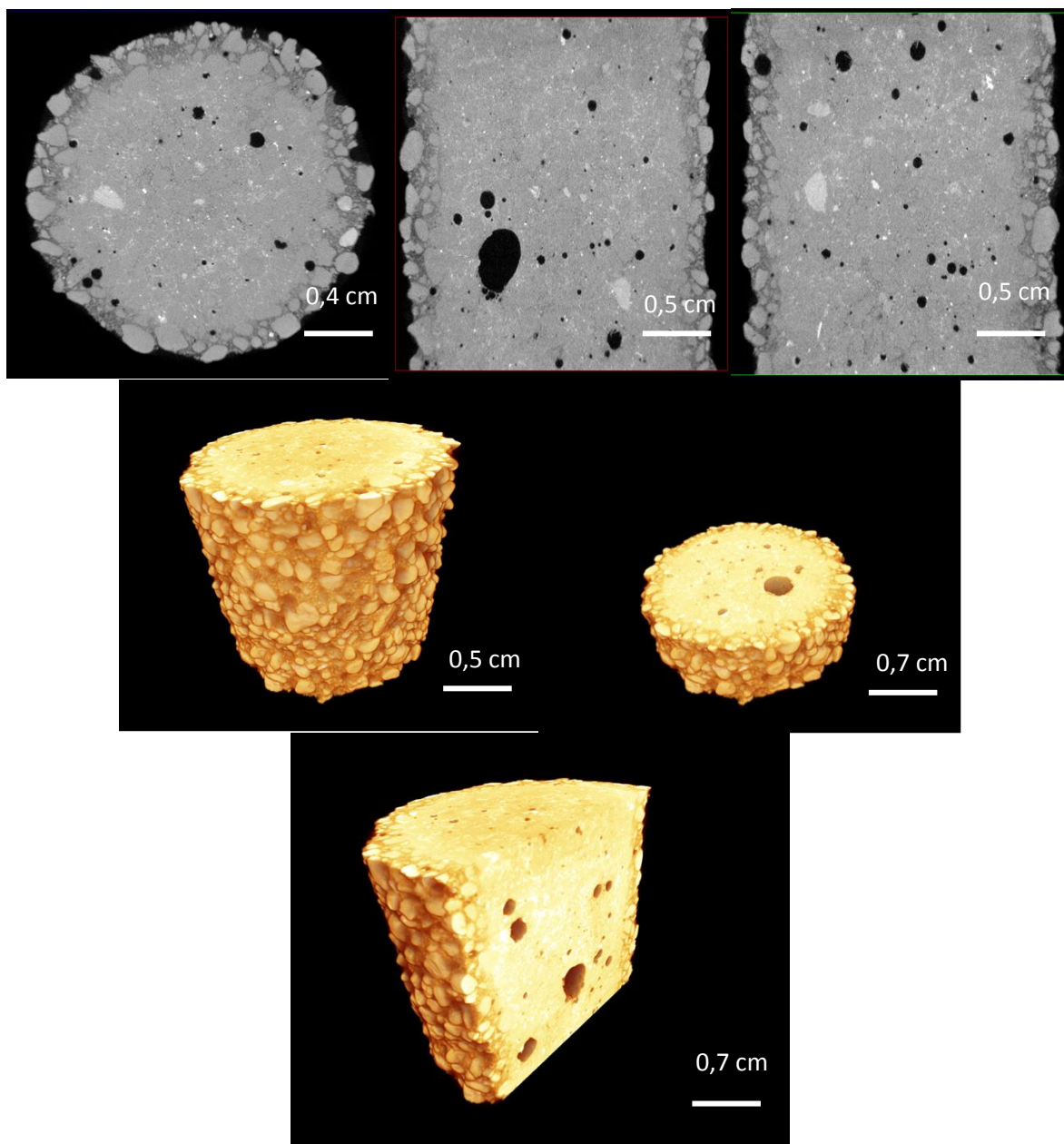
Yu, Cheng, Wei Sun, et Karen Scrivener. « Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions ». *Cement and Concrete Research* 43 (1 janvier 2013): 105-11

Yu, Cheng, Wei Sun, et Karen Scrivener. « Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solution ». *Cement and Concrete Research* 72 (1 juin 2015)

