



**HAL**  
open science

# Approche expérimentale et modélisation de la lixiviation des ouvrages de traitement d'eau potable en béton exposés à des eaux agressives

Aliénor Gauthier

## ► To cite this version:

Aliénor Gauthier. Approche expérimentale et modélisation de la lixiviation des ouvrages de traitement d'eau potable en béton exposés à des eaux agressives. Génie civil. École centrale de Nantes, 2020. Français. NNT : 2020ECDN0044 . tel-03217347

**HAL Id: tel-03217347**

**<https://theses.hal.science/tel-03217347>**

Submitted on 4 May 2021

**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

ÉCOLE DOCTORALE N° 602  
*Sciences pour l'Ingénieur*  
Spécialité : Génie Civil

Par

« **Aliénor POUYANNE** »

« **Approche expérimentale et modélisation de la lixiviation des ouvrages de traitement d'eau potable en béton exposés à des eaux agressives** »

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 15 décembre 2020

Unité de recherche : UMR CNRS 6183, Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM)

## Rapporteurs avant soutenance :

Alexandra Bertron      Professeur des universités, INSA Toulouse  
Anthony Soive          Enseignant chercheur HDR, CEREMA, Aix-en-Provence

## Composition du Jury :

Président :	Eric Garcia-Diaz	Professeur, IMT Mines Alès
Examineurs :	Laurent Izoret	Docteur - HDR, ATILH , Paris La Défense
Dir. de thèse :	Ahmed Loukili	Professeur des universités, Ecole Centrale de Nantes
Co-dir. de thèse :	Emmanuel Rozière	Professeur des universités, Ecole Centrale de Nantes
Co-encadrant :	Benoît Hilloulin	Maître de conférences, Ecole Centrale de Nantes

## Invité

Estelle Breillat    Ingénieure, Edycem, Montaigu

# Remerciements

---

Je voudrais d'abord remercier les membres de mon jury de thèse, et notamment Alexandra Bertron et Anthony Soive, pour avoir accepté d'être rapporteur.e.s, et pour la prise de recul que vous avez permis sur mes travaux. Merci à Eric Garcia-Diaz d'avoir accepté de présider le jury et à Laurent Izoret, pour avoir accepté de participer à ma soutenance de thèse. De façon générale, merci pour les discussions enrichissantes que vous avez permises.

Je tiens bien sûr à remercier mes directeurs et encadrants de thèse, Ahmed Loukili, Emmanuel Rozière et Benoît Hilloulin. D'abord parce que vous m'avez beaucoup appris, et avez énormément contribué à mes travaux. Merci Benoît pour ta précision et ta disponibilité. Merci Emmanuel pour votre expérience et votre patience. Merci M. Loukili pour votre clairvoyance. Et aussi parce que vous avez mis en place des conditions de travail bienveillantes, dans lesquelles j'ai pu réaliser sereinement mes travaux, et au travers desquelles vous avez su me transmettre votre goût pour la recherche. Je voudrais aussi vous remercier de m'avoir permis de m'intégrer pleinement dans l'Ecole, en me permettant notamment de m'impliquer au sein de l'Ecole Doctorale, à l'organisation du CRIEC, et en m'ayant confié de l'enseignement.

Je voudrais remercier Estelle Breillat, notamment pour avoir permis la constitution et l'organisation de comités de suivi, composés entre autres de Gaëtan Cargouet et Julien Caillaud. Merci à vous tous pour votre disponibilité tout au long de ma thèse, et pour vos conseils précieux.

Un grand merci à Farah, qui a travaillé avec moi pendant sa deuxième année de master. Merci d'avoir pris en main les essais longs de ma thèse pendant mon départ en congé maternité, merci pour ton sérieux, et merci pour la prise de recul que tu m'as permise de prendre.

Merci aux techniciens, Mathias, Vincent et Manon, pour votre aide quasi-quotidienne et absolument précieuse, et aussi pour votre bonne humeur. Merci également à François Bertrand et Yannick Benoit.

Je voudrais également remercier les personnes après de qui et avec qui j'ai travaillé, c'est-à-dire les doctorants et les post-doctorants, mais aussi les autres personnels, de l'équipe, mais pas que, et notamment Sonia, Carol, Reda, Siyimane, Yuliang, Sara, Marinelle, Faten, Quentin, Siddartha, Katia, Zakarya, Annie et Isabelle, ... Merci pour

## *Remerciements*

votre bonne humeur, et pour avoir participé à créer et entretenir cette ambiance conviviale et d'entraide.

Enfin, merci à ma famille pour votre soutien, à mes parents et grand-parents pour m'avoir donné le goût des sciences et des études, et m'avoir toujours poussé à la curiosité. Merci à mon beau-père Nicolas pour avoir fait germer l'idée de faire une thèse, il y a quelques années déjà.

Evidemment, un immense merci à mon mari et mon petit Gustin, pour votre soutien plus qu'indispensable, et que j'aurais bien du mal à ne décrire qu'en quelques mots.

# Table des matières

---

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>1</b>
<b>TABLE DES MATIERES</b>	<b>3</b>
<b>RESUME</b>	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>8</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I - REVUE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>15</b>
INTRODUCTION	15
1 BETON : STRUCTURE POREUSE, CONCEPTION ET FORMULATION	15
1.1 Généralités : hydratation et structure solide	15
1.1.1 Hydratation des silicates de calcium	16
1.1.2 Hydratation des aluminates de calcium	17
1.1.3 Microstructure	18
1.2 Structure poreuse et propriétés de transfert	19
1.2.1 La structure poreuse du béton	19
1.2.2 La diffusion dans les bétons	20
1.3 Conception : contexte normatif, approche performantielle	21
1.3.1 L'approche prescriptive	21
1.3.2 L'approche performantielle	25
1.4 Formulation : les additions minérales	26
1.4.1 Les ciments courants et les additions minérales	26
1.4.2 Le ciment sursulfaté	27
1.4.3 Le ciment d'aluminate de calcium	27
1.4.4 Les matériaux alcali-activés MAA	28
2 CARACTERISTIQUES DE L'EAU MINERALISEE	28
2.1 Grandes familles des eaux minérales françaises	28
2.2 Equilibre calcocarbonique d'une eau	28
2.2.1 Diagramme de Langelier	29
2.2.2 Diagramme de Tillmans	31
2.2.3 Diagramme de Hallopeau et Dubin	31
2.2.4 Indice de Larson	33
2.2.5 Indice de Langelier	33
2.2.6 Conclusion	34
3 LA LIXIVIATION PAR LES EAUX NATURELLES OU ACIDES	35
3.1 Stabilité chimique des hydrates et transport réactif dans les bétons : mécanisme général des attaques chimiques	35
3.1.1 Généralités	35
3.1.2 Stabilité thermodynamique et cinétique	36
3.1.3 Les mécanismes de défense du béton	37
3.2 Cas de la lixiviation par une eau naturelle : mécanismes	37
3.2.1 Cas d'une eau pure	39

3.2.2	Cas d'une eau chargée en dioxyde de carbone agressif	40
3.2.3	Cas d'une eau minéralisée	41
3.3	Paramètres de la durabilité chimique	42
3.3.1	Le matériau	42
3.3.2	L'environnement	43
a)	Stabilité des hydrates en fonction du pH	44
b)	Equilibre calcocarbonique de l'eau	44
c)	Capacité tampon des eaux naturelles	46
4	ETUDES EXPERIMENTALES DE LA DURABILITE DES BETONS AU CONTACT D'EAUX ENVIRONNEMENTALES	46
4.1	Essais de lixiviation par des eaux environnantes	46
4.1.1	Le séchage préalable de l'échantillon	46
4.1.2	L'application d'un champ électrique	47
4.1.3	L'augmentation de la température	47
4.1.4	L'utilisation d'une solution de nitrate d'ammonium	47
4.1.5	L'utilisation d'une eau pure ou acide	48
4.1.6	Le brossage des échantillons	48
4.1.7	Le renouvellement de la solution agressive	48
4.2	Méthodes analytiques de suivi et caractérisation des dégradations chimiques	50
4.2.1	Evolutions macroscopiques	50
4.2.2	Détermination de la profondeur dégradée	50
4.2.3	Détermination de profils minéralogiques	51
4.2.4	Cinétique de la dégradation	53
4.2.5	Evolution de la rugosité	53
4.2.6	Suivi de la microfissuration	54
5	ETUDES NUMERIQUES DE LA DURABILITE DES BETONS AU CONTACT DE SOLUTIONS LIXIVIANTES	54
6	BILAN	56
	<b>CHAPITRE II - MATERIAUX, ENVIRONNEMENTS AGRESSIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	<b>59</b>
	INTRODUCTION	59
1	MATERIAUX ET ENVIRONNEMENTS AGRESSIFS	60
1.1	Sélection des matériaux et fabrication des éprouvettes de mortiers	60
1.1.1	Choix et formulation des éprouvettes de matériaux cimentaires	60
1.1.2	Choix de la géométrie des éprouvettes	63
1.1.3	Protocole de fabrication	63
1.1.4	Récapitulatif	63
1.2	Choix des solutions	64
1.2.1	Eau minérales	64
1.2.2	Eau déminéralisée	67
1.2.3	Solutions fabriquées à partir de l'eau de ville	68
1.2.4	Récapitulatif	70
2	METHODES DE CARACTERISATION DE LA DEGRADATION	71
2.1	Analyse de la composition de l'eau	71
2.2	Pesée des éprouvettes	72
2.3	Porosité accessible à l'eau	72
2.4	Analyse ThermoGravimétrique (ATG)	73

2.5	Micro-tomographie	73
2.6	Rugosité	74
2.7	Le Microscope à Balayage Electronique (MEB)	74
2.8	Récapitulatif	74
3	BILAN	75
	<b>CHAPITRE III - SIMULATION NUMERIQUE DE LA LIXIVIATION: APPROCHE PHENOMENOLOGIQUE</b>	<b>77</b>
	INTRODUCTION	77
1	CODE DE TRANSPORT REACTIF <i>TOUGHREACT</i> ET PARAMETRES DE LA MODELISATION	77
2	EQUILIBRE EAU / PATE DE CIMENT	79
2.1	Description du modèle	79
2.2	Protocole expérimental : essai de lixiviation préliminaire	80
2.3	Résultats numériques et comparaison avec l'étude expérimentale	81
2.3.1	Ions calcium et hydrogénocarbonates	81
2.3.2	Dureté calcique et titre alcalimétrique complet	83
2.3.3	pH	84
2.3.4	Calcite	85
2.4	Influence du flux	87
2.5	Conclusion intermédiaire	88
3	DE L'EAU DEMINERALISEE A L'EAU MINERALE	89
3.1	Description du modèle	90
3.2	Lixiviation par de l'eau déminéralisée	91
3.3	Lixiviation par de l'eau minéralisée	92
3.3.1	Evolution des phases présentes	92
3.3.2	Variations cumulées d'ions calcium	96
3.3.3	Simulation numérique sur le long terme	97
4	BILAN	102
	<b>CHAPITRE IV - ETUDE DES MECANISMES DE LIXIVIATION PAR L'EAU MINERALE : DEVELOPPEMENT D'OUTILS D'ANALYSE</b>	<b>105</b>
	INTRODUCTION	105
1	PROTOCOLE EXPERIMENTAL : ESSAI DE LIXIVIATION A PH CONSTANT	106
2	ADAPTATION DE L'ESSAI A PH CONSTANT ET DE LA METHODOLOGIE DE DECOUPLAGE DES PHENOMENES	108
3	RESULTATS ET DISCUSSIONS	112
3.1	Fréquences de renouvellement	112
3.2	Variations macroscopiques	113
3.3	Variations intermédiaires et microscopiques	123
3.4	Variations de la composition chimique de l'eau	126
3.5	Application de la méthodologie de découplage des phénomènes élémentaires	132
3.5.1	Optimisation du moindre carré	132
3.5.2	Analyse des résultats du découplage des phénomènes	136
4	BILAN	138
	<b>CHAPITRE V - VERS UNE APPROCHE PERFORMANTIELLE DE LA LIXIVIATION PAR UNE EAU MINERALISEE</b>	<b>141</b>
	INTRODUCTION	141
1	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	142
1.1	Essai de lixiviation à flux continu	142

*Table des matières*

1.2	Essai de lixiviation PERFDUB	144
2	INFLUENCE DU TAUX DE CALCIUM	145
2.1	Variations macroscopiques	146
2.2	Variations microscopiques	148
2.3	Conclusion intermédiaire	150
3	INFLUENCE DU CHANGEMENT DE COMPOSITION CHIMIQUE DE L'EAU	150
3.1	Résultats et discussions	151
3.1.1	Cas des ciments CEMI	151
3.1.2	Cas des ciments composés	152
3.2	Conclusion intermédiaire	154
4	VERS UN ESSAI PERFORMANTIEL NORMALISE	154
4.1	Essai de lixiviation PERFDUB	154
4.1.1	Variations macroscopiques	154
4.1.2	Variations de la composition chimique de l'eau	156
4.1.3	Conclusion intermédiaire	157
4.2	Comparaison avec l'essai à flux continu	158
5	BILAN	159
	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>162</b>
	<b>REFERENCES</b>	<b>168</b>
	<b>ANNEXES</b>	<b>174</b>



## Résumé

---

Pour être rendue potable, l'eau subit différents traitements dans une station de potabilisation, et de ce fait, sa composition chimique évolue et peut alors provoquer des dégradations prématurées des réservoirs, construits en béton. Le phénomène en cause est la lixiviation, qui consiste principalement en la dissolution d'une partie des hydrates du matériau cimentaire lorsqu'il est en contact avec une eau agressive. Les conséquences principales sont l'augmentation de la porosité et la réduction des résistances mécaniques. La compréhension des mécanismes physico-chimiques est indispensable au vue des enjeux importants qui en découlent, notamment économique. En effet, les travaux de réfection sont extrêmement coûteux lorsqu'un ouvrage de potabilisation d'eau, ouvrage public. Cette problématique occupe des chercheurs depuis de nombreuses années.

Généralement, les essais de lixiviation en laboratoire proposent d'utiliser de l'eau déminéralisée, considérant que la cinétique est plus rapide. Toutefois, la formation de carbonate de calcium en surface, qui est la différence majeure entre la physico-chimie de la lixiviation par une eau déminéralisée et d'une eau minéralisée, mène à des conséquences ambiguës, et sur lesquelles la communauté scientifique ne s'accorde pas toujours. Ainsi, il nous a semblé intéressant de contribuer à ces recherches en travaillant à la mise en place d'un essai de lixiviation utilisant une solution minéralisée.