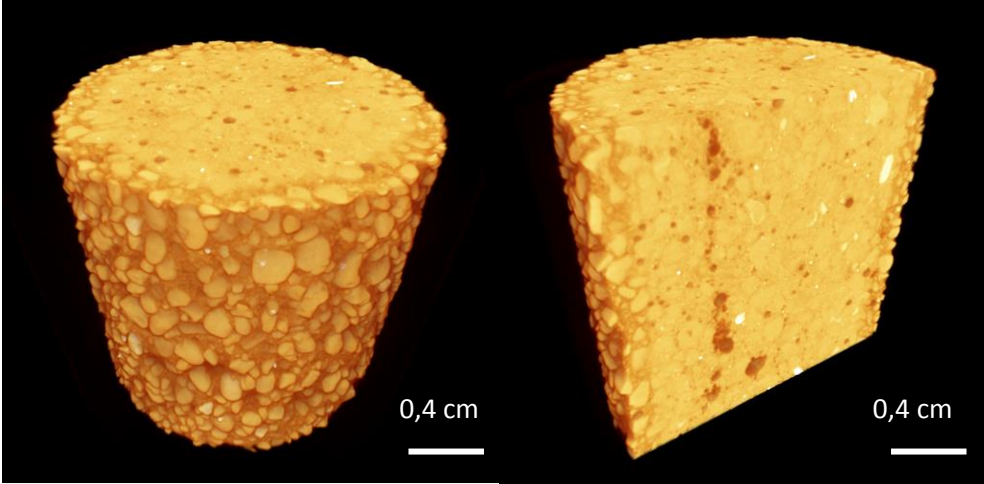
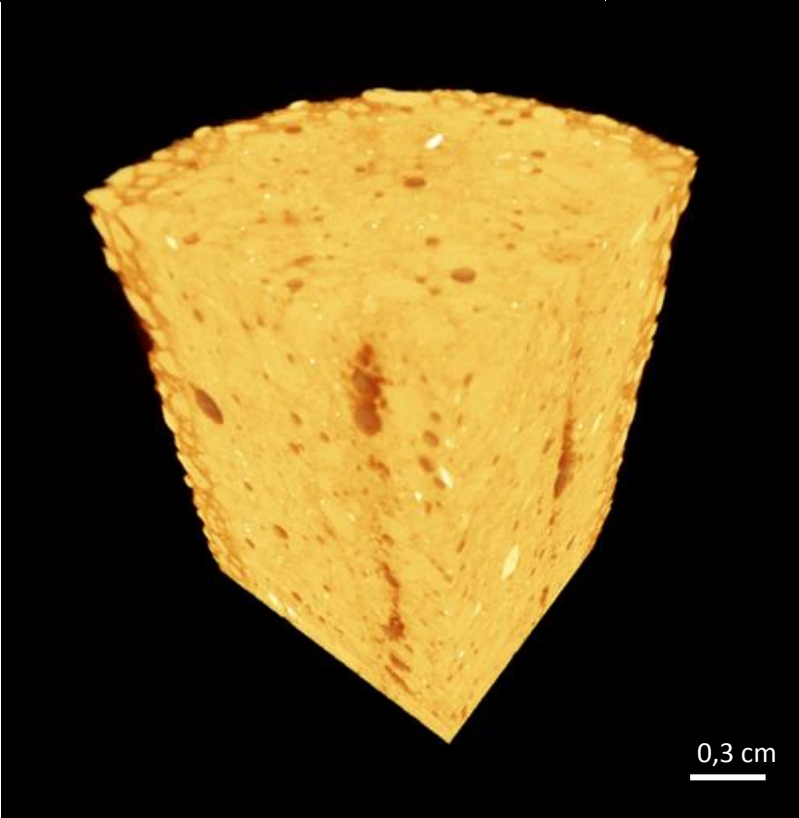
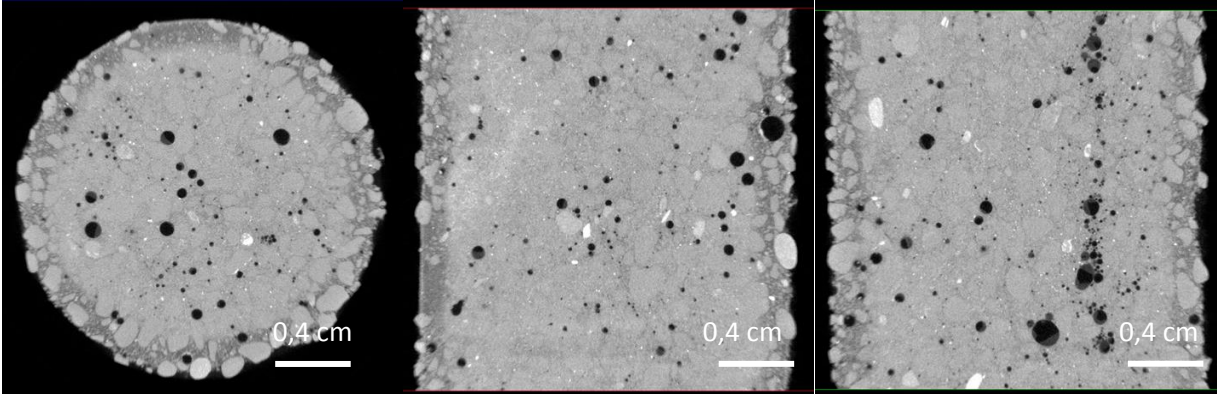
Annexes

Annexe 1. Reconstructions 3D par microtomographie des échantillons dégradés

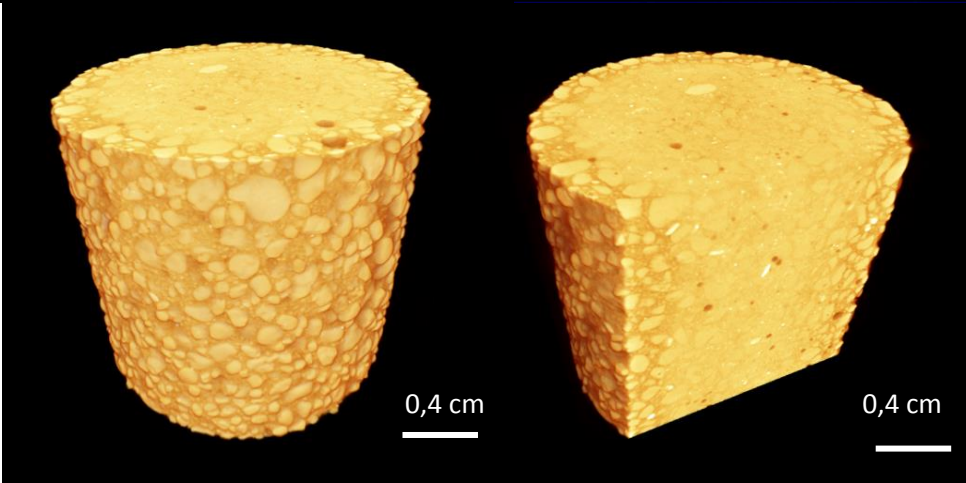
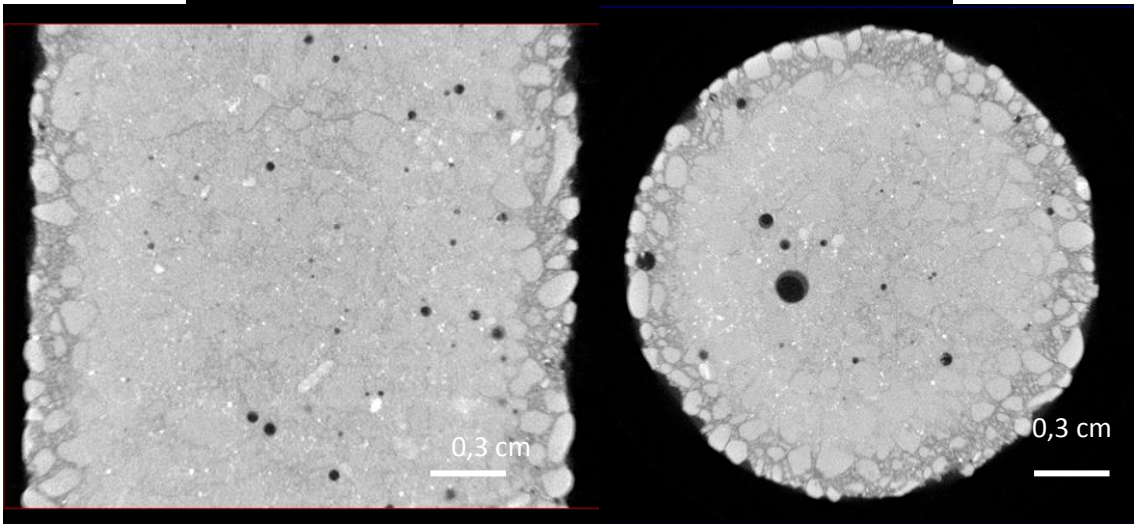
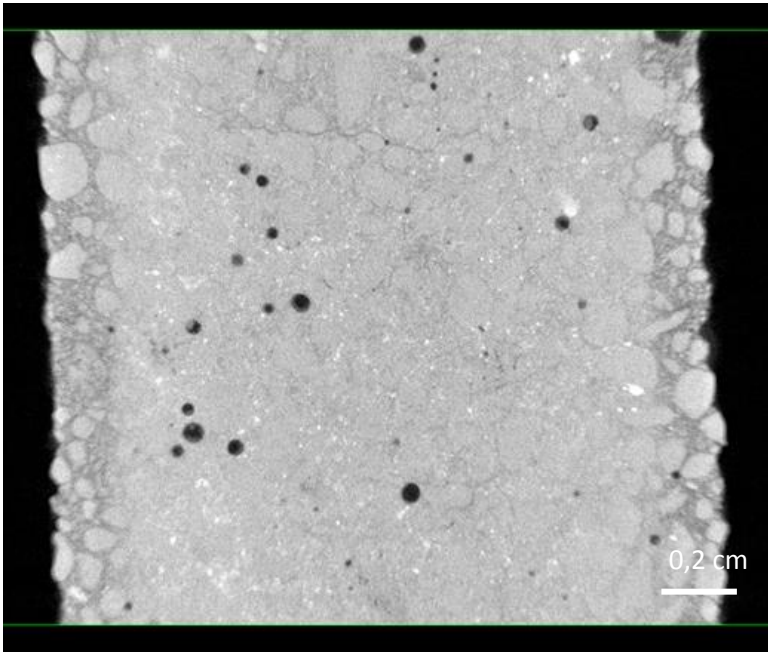
CEM I sans pré-conditionnement à 683 jours



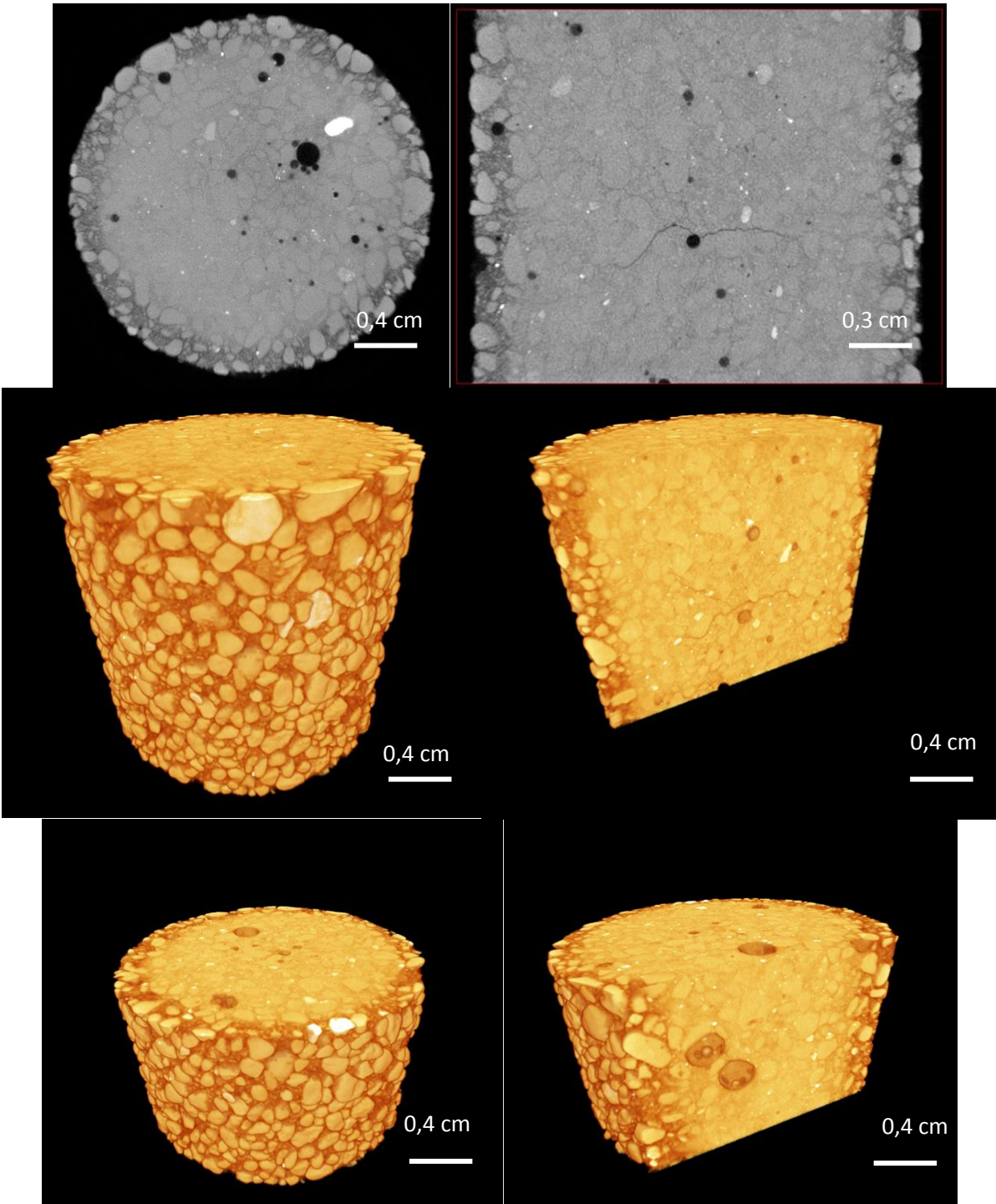
CEM III sans pré-conditionnement à 675 jours