Pour ce faire, une étude numérique a d'abord été réalisée à l'aide d'un modèle géochimique. La formation de calcite a notamment pu être observée, et il semble qu'elle soit un vecteur d'accélération de la dissolution de la portlandite dans les conditions de simulation adoptées. La mise en place d'un essai passe aussi par une réflexion autour des indicateurs de dégradation. Les indicateurs expérimentaux classiques, globaux et macroscopiques comme la variation de masse et de volume, ou locaux et microscopiques comme la microtomographie par rayons X, sont le résultat de phénomènes élémentaires qui se compensent. Pour y pallier, une méthodologie de découplage, fondée sur une modélisation analytique, est utilisée. Il a été possible d'observer que différentes eaux minérales ne produisent pas les mêmes mécanismes chimiques de dégradation.

En parallèle, un nouvel essai, dit représentatif a été conduit, avec un flux continu d'eau lixiviante. Il a permis de montrer que tous paramètres égaux par ailleurs, la concentration en calcium a une influence sur la lixiviation du mortier. Ce paramètre est pourtant absent des normes de béton, et notamment de la norme NF EN 206/CN. L'indice d'agressivité, dit de Langelier apparaît donc complémentaire. A travers l'essai à flux continu, la sensibilité d'un ciment au changement de composition chimique de l'eau lixiviante à son contact est étudiée. Il apparaît que les ciments CEMI y sont très sensibles, alors que les ciments CEMIII et CEMV, du fait de la présence de laitiers de hauts-fourneaux, y sont plus résistants. Enfin, l'essai en cours d'harmonisation dans le cadre du projet national sur l'approche PERFormantielle de la DURabilité des ouvrages en Béton (PERFDUB) a été conduit sur trois mortiers de ciments différents. Cet essai permet dans un temps relativement court de classer la résistance à la lixiviation des trois ciments. Le ciment CEMI contenant un faible taux de  $C_3A$  subit clairement les modifications les plus importantes, tandis que les ciments CEMIII et CEMV testés ont des comportements relativement similaires.

## Abstract

---

In order to be made drinkable, several treatments are applied to the water in potable water plants, and due to that, its chemical composition evolves and can produce premature deteriorations on concrete-made water tanks. This is due to a phenomenon called leaching, which mainly consists in the dissolution of one part of the cementitious materials hydrates when it is in contact with an aggressive water. The main consequences are the increase of porosity and the reduction of mechanical strength. The understanding of the physicochemical mechanisms is essential given the important issues at stake, economic in particular. Indeed, repair works are extremely expensive when a potable water plant, which is a public estate, is deteriorated. This problematic has been engaging researchers for many years.

Most of the time, leaching tests in laboratories consist in using unmineralized water, as kinetic is faster. Though, calcium carbonate formation at the surface, which is the main difference between physicochemical of leaching by unmineralized water and mineralized water, leads to ambiguous consequences, on which the scientific community can not find common ground. Thus, working on the set-up of a leaching test using a mineralized solution has appeared interesting.

To do so, a numerical study has first been driven, with a geochemical model. Calcite formation could be analysed, and it seems it can be an accelerator of the portlandite dissolution in specific conditions. The set-up of a test also goes through a thinking around deterioration indicators. Classical experimental indicators, global and macroscopic as mass and volume variations, or local and microscopic as X-rays microtomography, are the result of self-compensating elementary phenomena. To remedy, a methodology to separate the phenomena, based on an analytical model, is used. It was possible to observe that different mineral waters do not produce the same chemical deterioration mechanisms.

In parallel, a more representative test has been conducted, with a continuous leaching water flow. It has shown that, all other factors been equal, calcium concentration has an influence on mortar leaching. Still this parameter is not in the durability concrete standards, like the NF EN 206/CN standard. Then, the aggressiveness index, called Langelier, appears to be complementary. Through the continuous flow test, the sensibility of a cement to the change of the chemical composition of the leaching water at its contact has been studied. It appears the CEMI cements are very reactive. CEMIII and CEMV cements, due to the presence of blast furnace slag, have a similar behaviour with both waters. Finally, the test under harmonization as part of the national project on the performantial approach in the concrete-made works durability (*approche PERFormantielle de la DURabilité des ouvrages en Béton – PERFDUB*) was conducted on three mortars with different cements. This test enables in a quite short to sort the three cements by leaching resistance. The CEMI cement, with a low  $C_3A$  proportion, has suffered the most important deteriorations, whereas the tested CEMIII and CEMV cements showed quite similar behaviours.

# Introduction générale

---

Les ouvrages en béton sont construits pour durer dans le temps. L'ouvrage le plus ancien construit à partir d'un mélange de chaux, d'argile, de sable et d'eau nous vient des égyptiens aux alentours de l'an -2600 av. J.-C, avec la pyramide d'Abou Rawash (Maché, 1935). En France, la découverte du ciment tel qu'on le connaît, le ciment Portland, est attribuée à Louis Vicat en 1818. Depuis, sa consommation n'a cessé d'augmenter à travers le monde, et son utilisation à l'heure actuelle est presque omniprésente. 190 m<sup>3</sup> de béton sont coulés chaque seconde dans le monde (Consoglobe, 2020), ce qui en fait le matériau de construction le plus utilisé. Le béton permet la construction d'infrastructures publiques clés, en permettant, par exemple, la construction de bâtiments, d'infrastructures de transport ou encore d'installations sanitaires. Il suffit en effet de mélanger du ciment, de l'eau, du gravier et du sable pour obtenir un matériau dur, nécessitant peu d'entretien, résistant relativement bien au feu et aux actions mécaniques usuelles. De plus, le béton est facile à mettre en forme. Il est également disponible à faible coût et partout dans le monde. Etant donné l'impact important de la fabrication du béton sur l'environnement, dues à la consommation de quantités importantes d'énergie et de ressources notamment, et parce que l'industrie cimentaire génère plus de 6 % des émissions de gaz à effet de serre mondiales dues à l'homme, la question de la durabilité des constructions en béton est fondamentale. Bien sûr, si l'ouvrage résiste plus longtemps que la durée de vie pour laquelle il a été conçu, il peut continuer à être utilisé moyennant des maintenances régulières. Tant que l'utilité de l'ouvrage demeure, sa durée de vie en service ou « durabilité » augmente, et l'impact environnemental global diminue. La notion de durabilité des bétons est donc étroitement liée à la question du développement durable.

La lixiviation est définie dans le Larousse comme étant une « opération qui consiste à faire passer lentement un solvant à travers un matériau en couche épaisse afin d'en extraire un ou plusieurs constituants solubles ». Ainsi, au contact des eaux de leur environnement, les structures construites en béton peuvent subir des dégradations chimiques susceptibles de remettre en cause leur durabilité. Quelques ions, tels que le magnésium et les sulfates, ont déjà prouvé leur nocivité, en provoquant des phénomènes de fissuration, de gonflement. L'agressivité de l'eau peut également provenir de son acidité, ou de sa très faible minéralité. Cette agressivité de l'eau se traduit par le phénomène de lixiviation du béton : une dissolution des minéraux formant sa matrice cimentaire initiée par la diffusion des ions de la solution porale vers la solution lixiviante.

Pour limiter les problèmes de durabilité, l'Eurocode 0 précise des durées de vie en fonction de la catégorie des ouvrages. Les normes et codes définissent des critères de classement des eaux, caractérisant leur agressivité. Ils sont fondés sur des paramètres mesurables de la composition chimique de l'eau, tels que le pH ou encore le taux d'ions carbonates, chlorures et sulfates. Des spécifications sont ensuite énoncées, en fonction de la classe d'agressivité définie. Ils consistent principalement en des critères de résistance mécanique ou de composition (quantité minimale de ciment, rapport entre la quantité d'eau et la quantité de liant maximal, spécifications complémentaires sur la nature du ciment, etc.), principalement en vue de réduire la porosité du béton formulé. Ces recommandations sont fondées sur le fait qu'un béton avec une faible porosité aura des propriétés de transport défavorables à la migration des ions agressifs à l'intérieur de la matrice cimentaire, et donc sera plus résistant à son environnement.

Ces spécifications permettent une intégration rapide de la durabilité dans la formulation d'un béton, mais l'interaction entre le béton et l'eau peut être complexe, et il n'est pas rare d'observer des dégradations prématurées de structures dimensionnées selon ces prescriptions. Pour exemple, une photographie de l'intérieur d'un ouvrage d'une station de traitement d'eau potable préalablement vidée, prise trois ans après sa mise en service, est présentée en Figure 1. En effet, lors du processus de potabilisation, l'eau subit différents traitements qui modifient sa composition chimique (Figure 2), qui peut alors prendre des valeurs singulières. Ainsi, le phénomène de lixiviation est toujours un problème d'actualité. Malgré le respect de la norme NF EN 206/CN, traitant de la durabilité des ouvrages construits en béton, certains ouvrages subissent des dégradations pouvant compromettre leur durabilité. C'est notamment le cas de réservoirs construits en béton. Dans les stations de traitement d'eau potable, ces ouvrages sont directement soumis à ces changements de composition chimique, avec un flux d'eau continu et important. Plusieurs entreprises du domaine, telles que des producteurs de béton, des exploitants d'usines d'eau potable, des entreprises de construction et des maîtres d'œuvres, font part de la nécessité d'études pour améliorer la compréhension des phénomènes en jeu et de leurs paramètres d'influence.



Figure 1. Image de l'intérieur d'un ouvrage de station de traitement d'eau potable, trois ans après la mise en service.

Cette thèse, qui s'inscrit dans le cadre de la chaire entre l'Ecole Centrale de Nantes et l'entreprise Edycem, s'intéresse à ce problème. A cette occasion, un groupe de travail regroupant ces métiers s'est réuni régulièrement pour faire part de leurs expériences et connaissances à partager dans le cadre de cette thèse. Quelles sont les spécifications manquantes dans les normes ? Comment identifier les couples eau – béton optimaux ? Est-il possible de connaître la cinétique de lixiviation ou l'épaisseur dégradée en fonction du temps ? Est-ce qu'il est possible de modifier la composition chimique de l'eau en amont du traitement pour faire en sorte qu'elle ne se retrouve jamais dans le domaine agressif ? L'enjeu de ces questions est considérable en termes de développement durable. L'impact économique est direct. Lorsqu'un ouvrage de potabilisation d'eau, ouvrage public, est endommagé, les travaux de réfections sont extrêmement coûteux, et la question de la répartition du coût est épineuse.

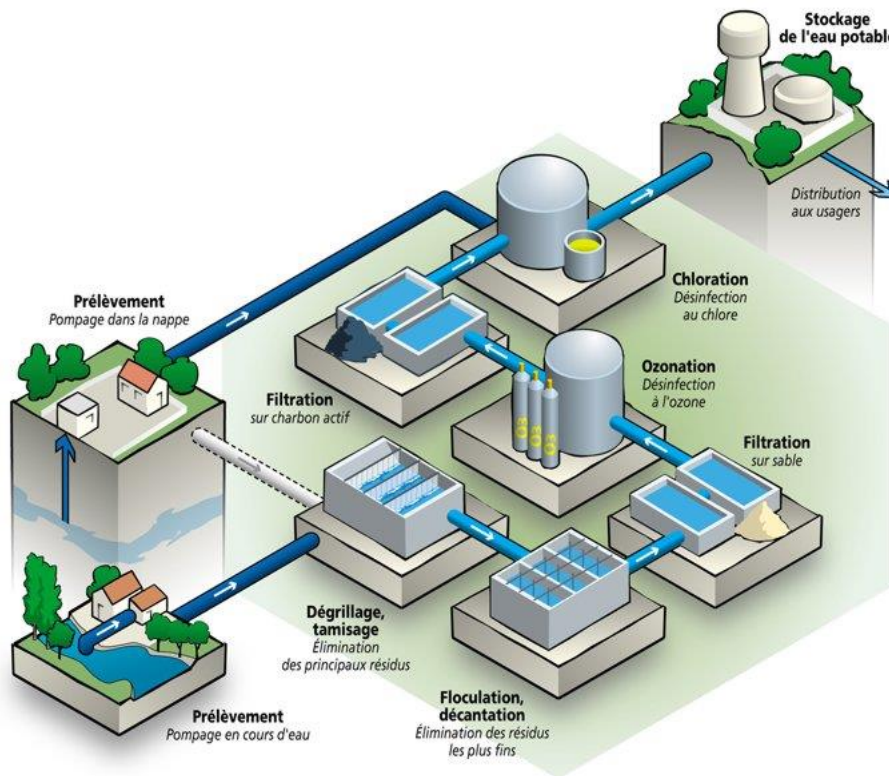


Figure 2. Processus de potabilisation de l'eau ("Schéma de potabilisation de l'eau – SIVOM Rive Gauche du Cher," n.d.).

Pour résoudre la question de la durabilité des ouvrages cimentaires, les normes européennes proposent une deuxième approche, de plus en plus utilisée, nommée approche performantielle. La compréhension des mécanismes physico-chimiques est indispensable en regard de l'enjeu sociétal et industriel : quel béton utiliser pour une solution lixivante donnée ? Il est donc nécessaire de développer des outils permettant aux concepteurs, aux constructeurs et aux gestionnaires de connaître la résistance réelle d'un matériau cimentaire donné à un environnement donné, de façon relativement simple, rapide et peu onéreuse. Pour ce faire, classiquement, l'approche performantielle propose de comparer le matériau à tester avec un matériau de référence, bien connu. Le choix de l'indicateur de dégradation permettant de comparer la performance des matériaux vis-à-vis d'une sollicitation environnementale donnée est primordial pour que la comparaison soit pertinente.

La durabilité des matériaux au contact de l'eau environnante, et en particulier le phénomène de lixiviation, suscite depuis de nombreuses années l'intérêt des chercheurs. Pourtant, la durabilité des matériaux cimentaires au contact d'eaux minéralisées met en jeu des phénomènes chimiques microscopiques encore partiellement connus, bien qu'à l'origine de désordres mécaniques (Carde et François, 1997), et souvent considérés analogues avec ceux résultant de la lixiviation d'une eau déminéralisée ou d'une attaque acide. La formation de carbonate de calcium en surface est la différence majeure entre la physico-chimie de la lixiviation par une eau déminéralisée et une eau minéralisée. Sa

formation a des conséquences ambigües, et sur lesquelles la communauté scientifique ne s'accorde pas toujours. Alors que la pensée usuelle consiste à considérer que la couche de carbonate de calcium ferme la porosité à l'interface entre le matériau cimentaire et l'environnement extérieur, et donc protège la pâte de ciment (Faucon et al., 1996) (Pavlík, 1994) (Adenot et Buil, 1992), d'autres recherches montrent en fait que cette barrière pourrait déplacer le front de diffusion vers le cœur de l'éprouvette (Faucon et al., 1998), et donc accélérer la dégradation de la structure. La complexité des mécanismes physico-chimiques et l'interconnexion des différents paramètres rend difficile la compréhension du phénomène de lixiviation par des eaux naturelles.

Plusieurs facteurs sont donc responsables de la détérioration du matériau. Ils peuvent être liés au matériau béton lui-même, ou bien à son environnement. Dans un **premier chapitre** introductif, il semblait nécessaire de rappeler quelques généralités concernant les matériaux cimentaires d'une part et les caractéristiques des eaux minéralisées d'autre part, avant d'explicitier les connaissances actuelles du phénomène de lixiviation, et les techniques expérimentales et numériques disponibles pour son analyse.

La quantité de facteurs responsables de la dégradation du matériau, leur interconnexion et la complexité des mécanismes met en relief l'importance du choix du protocole expérimental dans une étude de durabilité. Les aspects liés au choix et à la fabrication des éprouvettes de mortier destinées aux essais de durabilité effectués dans le cadre de cette thèse, ainsi que ceux liés au choix des solutions lixiviantes, sont discutés dans un **deuxième chapitre**. C'est aussi l'occasion de présenter le programme expérimental avec les matériaux et les méthodes de caractérisation utilisées.

Le **troisième chapitre** propose une description de l'attaque à l'aide d'un modèle géochimique, en se focalisant sur l'évolution des quantités de matière durant l'attaque, leurs concomitances, leurs spatialités et temporalités.

Face aux difficultés d'analyse des résultats expérimentaux, le travail de thèse s'est attaché à développer des outils d'analyse, en utilisant un outil numérique géochimique d'un côté (chapitre 2), et en adaptant la méthodologie de découplage des phénomènes développée au GeM par Georges Massaad (Massaad et al., 2015), pour l'étude de l'attaque sulfatique externe. Cette adaptation et sa mise en œuvre sont l'objet du **quatrième chapitre**.

Le **cinquième chapitre** s'intéresse à la caractérisation de l'agressivité d'une eau pour un béton. Quel critère ou quel outil faut-il utiliser ? Pour ce faire, un nouvel essai plus représentatif a été conduit, avec un flux continu d'eau lixiviante. L'influence de la concentration en calcium, paramètre absent des normes de durabilité, est étudiée. La sensibilité d'un ciment au changement de composition chimique de l'eau lixiviante à son contact est analysée.

Dans le cadre du projet national sur l'approche PERFormantielle de la DURabilité des ouvrages en Béton (PERFDUB), le groupe de travail en charge des essais de durabilité travaille sur l'harmonisation d'un essai performantiel de lixiviation. La dernière partie de la thèse s'attache à étudier l'influence de la composition des mortiers, en comparant les résultats obtenus à plusieurs essais : l'essai en cours de normalisation PERFDUB, l'essai à flux continu.

Enfin, une conclusion récapitule les résultats majeurs de cette thèse et ouvre sur des perspectives de recherche.



# Chapitre I - Revue bibliographique

---

## Introduction

Le béton est un milieu réactionnel complexe en constante évolution, et les processus physico-chimiques ayant lieu en son sein font encore l'objet de nombreuses recherches. Les constituants du béton subissent notamment des dissolutions et précipitations, dues à l'hydratation d'une part, et à la restauration de l'équilibre chimique avec l'environnement extérieur d'autre part. Plusieurs facteurs sont responsables de la détérioration du matériau. Par exemple, en fonction des constituants chimiques du matériau et de l'eau environnante à son contact, la durabilité du matériau cimentaire sera différente. Ainsi, le béton au contact de l'eau peut subir des détériorations prématurées, pouvant réduire sa durée de service. De ce fait la connaissance approfondie de l'environnement agressif est une clef pour la prédiction de sa durabilité, et il semble nécessaire de rappeler dans ce premier chapitre introductif quelques généralités concernant les matériaux cimentaires d'une part et les caractéristiques des eaux minéralisées d'autre part.

Le phénomène de lixiviation fait l'objet de recherches depuis de nombreuses années. Les mécanismes chimiques ayant lieu suite au contact entre l'eau déminéralisée et le béton sont maintenant bien connus mais le contact avec l'eau minéralisée entraîne des réactions physico-chimiques plus complexes. Les conséquences de la formation de la couche de carbonate de calcium à l'interface sont notamment ambiguës et les travaux de recherche peuvent aboutir à des conclusions contradictoires. Une partie de ce chapitre est dédiée au phénomène de lixiviation.

Un béton ayant un rapport eau sur ciment égal à 0,4 devrait subir une lixiviation d'une durée de 300 ans pour être dégradé sur une profondeur de 4cm (Adenot, 1992). Il est donc indispensable d'accélérer les essais en laboratoire. Pour ce faire, plusieurs techniques ont été utilisées. Une section de ce chapitre permet de les expliciter.

## 1 Béton : structure poreuse, conception et formulation

### 1.1 Généralités : hydratation et structure solide

L'hydratation du ciment correspond à l'ensemble des réactions qui ont lieu lorsque le ciment anhydre rentre en contact avec l'eau. Lorsqu'un minéral est en contact avec l'eau, il a tendance à se dissoudre. Ainsi, lorsqu'une solution est sous-saturée, c'est-à-dire que le produit d'activité des ions en solution est inférieur au produit de solubilité, le minéral se dissout. A l'inverse, s'il est supérieur, la solution est dite sursaturée, et on assistera à

la précipitation du minéral concerné (Nonat, 2008). L'hydratation du ciment est soumise à ces constantes thermodynamiques (Lothenbach et al., 2008), auxquelles se rajoutent des facteurs cinétiques. La plupart des propriétés de durabilité vont dépendre de l'hydratation et des phases formées.

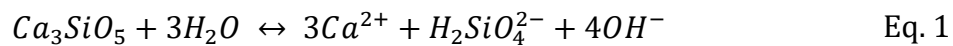
Les principaux composés du ciment sont, en formule brute puis notation cimentière<sup>1</sup> :

- le silicate tricalcique  $3CaO.SiO_2$ , noté  $C_3S$  (50 à 70% en masse),
- le silicate bicalcique  $2CaO.SiO_2$ , noté  $C_2S$  (5 à 25% en masse),
- l'aluminate tricalcique  $3CaO.Al_2O_3$ , noté  $C_3A$  (2 à 12% en masse),
- l'alumino-ferrite tétracalcite  $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ , noté  $C_4AF$  (0 à 15% en masse).

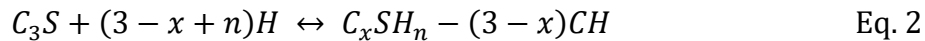
Ce sont eux qui vont se dissoudre dans l'eau pour former des produits d'hydratation, provoquant la prise et un durcissement progressif du matériau.

### 1.1.1 Hydratation des silicates de calcium

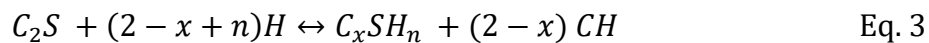
Au contact avec l'eau, le silicate tricalcique ou alite, de formule  $Ca_3SiO_5$  (ou  $C_3S$  en notation cimentière) va se dissoudre selon la formule suivante :



La solution sera ensuite sursaturée par rapport à des hydrates moins solubles, l'hydrosilicate de calcium noté  $C-S-H$ , et la portlandite  $Ca(OH)_2$ , qui vont précipiter (Nonat, 2008). L'équation bilan est la suivante, en notation cimentière (Gartner et al., 2002) :



Le silicate bicalcique noté  $C_2S$  réagit de manière similaire au contact de l'eau, selon la réaction globale :



Les  $C-S-H$  (Figure 3) représentent la majeure partie de la phase liante du ciment hydraté (Richardson, 2008). Les particules qui le composent sont très petites ( $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$ ) (Gauffinet et al. 1998, Nonat 2004). Ils ont donc une grande surface spécifique et donc leurs propriétés physicochimiques de surface sont importantes par rapport à celles de volume.

A pH élevé (notamment dans la pâte de ciment), les C-S-H ont une forte densité de charges (parmi les plus élevées des minéraux). Cette propriété est à l'origine de la cohésion du béton. De plus, elle lui confère un rôle important dans l'interaction des espèces ioniques avec la surface.

Les C-S-H sont également à l'origine de la compacité du béton, car ils se développent à la surface des grains de ciment anhydres et ainsi, combler les interstices capillaires. Les C-S-H sont donc à l'origine de la résistance mécanique du béton. Leurs propriétés

<sup>1</sup> En notation cimentaire :  $C = CaO, \bar{C} = CO_2, S = SiO_2, \bar{S} = SO_3, A = Al_2O_3, F = Fe_2O_3, H = H_2O, M = MgO, K = K_2O, N = Na_2O$  et  $T = TiO_2$ .

mécaniques sont étudiées notamment par nano-indentation (Hughes et Trtik 2004, Chen et al. 2011). Ils permettent donc de ralentir la diffusion des ions et de l'eau vers les composants anhydres du système.

La portlandite (Figure 4) est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée (Nonat, 2008). Elle permet de maintenir le pH élevé de la solution interstitielle. Elle joue ainsi un rôle primordial dans la durabilité du béton, car un des principaux minéraux lixiviés (Nonat, 2008). Son rôle important tient aussi dans les conséquences de sa dissolution sur les propriétés mécaniques du matériau cimentaire. Sa dissolution peut aller jusqu'à réduire le module d'Young d'une pâte de ciment de moitié (Kamali et al, 2017).

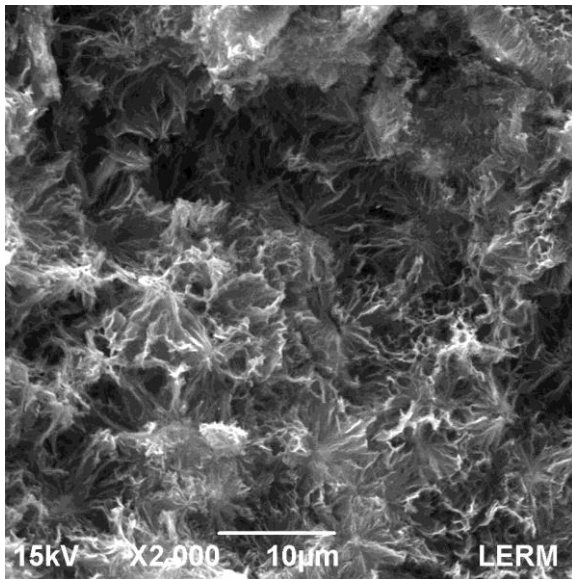


Figure 3. Image de gel  $C - S - H$  obtenue par microscope à balayage électronique (Souchu, 2014).

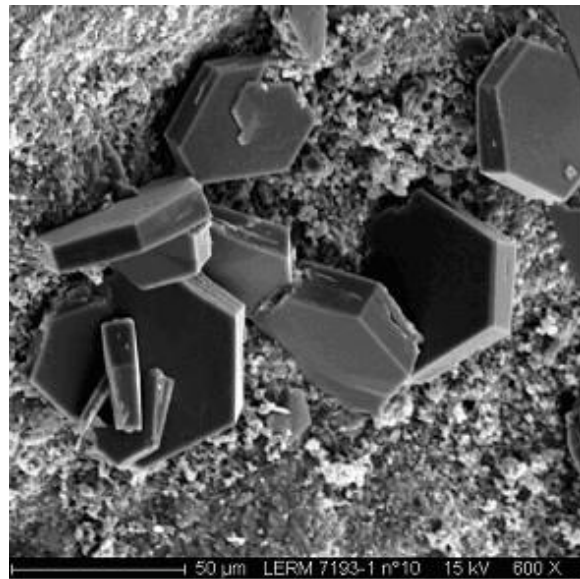


Figure 4. Image de portlandite obtenue par microscope à balayage électronique (Souchu, 2014).

### 1.1.2 Hydratation des aluminates de calcium

L'aluminate tricalcique noté  $C_3A$  est le composé anhydre le plus réactif avec l'eau. C'est lui qui nécessite l'ajout de gypse au clinker, pour réguler la prise du ciment. Il y a alors formation d'ettringite (Figure 5)  $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}, 26H_2O$  ou  $C_6AS_3H_{32}$ , à partir des sulfates provenant de la dissolution du gypse (Quennoz et Scrivener, 2012). L'ettringite se formant à la surface des grains de  $C_3A$ , elle a une influence sur la cinétique de dissolution de ces derniers, et permet de moduler le temps de prise. Quand tous les sulfates du gypse sont épuisés, l'ettringite réagit avec le  $C_3A$  pour donner des monosulfoaluminates  $C_4ASH_{12}$  (Quennoz et Scrivener, 2012).

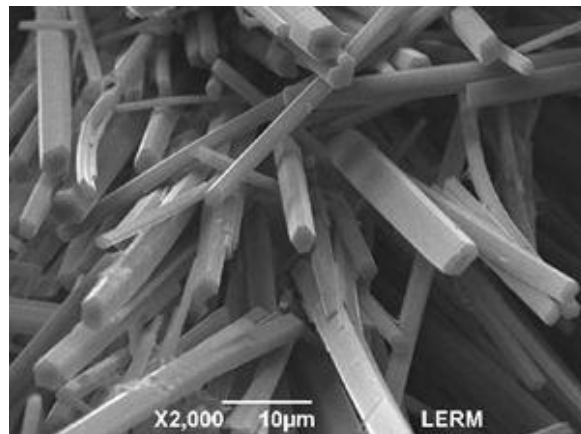


Figure 5. Image d'aiguilles d'ettringite obtenue par microscope à balayage électronique (Souchu, 2014).

L'hydratation du  $C_4AF$  est relativement similaire. En présence de gypse, il y a précipitation du même type de composés, des hydroaluminates de calcium et de l'ettringite (Nonat, 2008). Une part non négligeable d'oxyde ferrique est généralement présente, ainsi on les appelle plutôt AFt (ettringite) et AFm (monosulfate de calcium hydraté).

### 1.1.3 Microstructure

Juste après fin du gâchage, ce sont des forces attractives qui maintiennent les grains en contact, ce qui fait du mélange un solide poreux peu résistant (Nachbaur et al., 2001). Ensuite, il y a formation des hydrates d'abord, près des points de contact entre les grains anhydres, puis autour des grains, en comblant petit à petit l'espace entre les grains, initialement rempli par l'eau. Le schéma (Figure 6) représente cette évolution.