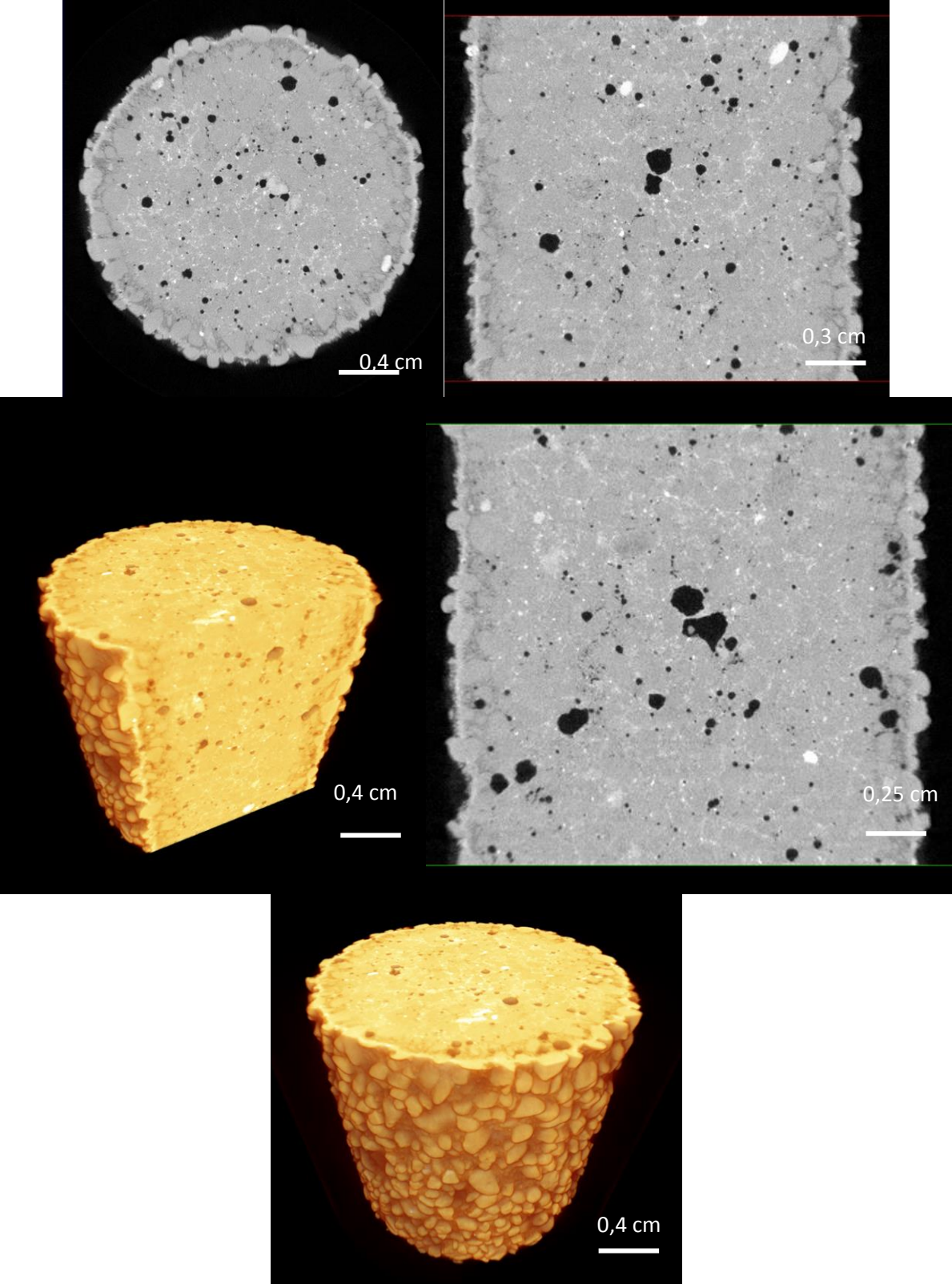
CEM V 1 sans pré-conditionnement à 667 jours



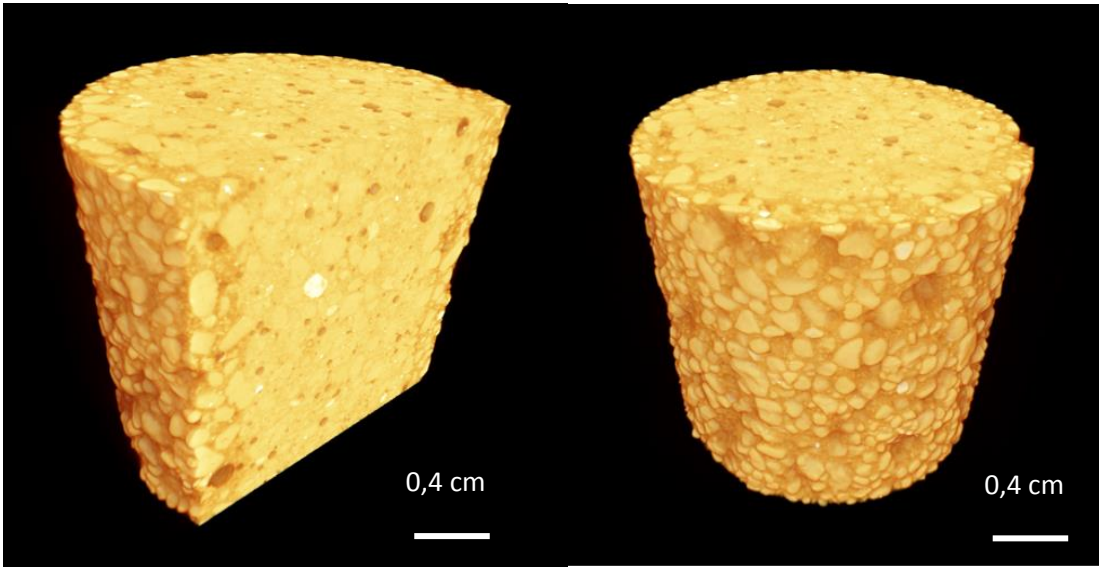
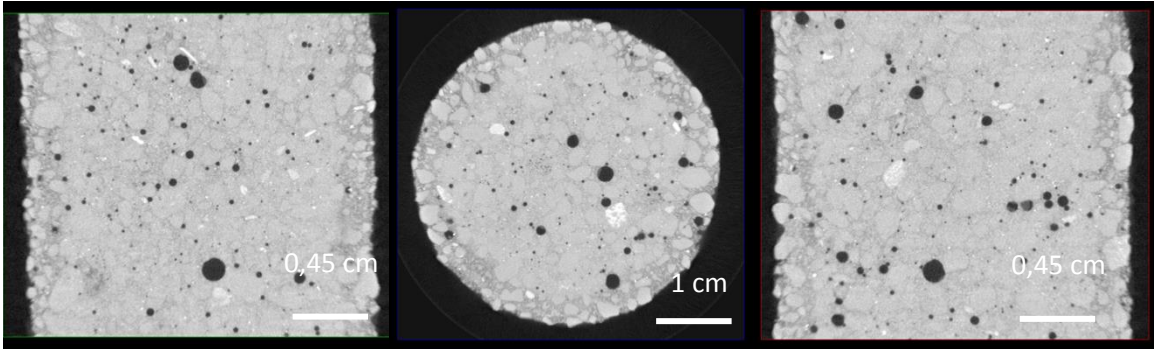
CEM V 2 sans pré-conditionnement à 674 jours