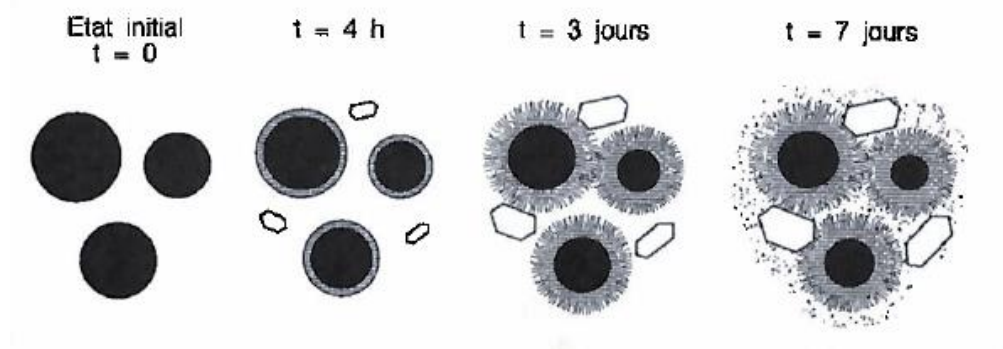


Figure 6. Représentation schématique de la séquence d'hydratation du ciment. (t=0) Grains de ciment dans l'eau. (t=4h) Formation d'une couche protectrice colloïdale de gel de  $C - S - H$  autour des grains de ciment. (t=3j) Rupture de la couche protectrice suivi d'une seconde croissance du gel  $C - S - H$ . (t=7j) Remplissage de la microstructure les fins grains de  $C - S - H$  et par la croissance des cristaux d'hydroxydes de calcium (Double, 1983).

L'espace entre les grains est la porosité capillaire, caractérisée par son volume (qui a une influence sur la résistance) et sa connectivité (qui influence la durabilité, en conditionnant la difficulté de pénétration des agents agressifs) (Nonat, 2008). L'évolution de la connectivité de la pâte de ciment au cours du temps de cure est en Figure 7.

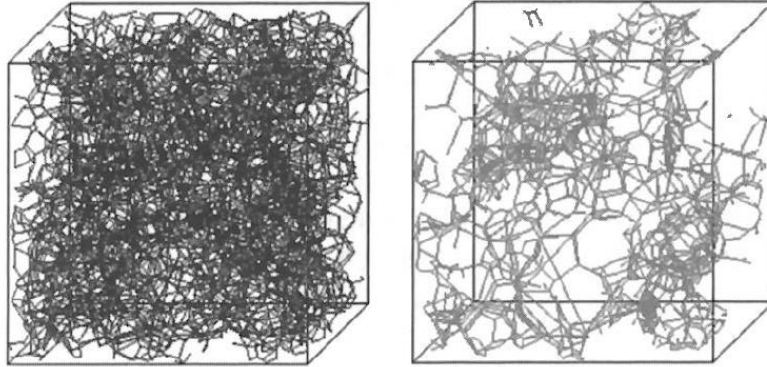


Figure 7. Evolution au cours du temps de cure, de la connectivité de la structure poreuse d'une pâte de ciment (assimilée à des cylindres connectés entre eux) générée par simulation numérique (dans (Nonat, 2008), d'après SCRIVENER K.S. - « EPFL model ». Private communication, 2005).

Pour définir un milieu poreux, un autre paramètre important est la tortuosité  $T$ , définie comme suit :

$$T = \frac{L_e^2}{L^2} \quad \text{Eq. 4}$$

avec  $L_e$  la longueur moyenne de l'écoulement dans le milieu poreux et  $L$  la longueur du matériau mesurée dans la direction macroscopique de l'écoulement.

## 1.2 Structure poreuse et propriétés de transfert

### 1.2.1 La structure poreuse du béton

La durabilité d'un béton est donc fonction en grande partie de la difficulté pour les agents agressifs de pénétrer à l'intérieur du béton, c'est-à-dire des capacités d'échange avec le milieu extérieur. La porosité du béton peut être représentée à l'aide du schéma de la Figure 8. Il est important de distinguer la porosité totale de la porosité ouverte et de la porosité ouverte interconnectée (Ollivier et Torrenti, 2008).

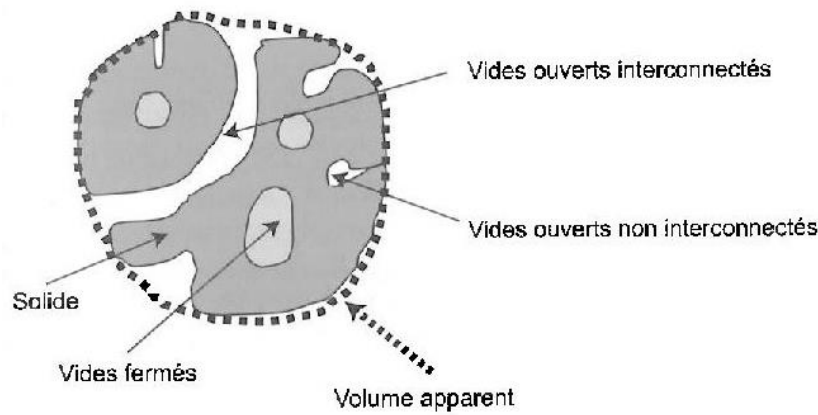


Figure 8. Description schématique d'un matériau poreux (Ollivier et Torrenti, 2008).

La porosité à l'eau est la méthode la plus connue pour obtenir le volume des pores. Pour avoir leur taille, il est nécessaire d'avoir recours à des techniques plus complexes. Elles peuvent notamment se fonder sur l'exploitation des isothermes de sorption d'eau, sur l'analyse d'images ou encore sur la porosimétrie au mercure (Diamond, 1971).

### 1.2.2 La diffusion dans les bétons

La diffusion est un "processus de transport d'un constituant dans un milieu sous l'effet de son agitation aléatoire à l'échelle moléculaire" (Ollivier et Torrenti, 2008). S'il y a une différence de concentration entre deux points du matériau, ce phénomène entraînera un déplacement du constituant (de la zone la plus concentrée vers la moins concentrée, jusqu'à atteindre l'équilibre). La diffusion existe sous forme liquide ou gazeuse. Elle est fortement accélérée par la température. C'est la première loi de Fick qui la caractérise :

$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \text{Eq. 5}$$

avec  $J_x$  le flux du constituant dans la direction  $x$ ,  $D$  le coefficient de diffusion et  $\frac{\partial c}{\partial x}$  le gradient de concentration dans la direction  $x$ .

Toutefois, l'équation de Fick n'est pas toujours suffisante pour décrire le transport d'espèces ioniques. En effet, tous les ions n'ont pas la même vitesse de propagation, et donc un potentiel électrique apparaît. Ainsi, les ions les plus rapides sont freinés par les plus lents. L'équation de Nernst-Planck prend en compte ce phénomène (Tran, 2016) :

$$J = -D\nabla c - \frac{zF}{RT} Dc\nabla E \quad \text{Eq. 6}$$

avec  $z$  la charge électrique de l'ion transporté,  $F$  le nombre de Faraday ( $F=96485,333$  C/mol),  $R$  la constante des gaz parfaits ( $R=8,314$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>),  $T$  la température (K) et  $E$  le potentiel électrique (V).

Cette loi de diffusion est notamment utilisée pour modéliser la pénétration des ions sulfates lors de l'attaque sulfatique externe par exemple, ou aussi la propagation des ions chlorures ou calcium (El Hachem Ibrahim, 2010; Tran, 2016).

### 1.3 Conception : contexte normatif, approche performantielle

L'utilisation du béton est encadrée par un contexte normatif et réglementaire, qui permet de prendre en compte dès la conception, les critères de durabilité.

C'est dans les Eurocodes, et en particulier dans l'Eurocode 0, que la notion de durabilité des structures est définie. La structure doit être conçue pour garder un niveau de fiabilité suffisant pendant toute sa durée d'utilisation.

En plus de fournir des indications sur les limites d'ouvertures de fissures pour le calcul des ouvrages en béton armé, et de définir l'enrobage, l'Eurocode 2 reprend les classes d'exposition telles que définies dans la norme NF EN 206/CN (AFNOR, 2012). Cette norme, entrée en vigueur en janvier 2005, intitulée "Béton, Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité ", porte non seulement sur le béton préfabriqué, mais aussi sur le béton coulé sur place. Le texte propose deux approches concernant la durabilité :

- Une approche prescriptive, d'obligation de moyens, comportant principalement des exigences relatives à la composition du béton. C'est l'approche traditionnelle ;
- Une approche performantielle, d'obligation de résultats, comportant des exigences relatives aux performances du béton. Cependant toutes les données et la méthodologie nécessaires à l'application de cette approche ne sont pas disponibles dans la norme, qui se contente d'autoriser l'approche comme une alternative (Rozière, 2007).

#### 1.3.1 L'approche prescriptive

Les exigences relatives à l'approche prescriptive, qui est l'approche traditionnelle pour le béton, sont données dans la norme NF EN206/CN. Cette dernière impose au prescripteur de définir les risques d'agressions et d'attaques auquel le béton sera exposé durant la durée d'utilisation de la structure. La définition de l'agressivité du milieu est de la responsabilité du maître d'œuvre (AFNOR, 2016). Dans le cas des stations de traitement d'eau, les classes d'environnement fréquemment retrouvées sont celles d'une exposition à un effluent chimiquement agressif (XA1, XA2 ou XA3) (voir page 22).

Tableau 1. Définition des classes d'agressivité chimique pour les solutions (FD P18-011).

Agent agressif	Norme d'essai	Classe d'agressivité selon NF EN 206-1		
		XA1	XA2	XA3
Agressivité des eaux en fonction de leur concentration en agents agressifs et de leur pH : eaux stagnantes ou à faible courant, climat tempéré, pression normale.				
CO <sub>2</sub> agressif (mg/l)	NF EN 13577 <sup>a)</sup>	≥ 15 et ≤ 40	> 40 et ≤ 100	> 100 <sup>b)</sup> jusqu'à saturation
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	NF EN 196-2	≥ 200 et ≤ 600	> 600 et ≤ 3 000	> 3 000 et ≤ 6 000 <sup>c)</sup>
Mg <sup>++</sup> (mg/l)	NF EN ISO 7980	≥ 300 et ≤ 1 000	> 1 000 et ≤ 3 000	> 3 000 <sup>b)</sup> jusqu'à saturation
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)	ISO 7150-1 ou ISO 7150-2	≥ 15 et ≤ 30	> 30 et ≤ 60	> 60 et ≤ 100 <sup>c) d)</sup>
pH	NF T 90-008	≤ 6,5 et ≥ 5,5	< 5,5 et ≥ 4,5	< 4,5 et ≥ 4,0 <sup>c)</sup>
TAC (mé/l) <sup>e)</sup>	NF EN ISO 9963-1 et NF EN ISO 9963-2	≤ 1,0 et ≥ 0,4	< 0,4 et ≥ 0,1	< 0,1 <sup>b)</sup>

La norme spécifie alors des caractéristiques de formulation des bétons (teneur minimale en ciment, etc.) en fonction des classes d'exposition, pour des ouvrages dont la durée de vie est de 50 ans. Le fascicule de documentation FD P 18-011 vient en complément de la norme EN 206 (Tableau 2 et Tableau 3).



Tableau 2. Choix du ciment en fonction du milieu (FD P18-011).

Milieu	Classe d'exposition	Choix du ciment
Milieu contenant des sulfates (solutions) à l'exclusion de l'eau de mer	XA1	pas de recommandations particulières
	XA2	(au-dessous de 1 500 mg/l) ciments conformes à la norme NF P 15-317 (PM) ou NF P 15-319 (ES)
		(au-dessus de 1 500 mg/l) ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES)
	XA3	ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES)
Milieu contenant des sulfates(sols)	XA1	pas de recommandations particulières
	XA2	ciments conformes à la norme NF P 15-317 (PM) ou NF P 15-319 (ES)
	XA3	ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES)
Milieux acides	XA1	CEM II/B-S, CEM II/B-V, CEM II/B-P, CEM II/B-Q, CEM II/B-M (S-V) CEM III/A conformes à la norme NF EN 197-1 CEM III/A conforme à la norme NF EN 197-4 ciments conformes à la norme NF P 15-317 (PM) ou NF P 15-319 (ES) et CEM IV/A et B conformes à la norme NF EN 197-1
	XA2	CEM II/B-S, CEM II/B-V, CEM II/B-P, CEM II/B-Q, CEM II/B-M (S-V) CEM III/A conformes à la norme NF EN 197-1 CEM III/A conforme à la norme NF EN 197-4 ciments conformes à la norme NF P 15-319 (ES) et CEM IV/A et B conformes à la norme NF EN 197-1
	XA3	CEM III/A, B et C, CEM V/A et B conformes à la norme NF P 15-319 ciment sursulfaté CSS conforme à la norme NF P 15-313 ciments d'aluminates de calcium conformes à la norme NF EN 14647 CEM IV/B conformes à la norme NF EN 197-1
Eaux pures	XA1	CEM III/A, B et C, CEM V/A et B conformes à la norme NF P 15-319 ciment sursulfaté CSS conforme à la norme NF P 15-313
	XA2	ciments d'aluminates de calcium conformes à la norme NF EN 14647
	XA3	CEM IV/B conformes à la norme NF EN 197-1

Tableau 3. Valeurs limites spécifiées applicables à la composition et aux propriétés du béton (NF EN 206/CN).

	X0	XC1	XC2	XC3	XC4	XS1	XS2	XS3	XD1	XD2	XD3	XF1	XF2	XF3	XF4	XA1	XA2	XA3
Rapport E <sub>cif</sub> /liant <sup>a)</sup> éq. maximal <sup>b)</sup>	-	0,60	0,60	0,55	0,55	0,50	0,50	0,45	0,55	0,50	0,45	0,55	0,50	0,50	0,40	0,50	0,45	0,40
Classe de résistance minimale	C20/25	C25/30 C30/37	C25/30 C30/37	C35/45	C35/45	C35/45	C35/45	C40/50	C35/45	C35/45	C40/50	C35/45	C35/45	C35/45	C35/45	C35/45	C40/50	C40/50
Absorption d'eau maximale <sup>d)</sup> (%)	-	7	7	6,5	6,5	6	6	5,5	6,5	6	5,5	6,5	5(9)	5(9)	4(9)	6	5,5	5
Teneur minimale en air (%) <sup>e)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4 h) l)	4 h)	4 h)	-	-	-
Essai(s) de performances <sup>f)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	XP P 18-425	XP P 18-425 et XP P 18-420	XP P 18-425 (ou XP P 18-424)	XP P 18-425 et XP P 18-420	-	-	-
Cendres volantes	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,15 j)	0,30 <sup>k)</sup>	0,30 <sup>k)</sup>	0,30
Fumées de silice	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Métakaolin type A	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Laitier moulu	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30 <sup>k)</sup>	0,30 <sup>k)</sup>	0,30
Addition calcaire catégorie A	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,05	0,05	0,05	0,30	0,05	0,05	0,30	0,25	0,25	0,05	0,00	0,00	0,00
Addition calcaire catégorie B	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,05	0,05	0,05	0,25	0,05	0,05	0,25	0,25	0,25	0,05	0,00	0,00	0,00
Addition siliceuse de minéralogie OZ	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,15	0,15	0,15	0,25	0,15	0,15	0,25	0,20	0,20	0,05	0,00	0,00	0,00
Cendres volantes	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	0,20	0,20
Fumées de silice <sup>l)</sup>	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Métakaolin type A <sup>k)</sup>	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Laitier moulu	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,00	0,20	0,20	0,20
Addition calcaire catégorie A	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Addition siliceuse de minéralogie OZ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nature du ciment	-	-	-	-	-	-	PM <sup>m)</sup>	PM <sup>m)</sup>	-	-	-	-	-	-	-	11 <sup>n)</sup>	11 <sup>m)p)</sup>	11
Combinaison CEM I + addition																		
Combinaison CEM																		

Les exigences portent principalement sur :

- la résistance minimale (voir Tableau 3),
- les propriétés et le dosage des différents constituants (voir Tableau 2 et Tableau 3).