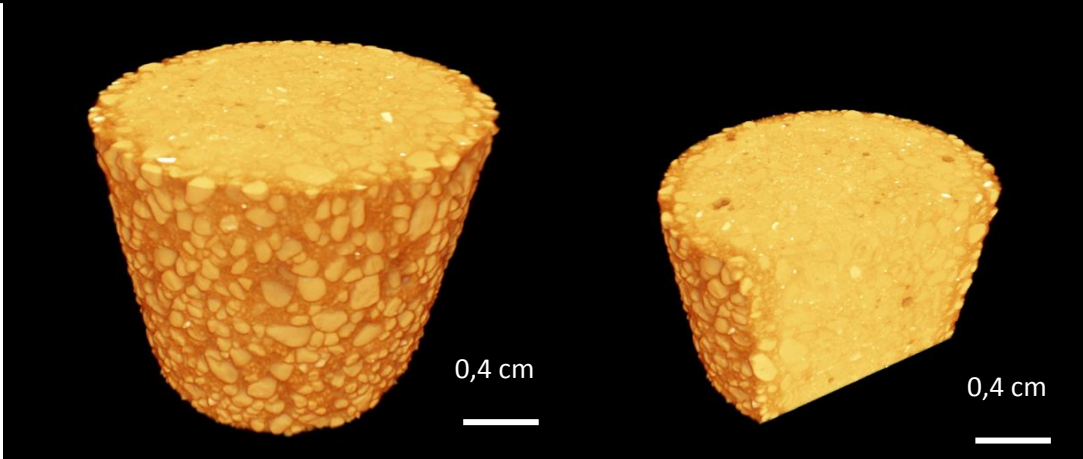
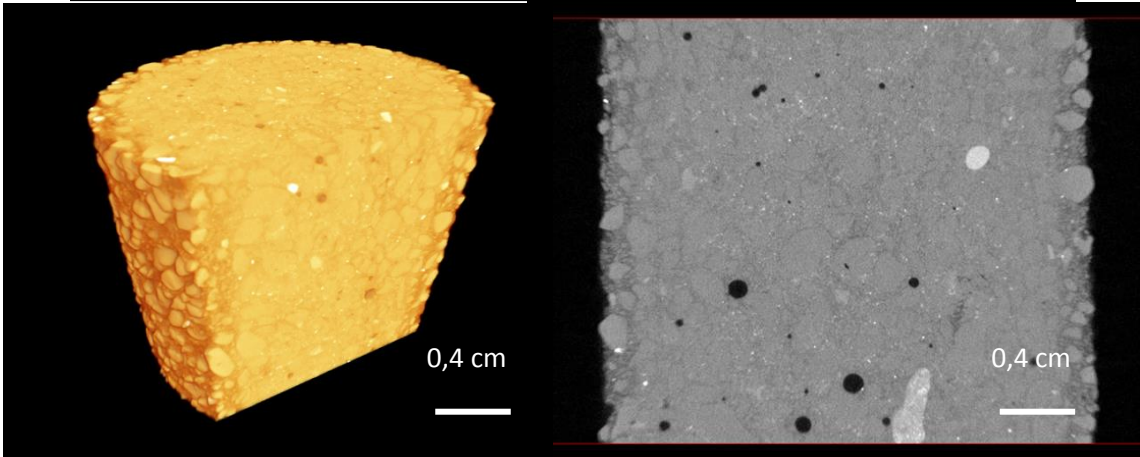
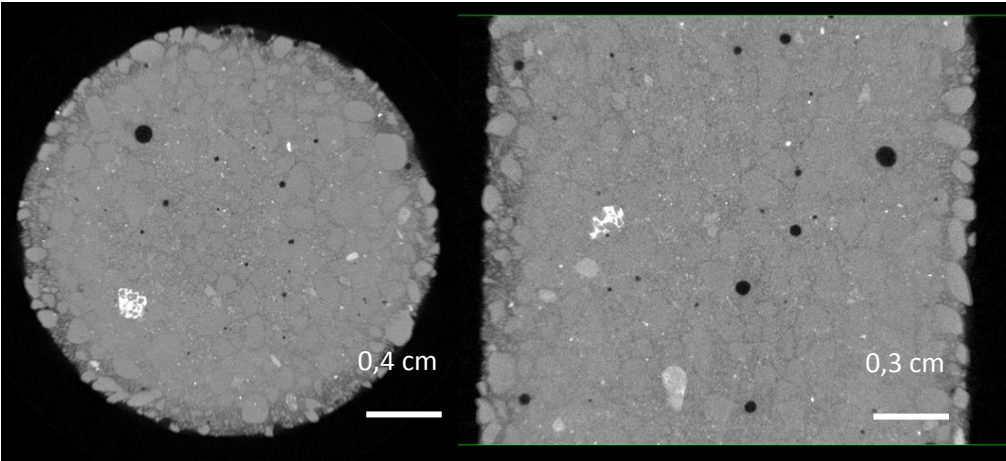
CEM I avec pré-conditionnement à 436 jours



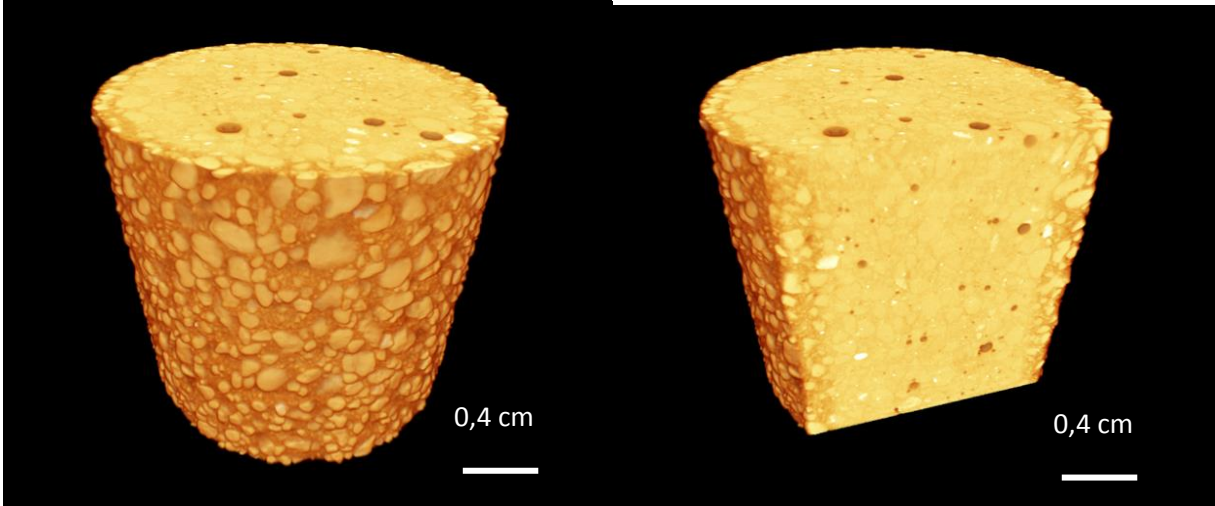
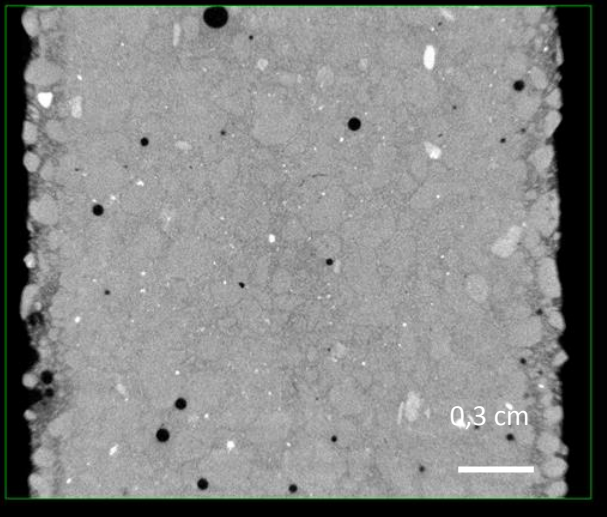
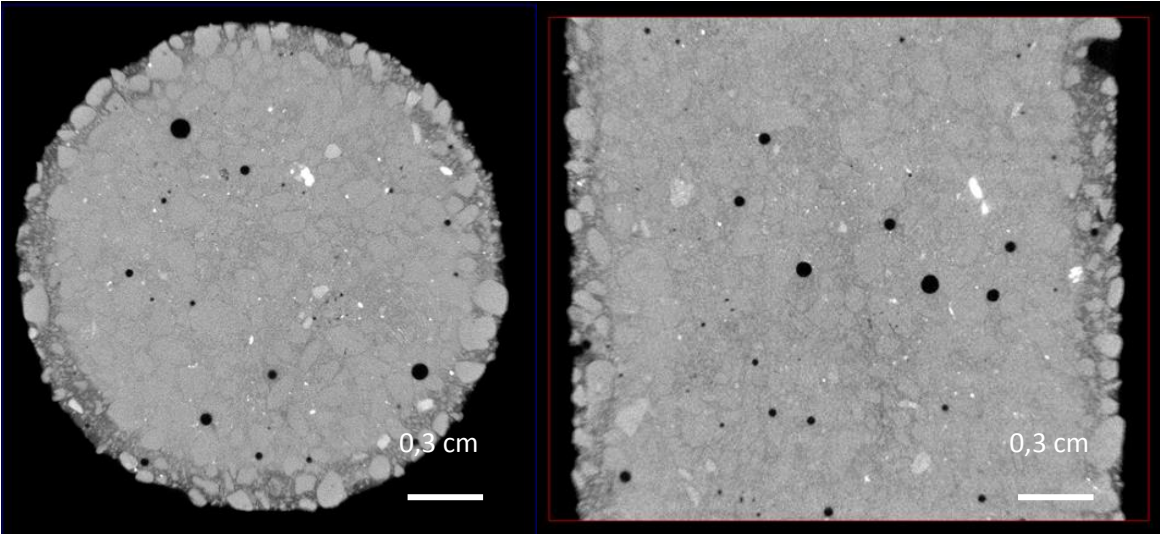
CEM III avec pré-conditionnement à 417 jours