L'approche prescriptive part du principe que la durabilité du béton est directement en lien avec sa composition et sa classe de résistance.

Pendant très longtemps, l'approche normative de la durabilité a consisté en une approche prescriptive. En effet, cette approche a pour avantage de se baser sur des retours d'expériences qui sont conséquents. Elle est aussi facile d'utilisation en industrie. Cependant, cette approche peut ne pas être appropriée dans certains cas, lorsque par exemple :

- la durée de vie est différente de 50 ans,
- la structure a des particularités qui impliquent une probabilité de défaillance plus forte ou plus faible,
- l'environnement est particulièrement agressif ou non couvert par la définition des classes d'exposition,
- les matériaux utilisés sont nouveaux et ne bénéficient pas encore de retours d'expérience.

Pour cette raison, une autre approche, dite performantielle, est en cours de développement.

### 1.3.2 L'approche performantielle

Ainsi, l'approche performantielle consiste à ne pas prendre uniquement en compte la formulation, mais aussi des caractéristiques ou propriétés du matériau qui permettent de prévoir son comportement face à l'action environnementale, pendant sa durée de service.

Les concepts sur lesquels l'approche performantielle se base sont (NF EN 206/CN) :

- les pratiques locales,
- les essais de performance,
- les modèles prédictifs.

Ces concepts ne sont pas opposés, mais complémentaires.

On peut utiliser une approche comparative. Le béton est comparé à un béton de référence. Il doit y avoir équivalence de performance vis-à-vis de la résistance à l'environnement agressif.

Les méthodes performantielles ne sont pas décrites dans la norme, car les auteurs avaient considéré au moment de la rédaction qu'elles n'étaient pas encore assez développées pour apparaître dans une norme. Cependant, certains essais sont

recommandés et en voie de normalisation, comme l'essai de lixiviation à pH constant, qui a pour objet de tester la résistance d'un béton à l'attaque par les acides et les eaux pures. Il est actuellement utilisé dans le projet national PERFUB.

L'approche performantielle fondée sur des essais de vieillissement a aussi des limites. Les paramètres mesurables des phénomènes étudiés ne sont pas forcément intrinsèques au matériau. Ils peuvent dépendre par exemple de la taille des échantillons, de la microfissuration, de leur saturation en eau, etc. (Baroghel-Bouny, 2004)

#### 1.4 Formulation : les additions minérales

Lors de la formulation d'un béton, tout l'enjeu est d'avoir une phase liante dense. Puisque comme nous l'avons vu précédemment, c'est un gage de durabilité. Cette faible porosité doit être conciliée avec les problématiques de maniabilité, à l'état frais, pour la mise en œuvre.

Dans le cas des milieux acides ou d'eaux pures correspondants à la classe d'exposition XA3, le fascicule P18-011 recommande l'utilisation de CEM III, CEM IV, CEM V, ciment sursulfaté, ciments d'aluminates de calcium.

##### 1.4.1 Les ciments courants et les additions minérales

Les ciments courants sont constitués de clinker, auquel on peut ajouter des additions minérales, telles que les laitiers de hauts fourneaux, la fumée de silice, les pouzzolanes naturelles, les cendres volantes, le calcaire, etc.

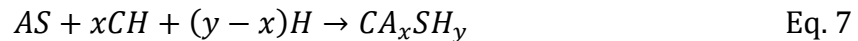
En Europe, les ciments courants sont classés en 5 catégories, en fonction de la quantité et du type d'additions minérales :

- CEM I : ciment Portland (contient au minimum 95% de clinker) ;
- CEM II : ciment Portland composé (minimum de 65% de clinker, le reste est constitué d'additions minérales)
- CEM III : ciment de haut fourneau (entre 5 et 65% de clinker, puis du laitier de haut fourneau)
- CEM IV : ciment pouzzolanique (entre 45 et 90% de clinker, puis des additions minérales)
- CEM V : ciment composé (entre 20 et 65% de clinker, 18 et 50% de laitier de haut fourneau et 18 et 50% de cendres volantes et/ou pouzzolanes).

Les ciments produisant peu de portlandite sont plus résistants aux attaques à l'eau pure (FD P18-011). En effet, la portlandite est l'un des constituants les plus solubles dans le béton, il est donc préférable que le ciment en développe une faible teneur s'il est prévu qu'il soit exposé à des milieux chimiquement agressifs. L'une des solutions est

d'incorporer des additions minérales telles que du laitier, des cendres silico-alumineuses, des pouzzolanes ou de la fumée de silice. Ces additions permettent aussi de réduire le diamètre des pores donc la diffusion ; c'est pourquoi les CEM III, CEM IV et CEM V sont conseillés pour ce type d'environnement agressif (FD P18-011). Ce sont les catégories de ciment qui contiennent le plus d'additions.

Les additions minérales peuvent présenter plusieurs avantages. En plus d'être consommatrice de chaux par réaction pouzzolanique (équation 7) et donc de réduire la teneur en portlandite, elles peuvent améliorer la compacité, et donc diminuer les propriétés de transfert du béton.



Le laitier de haut-fourneau a des propriétés hydrauliques, c'est-à-dire qu'il réagit avec l'eau. L'hydratation des laitiers se fait par réaction hydroxylique, contrairement au ciment. Les ions  $OH^-$  peuvent provenir d'agents d'addition appelés activateurs chimiques. Ces derniers peuvent être de plusieurs types, mais ils ont tous comme point commun d'être des agents basiques. Par conséquent, lorsqu'on mélange du laitier de haut-fourneau au ciment, l'hydratation est plus complexe. L'hydratation du clinker et l'hydratation du laitier doivent être prises en compte, ainsi que leur interaction. C'est grâce à la formation de la portlandite qui réduit le pH que le laitier commencera sa dissolution (à partir d'un pH de 12). Le résultat est la formation d'une couche protectrice pauvre en  $Ca^{2+}$  et très compacte autour des grains, qui réduira voire empêchera les autres réactions par la suite (Olivier, 2016).

#### 1.4.2 Le ciment sursulfaté

Le ciment sursulfaté est composé de laitier de haut-fourneau ( $\geq 80\%$ ), de sulfate de calcium ( $\leq 20\%$ ) et d'un système d'activation. Il y a consommation totale de la portlandite, ce qui fait de ce ciment un matériau résistant vis-à-vis des attaques acides. Cependant, ce ciment n'est pas couramment utilisé à cause de son très long temps de prise (Herisson, 2012).

#### 1.4.3 Le ciment d'aluminate de calcium

Le ciment d'aluminate de calcium, ou encore ciment alumineux fondu, est un liant hydraulique composé d'alumine, de chaux, d'oxydes de fer et de silice.

La faible résistance vis-à-vis des attaques acides du ciment Portland provient de son caractère très basique. Le rapport oxydes acides sur oxydes basiques<sup>2</sup> du ciment Portland est nettement inférieur à 1. Vicat en 1847 a émis l'hypothèse qu'un ciment dont le rapport serait supérieur à 1 aurait une bonne résistance aux attaques chimiques. C'est

---

<sup>2</sup>  $\frac{[SiO_2]+[Al_2O_3]+[Fe_2O_3]}{[CaO]+[MgO]}$

Bied en 1908 qui reprend cette idée et aboutit au ciment alumineux (Baron et Ollivier, 1992). Ce ciment a également une bonne résistance vis-à-vis des attaques d' $H_2S$  (Bertron, 2004; Herisson, 2012).

#### 1.4.4 Les matériaux alcali-activés MAA

En substituant le calcium par des cations de sodium ou potassium, on obtient un matériau alcali-activé. La chimie du ciment Portland et de ces derniers est très différente. Le durcissement du ciment Portland provient de l'hydratation (simple mélange avec de l'eau), tandis que pour les matériaux alcali-activés, il faut ajouter un composant alcalin, sous une forme aqueuse (Davidovits, 2014). Du fait de leurs chimies différentes, les deux types de ciment ont des propriétés différentes, ce qui confère aux MAA une durabilité supérieure, ainsi qu'un plus faible impact environnemental. Cependant, les MAA demandent une procédure de fabrication soignée (Provis 2016, Cherki El Idrissi 2017).

## 2 Caractéristiques de l'eau minéralisée

### 2.1 Grandes familles des eaux minérales françaises

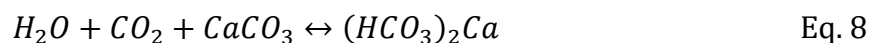
Les eaux minérales circulent au travers de terrains constitués de différentes roches. En fonction de la nature de ces dernières, leur composition chimique évolue. Olive et Gerbolet ont analysé différentes eaux minérales françaises en regard du terrain qu'elles traversent et ont effectué un classement en fonction du contexte géologique (Gerbolet et Olive, 2020). Ainsi, les eaux circulant au travers de roches :

- sédimentaires contenant de l'halite sont des eaux chlorurées sodiques,
- sédimentaires contenant du gypse sont des eaux sulfatées calciques,
- sédimentaires contenant de la calcite sont des eaux bicarbonatées calciques,
- cristallines (basaltiques, granitiques, ...) sont des eaux oligominérales.

Les eaux minérales (et à fortiori potables) peuvent donc représenter un large panel de compositions chimiques, qui font évoluer leurs propriétés.

### 2.2 Equilibre calcocarbonique d'une eau

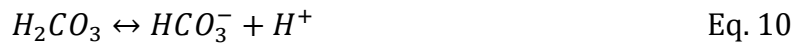
Lorsqu'une eau est à l'équilibre calcocarbonique, il n'y a ni dissolution ni précipitation de carbonate de calcium. L'équation suivante doit donc être à l'équilibre.



Comme nous l'avons vu plus haut, l'équilibre calcocarbonique de l'eau est un facteur important concernant la lixiviation par une eau naturelle.

Pour chaque eau, il existe un pH théorique pour lequel il n'y a ni précipitation ni dissolution du carbonate de calcium. Ce pH est appelé pH de saturation. Si le pH réel de l'eau est inférieur à celui-ci, l'eau sera agressive, tandis qu'à l'inverse, un pH supérieur indique une eau entartrante.

De nombreux chercheurs ont proposé des expressions du pH de saturation, tels que Langelier (Langelier, 1936) puis Larson et Buswell (Larson et Buswell, 1942). Ces derniers l'ont exprimé en partant des équilibres des équations de dissolution/précipitation du carbonate de calcium et de la dissolution et dissociation de l'acide carbonique :



Ils ont également corrigé les constantes d'équilibre en prenant en compte la force ionique de la solution et la température. L'expression du pH de saturation obtenue est la suivante (Larson et Buswell, 1942) :

$$pH_s = \log\left(\frac{K_s}{K_2}\right) - \log[Ca^{2+}] - \log[TAC] + 9,30 + \frac{2,5\sqrt{\mu}}{1 + 5,3\sqrt{\mu} + 5,5\mu} \quad \text{Eq. 12}$$

avec :

- $K_s$  le produit de solubilité de la réaction de dissolution/précipitation du carbonate de calcium :  
 $K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-8,34}$  à 25°C
- $K_2$  le produit de solubilité de la réaction suivante :  
 $K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 10^{-10,33}$  à 25°C
- $[Ca^{2+}]$  la concentration des ions calcium exprimée en part par million (ppm)
- $TAC$  l'alcalinité totale en ppm
- $\mu$  la force ionique de la solution

Une expression simplifiée tirée du SuezHandbook existe également (Suez, n.d.):

$$pH_s = pK - pK_s + 2\varepsilon + 7.7 - \log(TAC) - \log(TCa) \quad \text{Eq. 13}$$

avec  $\varepsilon$  la force ionique, TAC le titre alcalimétrique total, TCa la dureté calcique,  $pK$  la constante de réaction de la réaction suivante (égale à 10,38 à 20 °C) :



et  $pK_s$  de la réaction suivante (égale à 8,28 à 20 °C) :



### 2.2.1 Diagramme de Langelier

Langelier a aussi proposé un graphique (en Figure 9) pour déterminer l'équilibre calcocarbonique d'une eau, qui tient compte de la température et de la salinité. Le

diagramme permet de déterminer trois valeurs intermédiaires pAlc, pCa puis C, qu'il faudra ajouter pour calculer le pH de saturation. pAlc est déterminé à partir de l'alcalinité totale (en mg/l), pCa à partir de la dureté calcique (en mg/l) et C provient de la température (°C).

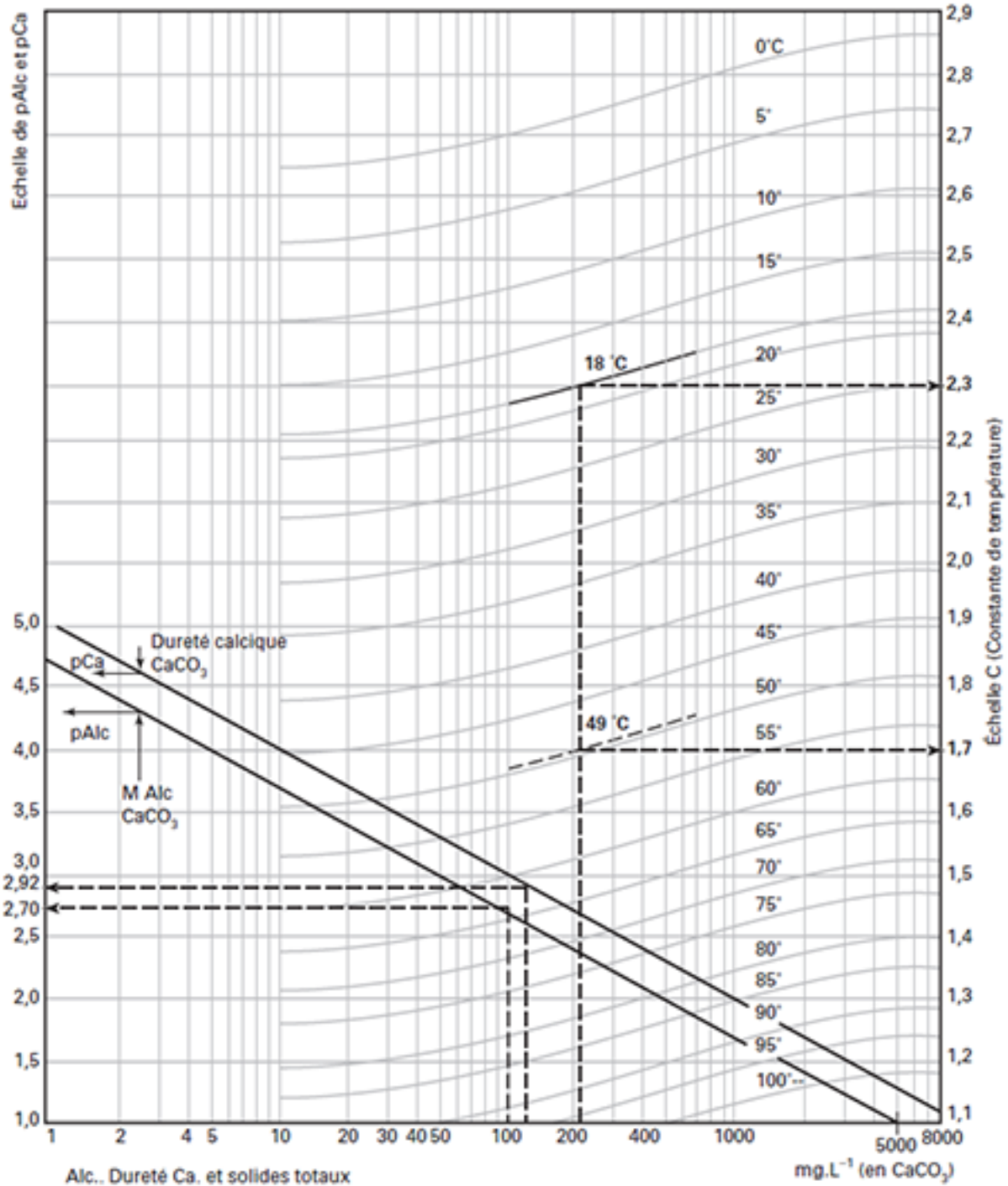


Figure 9. Diagramme de Langelier (Suez, n.d.).