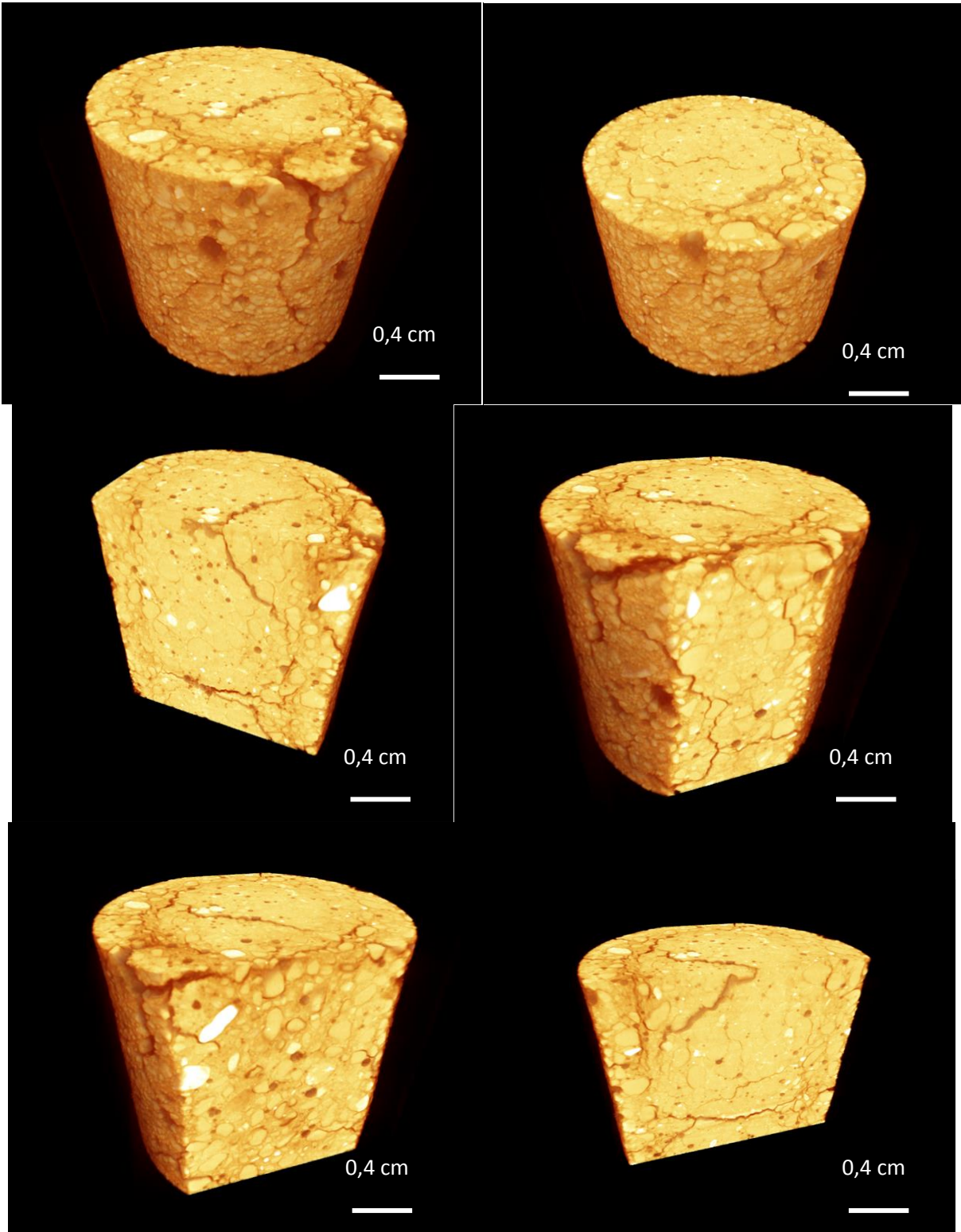


CEM V 1 avec pré-conditionnement à 420 jours

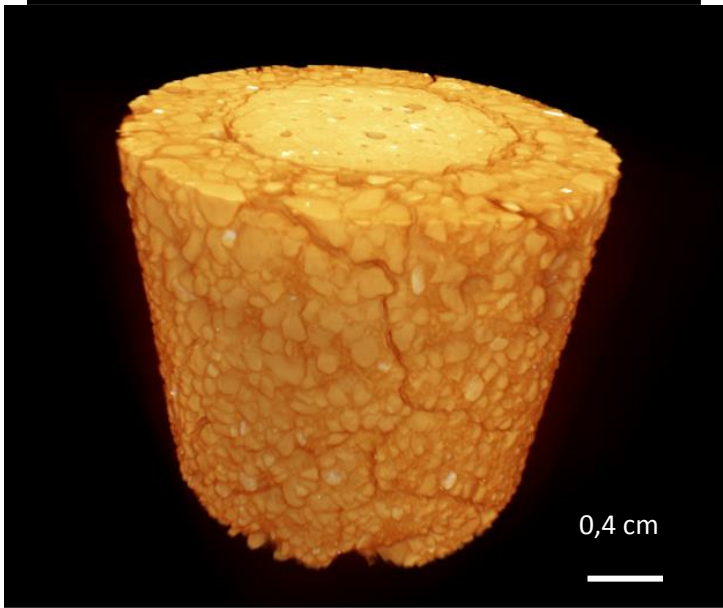
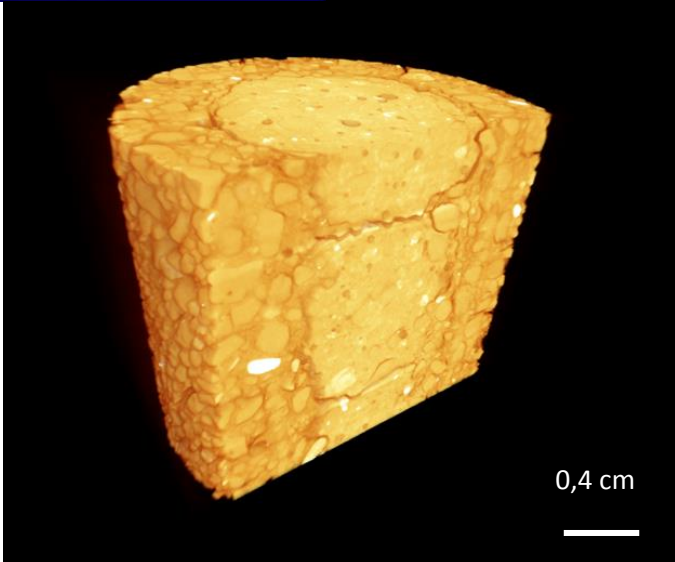
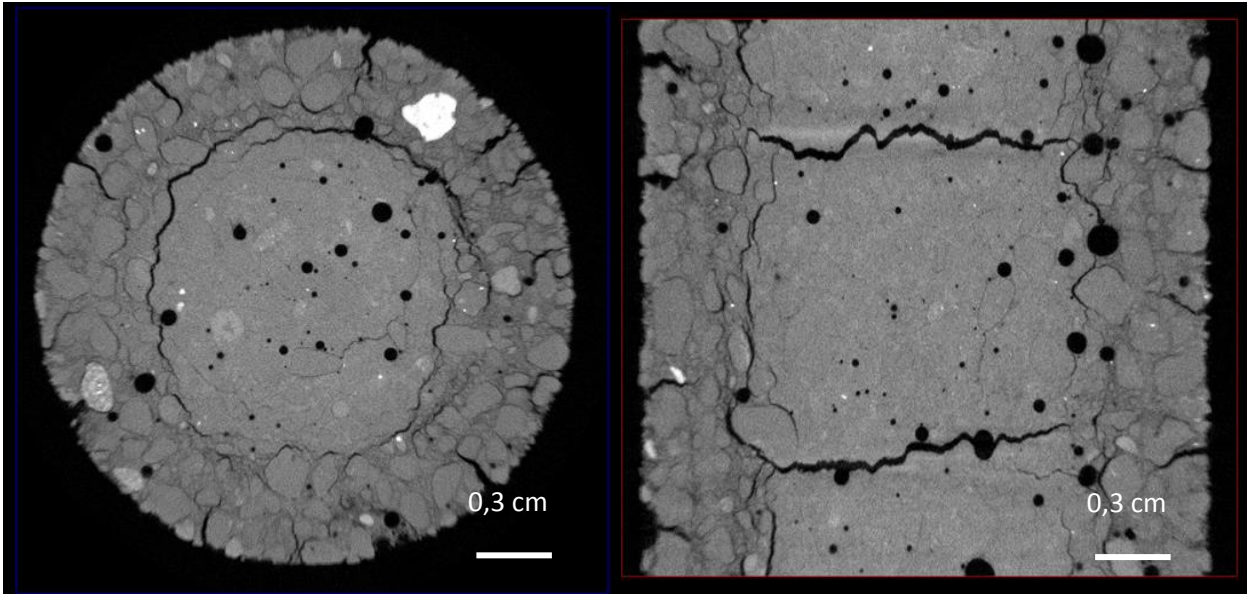