Par exemple, une eau ayant une alcalinité de 100 mg/l (abscisse) aura pAlc égal à 2,70 (ordonnée à gauche). Une dureté calcique de 120 mg/l (abscisse) permet de déterminer



un pCa égal à 2,92 (ordonnée à gauche), et une température de 18°C indique que C est égal à 2,3 (ordonnée à droite). On fait ensuite la somme :

$$pH_s = 2,70 + 2,92 + 2,3 = 7,92 \quad \text{Eq. 16}$$

Si l'eau est au pH de 8, alors l'eau est pratiquement à l'équilibre.

## 2.2.2 Diagramme de Tillmans

De nombreux auteurs ont proposé une description de l'équilibre calcocarbonique par une méthode graphique. Le diagramme de Tillmans (Figure 10), le plus ancien, prend en compte les trois paramètres d'agressivité cités plus hauts : le pH, le  $CO_2$  et le TAC.

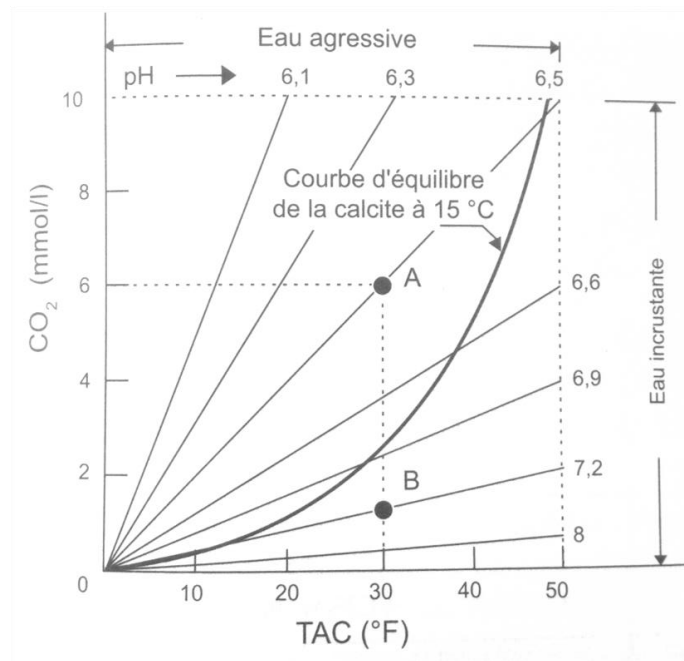


Figure 10. Diagramme de Tillmans (Baron et Ollivier, 1992).

## 2.2.3 Diagramme de Hallopeau et Dubin

Il existe un autre diagramme permettant de déterminer l'équilibre calcocarbonique d'une eau, celui de Hallopeau et Dubin (Figure 11). Le pH de saturation est l'ordonnée du point d'intersection entre la verticale définie par le TAC, et la parallèle à la droite de « saturation  $CaCO_3$  à 15°C », tracée à partir du second diagramme en haut à gauche. Ce dernier prend en compte la température et le rapport alcalinité sur dureté calcique.

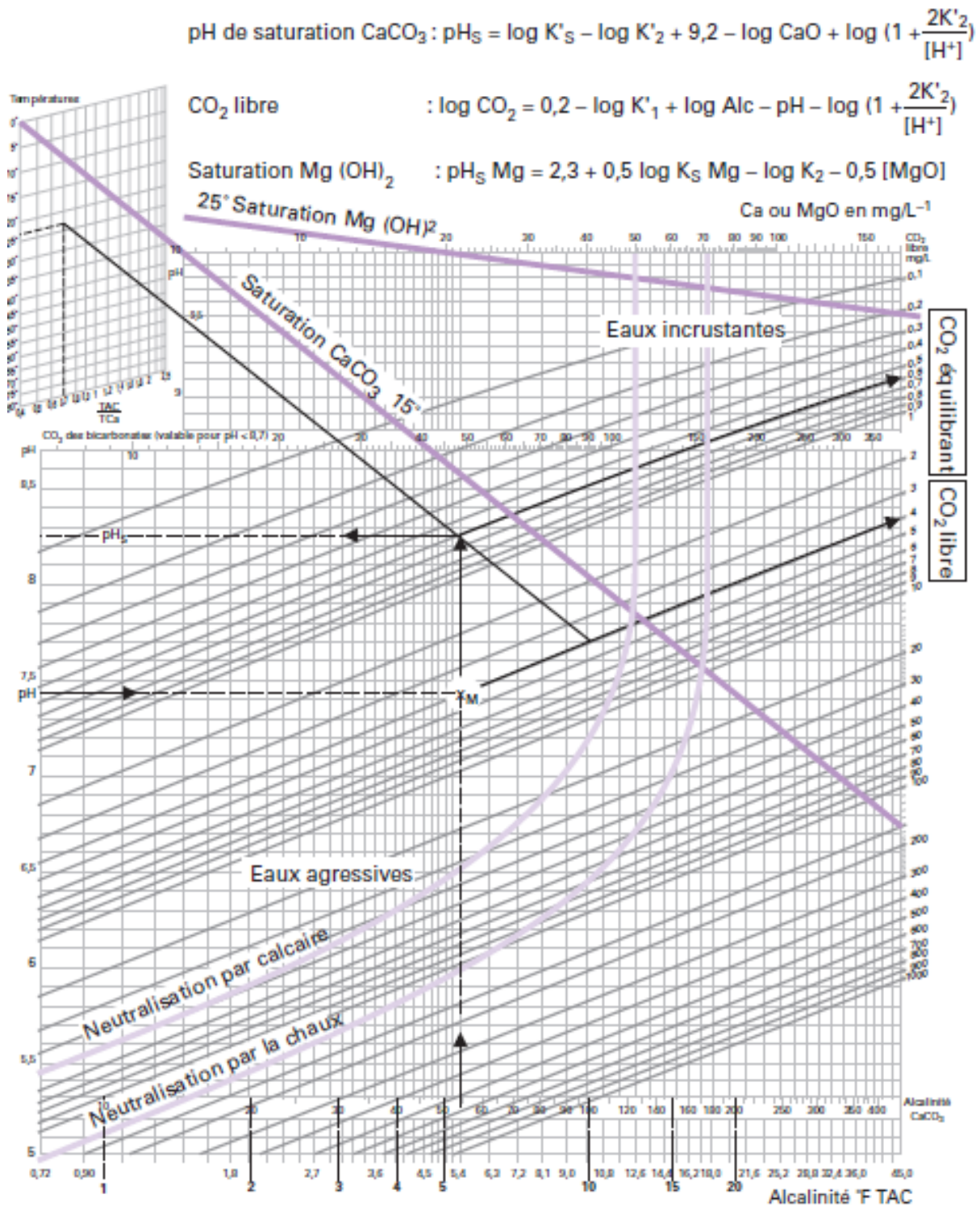


Figure 11. Graphique carbonique de Hallopeau et Dubin (Suez, n.d.).

### 2.2.4 Indice de Larson

Différents indices d'agressivité ont également été définis. L'indice de Larson est défini comme étant le rapport entre les concentrations en sels d'acides forts et en ions hydrogénocarbonates :

$$IL = \frac{[Cl^-] + [SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad \text{Eq. 17}$$

### 2.2.5 Indice de Langelier

L'indice de Langelier ou indice de saturation a aussi pour objectif de caractériser l'agressivité d'une eau. Il se calcule de la façon suivante :

$$LG = pH - pH_s \quad \text{Eq. 18}$$

Un indice de Langelier négatif indique que l'eau est agressive et à l'inverse si l'indice est positif alors l'eau est entartrante. On considère généralement qu'une eau ayant un indice entre -0,2 et 0,2 est à l'équilibre (Figure 12).

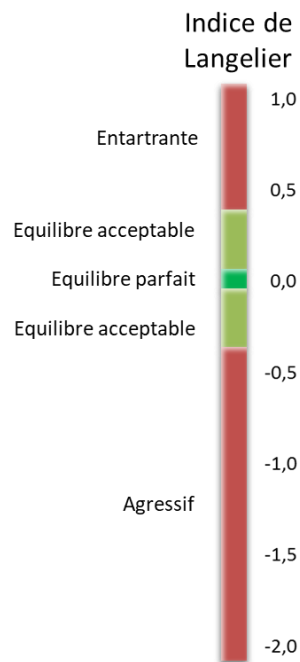


Figure 12. Schéma représentant la signification de la valeur de l'indice de Langelier.

L'indice de Langelier et le pH mesurés le long du processus de potabilisation d'une station de traitement d'eau potable dégradée prématurément sont présentée sur la Figure 13. Le pH, toujours situé au-dessus de 7, confirme la non-agressivité de l'eau au sens de la norme NF EN 206/CN. A priori, l'agressivité de l'eau est similaire tout au long du processus, au regard du pH. Pourtant, l'indice de Langelier passe par des valeurs très inférieures à -0,4, ce qui présage d'une eau très agressive à certains points, et par des

valeurs supérieures à 0,4, ce qui indique que l'eau possède un caractère entartrant en d'autres points. Cet indicateur d'agressivité, fondé sur la notion d'équilibre calcocarbonique, semble apporter une information complémentaire des paramètres classiquement pris en compte pour caractériser l'agressivité d'une eau vis-à-vis de la durabilité d'un béton.

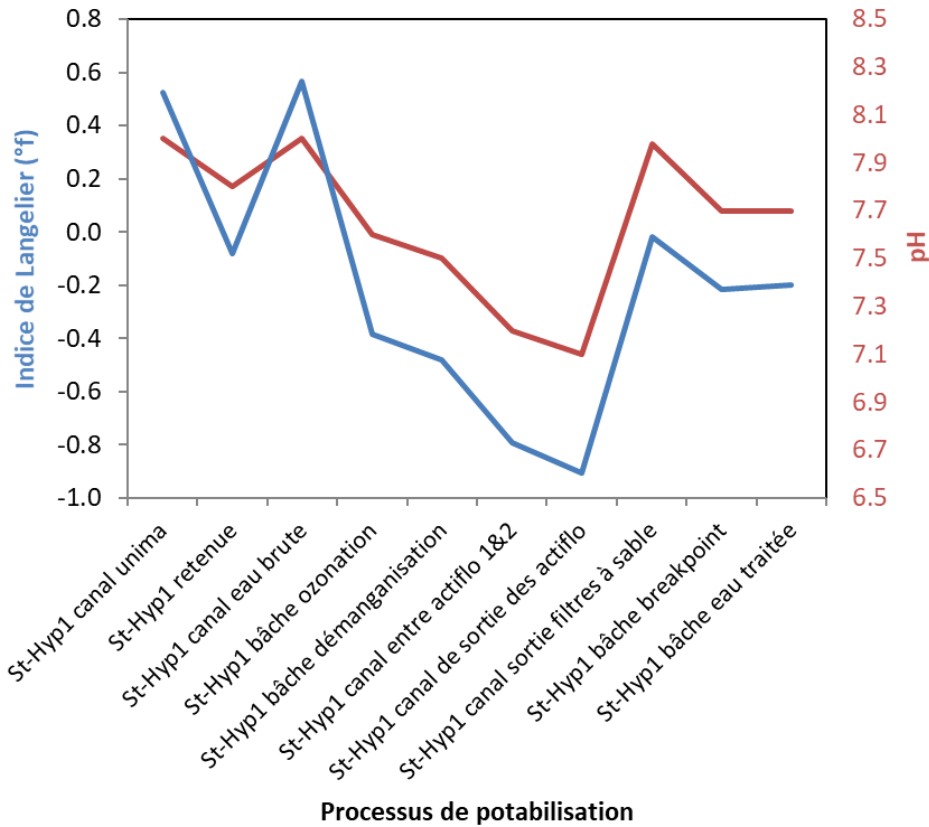


Figure 13. Valeurs mesurées de l'indice de Langelier et du pH le long du processus de potabilisation d'une station de traitement d'eau potable dégradée prématurément.

## 2.2.6 Conclusion

Pour résumer, plusieurs outils de caractérisation de l'équilibre calcocarbonique d'une eau ont été proposés. Ils sont fondés sur des indicateurs (indice de Langelier et indice de Larson), et ont permis l'élaboration de diagrammes (Diagrammes de Tillmans, de Langelier et de Hallopeau et Dubin). Ces travaux mettent en évidence la complexité de la qualification de l'agressivité d'une eau et l'interconnexion des différents paramètres. La norme NF EN 206/CN ainsi que son fascicule de documentation FD P 18-011 ont tenté de définir simplement l'agressivité d'une eau, en donnant des plages de valeurs pour différents paramètres tels que le dioxyde de carbone agressif, l'alcalinité totale, ou encore le pH (voir page 22). Dans la norme, ces paramètres sont considérés indépendamment les uns des autres.

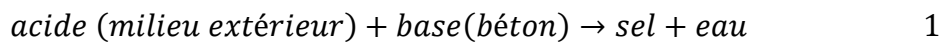
### 3 La lixiviation par les eaux naturelles ou acides

#### 3.1 Stabilité chimique des hydrates et transport réactif dans les bétons : mécanisme général des attaques chimiques

##### 3.1.1 Généralités

La lixiviation est définie dans le Larousse comme étant une « opération qui consiste à faire passer lentement un solvant à travers un matériau en couche épaisse afin d'en extraire un ou plusieurs constituants solubles ». Plus spécifiquement, on emploie le terme de lixiviation pour le béton en évoquant la dissolution de tous les hydrates lors de la percolation d'une eau agressive.

Le béton est un système fortement basique. Son milieu d'équilibre est une solution très alcaline de pH environ égal à 13. Par conséquent, le pH de l'environnement est généralement bien inférieur. Ainsi, le béton est en déséquilibre avec le milieu extérieur, et réagit selon la formule générale suivante (Baron et Ollivier, 1992) :



Plusieurs scénarios sont par exemple possibles, qui dépendent des caractéristiques du sel formé, qui peut être :

- soluble, ce qui entrainera une augmentation de la porosité.
- dépourvu de propriétés liantes, ce qui aura des conséquences sur les propriétés mécaniques par exemple.
- d'un caractère moins basique que le composé hydraté dissout. Le risque est par exemple de dépassiver les armatures dans le cas d'un béton armé.
- d'un volume supérieur au composé hydraté dissout, avec des pressions de cristallisation.

De façon générale, les conséquences des attaques chimiques du béton peuvent être :

- Une augmentation de la porosité du béton, et donc une augmentation de sa perméabilité et de sa diffusivité (Mainguy et al., 2000). Cette évolution de porosité peut aussi avoir des impacts sur les propriétés mécaniques du béton et réduire sa résistance et son module d'Young.
- Un gonflement ou de la fissuration, en fonction des composés néoformés (de leur nature et des conditions de précipitation). C'est par exemple le cas lors de l'attaque sulfatique externe avec la formation d'ettringite ou de gypse (Massaad, 2016).

Au fur et à mesure que les ions agressifs pénètrent dans le béton, l'équilibre chimique est modifié, ce qui entraîne des dissolutions et/ou précipitations. Les possibilités de précipitations et de dissolution sont nombreuses. Elles peuvent provenir de

l'hydratation du béton, ou bien avoir lieu pour rétablir l'équilibre avec le milieu extérieur. De façon générale, c'est le produit le moins soluble qui aura tendance à se former en premier, et à l'inverse le produit le plus soluble se transformera en dernier (Baron et Ollivier, 1992).

Certains chercheurs ont modélisé des diagrammes d'équilibre des hydrates des ciments à partir des constantes thermodynamiques (Barret, Bertrandie, et Beau 1983, Reardon 1990). Une modélisation de Reardon est disponible à la Figure 14.

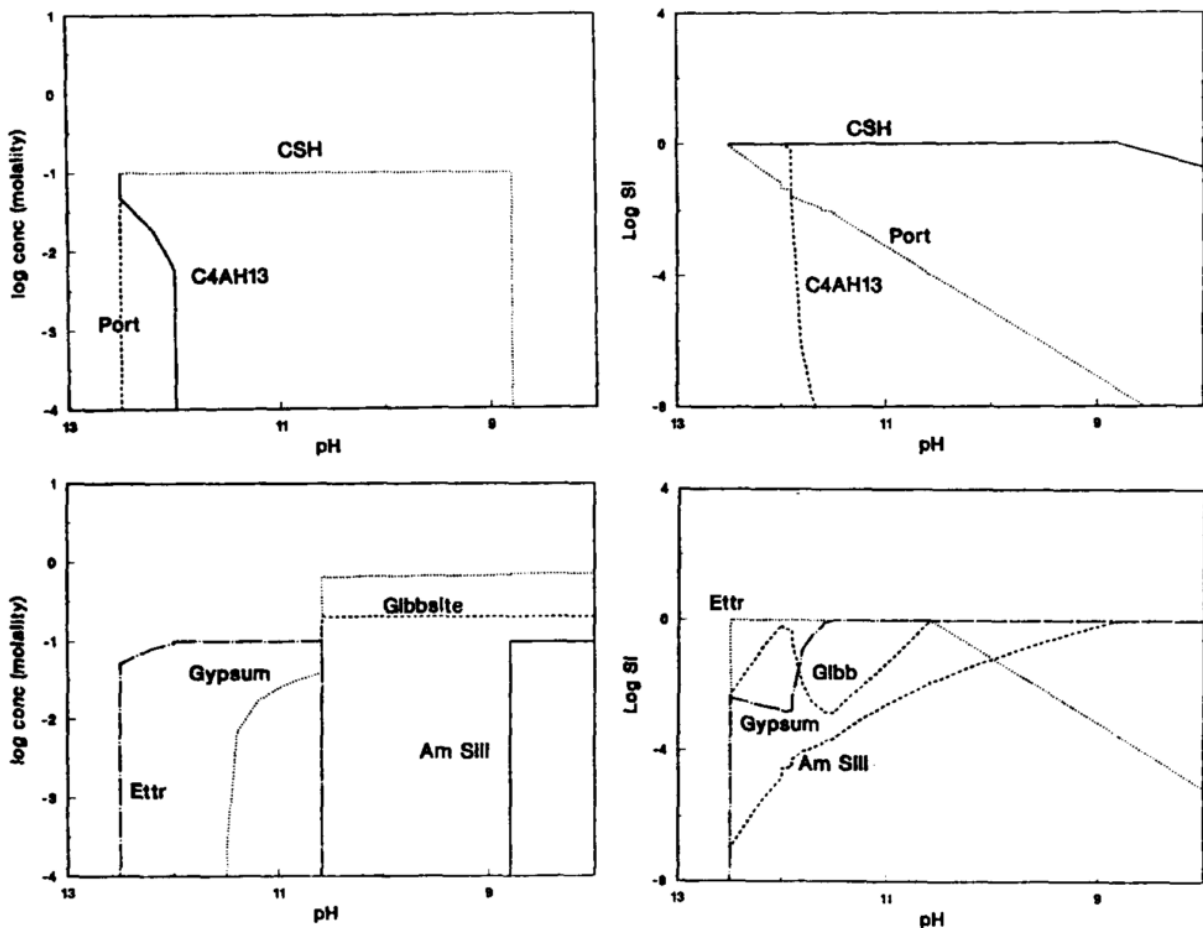


Figure 14. Concentrations et indices de saturation des phases minérales présentes initialement dans le système (deux graphiques en haut) et des phases minérales étant apparues après l'ajout d'acide sulfurique (deux graphiques en bas). Les concentrations sont tracées dans les graphiques à gauche tandis que les indices de saturation sont à droite (Reardon, 1990).

### 3.1.2 Stabilité thermodynamique et cinétique

Pour qu'une réaction se réalise, il faut que la variation d'enthalpie libre associée soit négative. Si un hydrate rentre en contact avec une solution dans laquelle il n'est pas en équilibre, il y aura dissolution ou précipitation d'autres phases. Les phénomènes sont les mêmes que pendant l'hydratation. Tout dépend de l'équilibre de solubilité des composés : si la solution est sur-saturée, il y aura précipitation de l'espèce correspondante, tandis qu'il y aura dissolution si la solution en est sous-saturée.

Dans la plupart des cas, le réactif agresseur est présent en grande quantité, il est souvent en excès vis-à-vis du béton. La réaction est alors simplement limitée par les facteurs de transport, comme le temps de contact, la mobilité, le coefficient de diffusion, etc. Ainsi, la stabilité des hydrates va dépendre du milieu dans lequel est placé le béton (Damidot et Le Bescop, 2008).

De plus, si on considère seulement les constantes thermodynamiques, il faut considérer que le solide est finement broyé, c'est-à-dire que la matière est immédiatement disponible pour réagir avec le milieu extérieur, ce qui n'est pas le cas en réalité. La microstructure gouverne les échanges de matières, qui dépendent de plusieurs paramètres :

- la porosité,
- la connectivité des pores,
- la distribution des pores.

Les cinétiques de dissolution et précipitation sont beaucoup plus rapides que les vitesses de transport d'espèces en solution dans le béton. Ainsi, on peut faire l'approximation de l'équilibre local.

### 3.1.3 Les mécanismes de défense du béton

Lorsqu'il est exposé à des conditions favorables, le béton possède une capacité naturelle à cicatriser. Ce phénomène est appelé cicatrisation « autogène » ou autocicatrisation. Elle peut provenir de la poursuite de l'hydratation des particules anhydres présentes à proximité de la fissure. En effet des particules anhydres sont toujours présentes même à un âge avancé. Ces grains peuvent alors être hydratés lorsque de l'eau pénètre dans la fissure (Hilloulin, 2015). La fissure peut alors être en partie comblée. Ce phénomène a été vérifié expérimentalement par (Granger, 2006).

L'autre possibilité est la précipitation de carbonate de calcium due à la réaction entre le calcium provenant de la matrice cimentaire et le dioxyde de carbone dissout dans l'eau pénétrant dans la fissure (Hilloulin, 2015). En effet, le pH du béton va diminuer petit à petit, au contact de l'environnement agressif. Il sera plus faible en surface. Lorsque le pH atteindra 9, le système parviendra dans le domaine de stabilité du carbonate de calcium, des hydroxydes de fer et d'aluminium et de la silice. Une couche continue va apparaître en surface, c'est ce qu'on appelle couramment la « peau du béton » (Baron et Ollivier, 1992).

## 3.2 Cas de la lixiviation par une eau naturelle : mécanismes

Dans la pratique, lorsque le béton est compact, la lixiviation par une eau naturelle se réduit souvent à une érosion superficielle millimétrique. Cependant, ce n'est pas

toujours le cas, comme l'indique une photo de l'intérieur d'un ouvrage d'une station de traitement d'eau potable, après seulement trois années d'exposition (Figure 15).



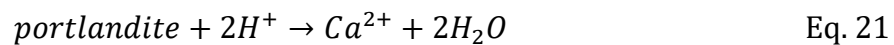
Figure 15. Photo de l'intérieur d'un ouvrage d'une station de traitement d'eau potable après 3 années de mise en service.

La portlandite, dans l'eau à 25°C, a une solubilité égale à 1,15g/l. La réaction de dissolution étant totale (équation 19), on ne retrouve pas de portlandite dans la solution environnante après lixiviation par l'eau. Le produit de solubilité de la portlandite est donné dans l'équation 20.



$$[Ca^{2+}]^2[OH^-]^2 = 5,3 * 10^{-6} \quad \text{Eq. 20}$$

La formule de la dissolution de la portlandite peut également s'écrire selon l'équation 21. Des propriétés thermodynamiques sont disponibles pour cette équation dans la littérature (Soive et al. 2016).



$$\log(K) = 22,812 \quad \text{Eq. 22}$$

Cette formule nous montre qu'une solution peut être saturée en chaux pour des teneurs en calcium très différentes, car cela dépend également de la concentration en ions hydroxydes. Ainsi, en milieu alcalin, la concentration en ions  $OH^-$  sera plus élevée, et entrainera la précipitation de la portlandite  $Ca(OH)_2$ . C'est justement le cas de la solution interstitielle des bétons. L'équilibre dépend donc aussi des autres espèces ioniques présentes.

La dissolution peut être accompagnée d'une hydrolyse (réaction qui se produit lors de la dissolution dans l'eau d'un sel d'acide fort et de base faible, ou d'un sel de base forte et d'acide faible). C'est ce qui se passe avec les  $C-S-H$  en présence d'eau, qui se décomposent en  $Ca(OH)_2$  (base forte) et en  $H_4SiO_4$ . La base forte est totalement



dissociée en  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$ , et l'acide silicique est faiblement dissocié en  $H_2SiO_4^{2-}$  et  $H^+$ . Etant donné que la concentration en  $H^+$  est alors inférieure à celles des ions  $OH^-$ , le pH de la solution devient basique (Escadeillas et Hornain, 2008).

### 3.2.1 Cas d'une eau pure

Dans le cas d'une eau pure, c'est-à-dire très faiblement minéralisée, le processus d'attaque commence par une dissolution de la portlandite. Par la suite, les monosulfoaluminates, l'ettringite et les C-S-H se décalcifient (Guillon, 2004). Une représentation schématique du phénomène de lixiviation est disponible Figure 16.

Les silicates et aluminates étant moins solubles que la portlandite, ils sont dissous plus tardivement, quand une partie de la chaux a déjà été lixiviée. La composition de la solution interstitielle n'est plus déterminée par l'équilibre avec la portlandite mais avec les autres hydrates. Les ions  $Na^+$  et  $K^+$  sont aussi lessivés par les eaux, car ils sont très mobiles (Baron et Ollivier, 1992). C'est la dissolution de la portlandite qui est essentiellement responsable de l'augmentation de la porosité et la diminution de la résistance (Carde et François, 1997).

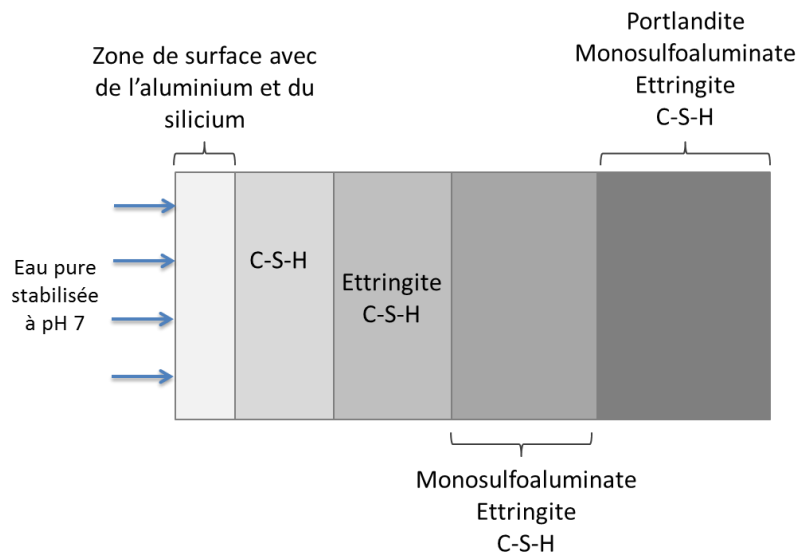


Figure 16. Représentation schématique de la dégradation d'une pâte de ciment soumise à la lixiviation par une eau pure stabilisée à pH 7 (Peycelon et al., 2001).

Le front de dégradation se propage vers le cœur du matériau en fonction de la racine carrée du temps, comme on peut l'observer Figure 17 (Badouix et al. 1998, Guillon 2004, Haga et al. 2005).