CEM V 2 avec pré-conditionnement à 424 jours





CEM I-2-22 à 176 jours



Annexe 2. Photos des éprouvettes dégradées

CEM I témoin (haut), avec pré-conditionnement à 8 mois (milieu), sans pré-conditionnement à 18 mois (bas)



CEM III témoin (haut), avec pré-conditionnement à 8 mois (milieu), sans pré-conditionnement à 18 mois (bas)



CEM V 1 témoin (haut), avec pré-conditionnement à 8 mois (milieu), sans pré-conditionnement à 18 mois (bas)



CEM V 2 témoin (haut), avec pré-conditionnement à 8 mois (milieu), sans pré-conditionnement à 18 mois (bas)



Qualification des matériaux cimentaires exposés à l'attaque sulfatique externe : étude des mécanismes et proposition d'indicateurs

Mots clés : attaque sulfatique externe, indicateurs, liant, mécanisme

Résumé : L'attaque sulfatique externe est un processus de dégradation au cours duquel les propriétés mécaniques et la composition chimique d'un matériau cimentaire vont être fortement affectées par la pénétration de sulfates en solution.

La réponse à ce problème repose en partie sur la maîtrise de la composition des ciments. A ce titre, la capacité d'un ciment CEM I à former de l'ettringite lors de l'ASE et donc, par extension, d'être considéré comme résistant ou pas face aux sulfates, peut être évaluée par la formule de Sadran qui prend en compte les taux du C_3A et C_3S . Nous avons mis en place une méthode de caractérisation pour analyser le comportement de ciments CEM I de différents indices de Sadran. L'analyse s'appuie sur une méthodologie permettant une caractérisation globale de la dégradation. La teneur en C_3A plus que l'indice de Sadran détermine le type de dégradation d'un ciment.

La méthode de suivi et d'analyse utilisée sur les CEM I a été appliquée pour l'étude de ciments composés CEM V afin de comparer leur comportement avec celui de ciments résistants aux sulfates. Un essai incluant un pré conditionnement thermique, pour l'accélération de la dégradation, a été choisi et les résultats obtenus ont été comparés à ceux de l'essai développé précédemment au GeM. Il a été démontré que le pré conditionnement thermique ne permet pas une accélération significative de la dégradation. De plus, le séchage mis en place modifie la microstructure des échantillons de mortiers CEM V ; il ralentit la progression des sulfates et donc allonge le temps de réponse.

L'adsorption des sulfates par les C-S-H fait l'objet de la dernière partie de cette thèse, tout en ouvrant sur des perspectives.

Specification of cementitious materials exposed to external sulphate attack: Study of mechanisms and proposal of indicators

Keywords : External sulfate attack, indicator, mechanism, binder

Abstract : During external sulphate attack the mechanical properties and the chemical composition of a cementitious material are strongly affected by the penetration of sulphate in solution.

The answer to this problem lies partly in the control of the composition of the cements. The ability of CEM I cements to form ettringite during external sulfate attack and therefore to be considered resistant, or not, to sulphates, can be evaluated by the formula of Sadran which considers the rates of C_3A and C_3S . We set up a characterization method to analyze the behavior of CEM I cements with different Sadran indexes. Two degradation mechanisms were observed, marked by either expansive phase precipitation or leaching.

The monitoring and analysis method used on the CEM I cements has been applied to the study of CEM V blended cements in order to compare their behavior with that of sulphate resistant cements. A test including a thermal pre-conditioning was chosen and the results obtained were compared with those of the test previously developed at GeM. It has been shown that thermal pre-conditioning does not allow a significant acceleration of degradation. The adsorption of sulphates by C-S-H, as well as the loss of calcium, is the subject of the last part of this thesis, while opening up perspectives. The first results showed that sulphate fixation by C-S-H increases with the concentration of the sulphate solution.