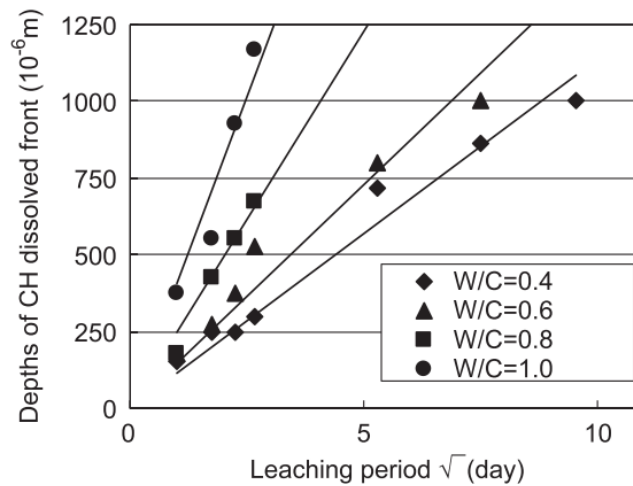


Figure 17. Profondeur de front de dissolution de la portlandite en fonction de la racine carrée du temps (Haga et al., 2005).

### 3.2.2 Cas d'une eau chargée en dioxyde de carbone agressif

Le dioxyde de carbone peut être considéré différemment en fonction de sa quantité et de sa forme (libre ou lié) (Figure 18).

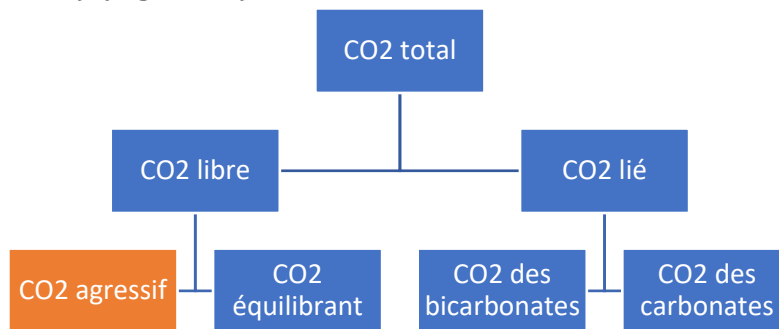
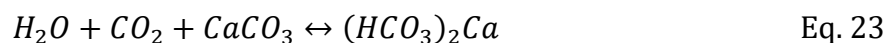


Figure 18. Schéma de classification des différentes formes de dioxyde de carbone (Nonat, 2008).

Le dioxyde de carbone équilibrant est la quantité nécessaire pour maintenir les bicarbonates en solution (Baron et Ollivier, 1992) :

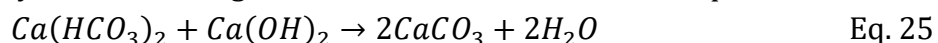


L'éventuel surplus de  $CO_2$  correspond au dioxyde de carbone agressif (Escadeillas et Hornain, 2008).

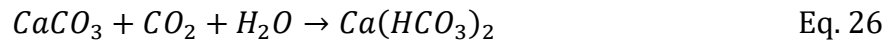
L'eau qui percole dans le béton se charge progressivement en bicarbonate grâce à la dissolution de la portlandite, selon l'équation :



Par la suite, la solution de bicarbonate rentre en contact avec les autres cristaux de portlandite, ce qui entraîne la précipitation de carbonate de calcium (très peu soluble) (équation 25). Il y a alors une augmentation momentanée de la compacité du béton.



Puis il y a à nouveau précipitation de bicarbonates, selon l'équation ci-après. Le cycle se répète jusqu'à épuisement de la portlandite.



Des recherches ont porté sur des échantillons de pâte de ciment soumis à ce type de solution et ont analysé les différentes zones de dégradations (Peycelon et al., 2001). La Figure 19 illustre la dégradation. La zone extérieure (donc la première en contact avec l'eau agressive) est principalement constituée de calcite ( $CaCO_3$ ) et de  $C-S-H$ . La porosité est réduite. La zone voisine, plus à l'intérieur de l'éprouvette présente, à l'inverse, une porosité accrue. Les minéraux principalement retrouvés sont l'ettringite et le  $C-S-H$ . Ensuite, il y a une zone intermédiaire, constituée d'ettringite et de portlandite, puis on arrive à la zone saine.

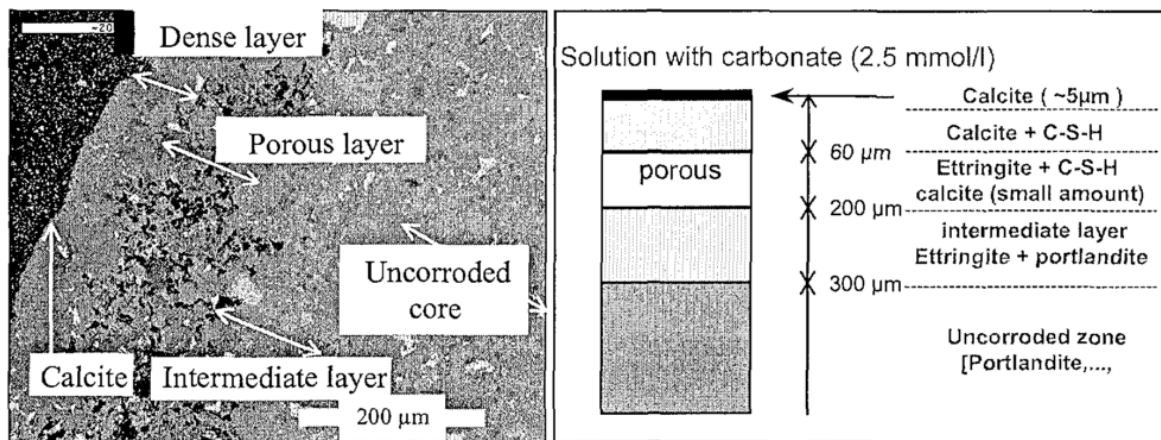


Figure 19. Image microscopique d'un échantillon de pâte de ciment Portland lixivié pendant 7 mois dans une solution de  $NaHCO_3$  et description de la minéralogie pour chaque zone observée (Badouix, 2000).

### 3.2.3 Cas d'une eau minéralisée

Kamali et Guillon ont étudié le cas d'une eau minéralisée, dont la composition est donnée dans le Tableau 4 (Guillon 2004, Kamali et al., 2008).

Tableau 4. Composition de l'eau minéralisée utilisée lors des travaux de modélisation (mg/l) (Guillon, 2004).

Ca	Si	Mg	Na	K	Cl	SO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub>	pH
11,5	31,7	8,0	11,6	6,2	13,5	8,1	71	9,2

La Figure 20 montre l'évolution numérique au cours du temps des proportions volumiques des principaux hydrates, pour un ciment CEM I dont le rapport eau sur ciment est égal à 0,4. Le processus de dégradation débute par la dissolution des hydrates AFm pour former des AFt, grâce à l'apport par l'eau extérieure de sulfates, et d'ions

calcium provenant de la dissolution de la portlandite. La décalcification, des  $C - S - H$  notamment, se met en place lorsque la portlandite a totalement disparu. Simultanément à ces phénomènes, il y a formation de brucite (hydroxyde de magnésium) et de carbonate de calcium, à partir des ions magnésium et carbonate provenant de l'eau minéralisée. Lorsque leur proportion volumique atteint 3%, les quantités des différentes espèces n'évoluent plus, le processus de dégradation semble arrêté. Il semblerait que ces espèces provoquent l'imperméabilisation de la surface d'échange avec l'extérieur (Guillon, 2004).

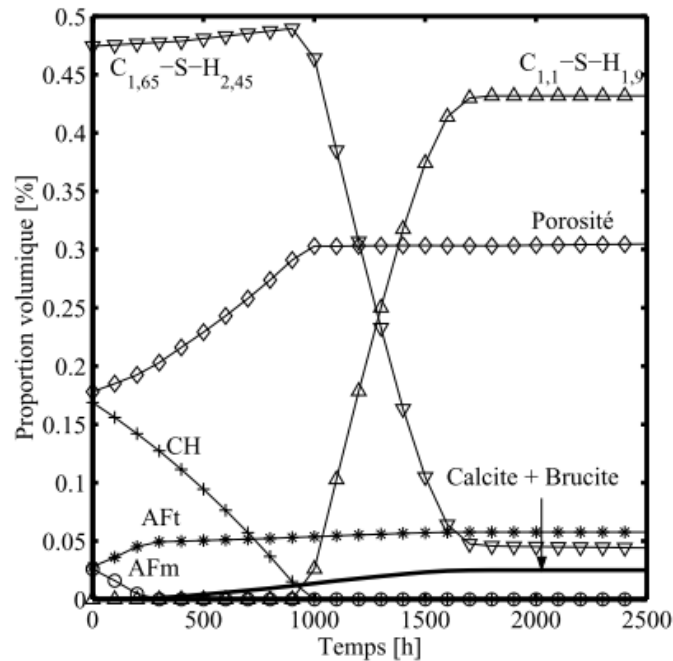


Figure 20. Evolutions des proportions volumiques des principaux hydrates, dans la première cellule, dans le cas d'une eau minéralisée et pour un ciment CEM I à  $E/C = 0,40$  (Guillon, 2004).

### 3.3 Paramètres de la durabilité chimique

#### 3.3.1 Le matériau

Les propriétés de transfert du béton, et en particulier la diffusivité et la perméabilité sont des paramètres de durabilité déterminants, comme détaillé au paragraphe 1.2. La cure est aussi importante, puisqu'elle modifie la quantité et la nature des hydrates (Baron et Ollivier, 1992). La composition du ciment permet d'agir sur la microstructure et la nature des phases formées (page 26).

Enfin, les contraintes mécaniques auquel est soumis le matériau ont également une influence sur la durabilité du matériau vis-à-vis des attaques chimiques. En effet, elles peuvent notamment engendrer des fissures. Ces dernières sont à différencier des fissures créées par l'attaque chimique directement. Là encore ces fissures sont

susceptibles d'aggraver l'attaque en facilitant la propagation des agents agressifs dans le béton.

Dans la norme NF EN 206/CN et son fascicule de documentation FD P 18-011, ces paramètres de durabilité sont retrouvés sous la forme de prescriptions concernant les proportions de constituants à mettre en œuvre, de rapports eau/ciment maximaux et de résistances en compression minimales à respecter (voir page 24). Des recommandations de ciment à utiliser sont aussi données (voir page 23).

### 3.3.2 L'environnement

Plusieurs paramètres de l'environnement sont à prendre en compte, comme l'humidité relative (qui peut favoriser ou non les réactions) ou la température qui est généralement un facteur d'accélération des réactions. La solubilité des éléments dépend également de ce paramètre. Par exemple, la solubilité de la portlandite diminue quand la température augmente (Tableau 5).

Tableau 5. Solubilité de la portlandite en fonction de la température (Escadeillas et Hornain, 2008).

Température (°C)	0	15	20	30	40	50	60
Solubilité (g/l)	1,31	1,29	1,23	1,13	1,04	0,96	0,86

L'attaque dépend aussi des conditions d'exposition, telles que la façon dont le béton est immergé (immersion totale, alternance d'humidité et de séchage, etc.). La mobilité du milieu agressif est un facteur d'accélération de la dégradation, en accélérant les échanges chimiques (Matteo et al., 2018). Elle peut aussi entraîner un effet mécanique du type érosion.

Enfin, la nature de l'agent agressif est également importante. C'est la composition chimique de la solution aggressive qui détermine la classe d'exposition dans le fascicule FD P 18-011. Sa dureté, définie par le *titre alcalimétrique complet (TAC)* (équation 27) est un des paramètres d'influence.

$$TAC = [OH^-] + [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \quad \text{Eq. 27}$$

Le TAC est généralement exprimé en °f (degré d'hydrométrie français). Une unité correspond à 4 mg de calcium par litre d'eau.

Ce paramètre est pris en compte dans le fascicule de documentation FD P18-011 (voir page 22).

D'autres paramètres ont une influence sur la lixiviation du béton :

- la teneur en dioxyde de carbone agressif de la solution environnante ;
- le pH de la solution aggressive.

Ils sont détaillés dans ce qui suit.

### a) Stabilité des hydrates en fonction du pH

Au cours de l'hydratation, la solution capillaire est rapidement sursaturée par rapport à chacun des hydrates présents dans le ciment, et le pH est supérieur à 13 après quelques heures. Le Tableau 6 indique la composition typique de la solution capillaire pour une pâte de ciment âgée d'un mois.

Tableau 6. Composition typique de la solution capillaire pour un ciment âgé d'un mois (Baron et Ollivier, 1992).

Espèce		Concentration molaire (mmol/l)
Calcium total		1,48
dont :	$Ca^{2+}$	0,48
	$Ca(OH)^-$	1,00
Sulfate total		0,59
dont :	$SO_4^{2-}$	0,35
	$KSO_4^{2-}$	0,23
	$CaSO_4$	0,0011
Alcalins totaux		300,00
Aluminate total		1,51
Silicate total		0,10
pH		13,30

Les hydrates dont la dissociation libère des ions  $OH^-$  ont une solubilité dépendant du pH. C'est le cas de la dissolution de la portlandite. Cependant le pH n'est pas le seul paramètre d'influence. L'effet des autres ions aussi est à prendre en compte pour prévoir la stabilité des hydrates. Par exemple, dans le cas du béton immergé dans l'eau, « le composé calcique le plus soluble impose la teneur en calcium de la solution, l'aluminate le plus soluble impose la teneur en  $AlO_2^-$ , etc. » (Baron et Ollivier, 1992).

### b) Equilibre calcocarbonique de l'eau

L'équilibre calcocarbonique de l'eau est un facteur important concernant la lixiviation par une eau naturelle. En effet, cet indice prend en compte deux paramètres qui rentrent directement en jeu dans les réactions chimiques principales de la lixiviation du béton (équations 2 et 8) : la concentration en ions calcium et la concentration en ions carbonates de la solution lixiviante. Le couplage des deux est important. A priori, les conséquences de la présence de ces deux ions peut se résumer comme suit dans le Tableau 7 et sera discuté dans les prochains chapitres.

Tableau 7. Résumé de l'influence des ions calcium et carbonates dans la lixiviation des matériaux cimentaires par une eau minéralisée.

	Grande concentration en ions carbonates	Très faible concentration en ions carbonates
Grande concentration en ions calcium	Formation de carbonate de calcium en grande quantité à la surface du matériau cimentaire jouant le rôle de barrière protectrice – peu de lixiviation	Peu de lixiviation par faible gradient de concentration en ions calcium entre la solution lixiviante et la solution porale.
Très faible concentration en ions calcium	Lixiviation de la portlandite puis formation de carbonate de calcium en surface jouant le rôle de barrière protectrice et venant réduire la diffusivité des ions agressifs dans la matrice cimentaire et des ions lixiviés vers la solution lixiviante – arrêt de la lixiviation à long terme	Lixiviation importante du matériau cimentaire. Pas de couche de carbonate de calcium formée à la surface.

L'impact de la couche de carbonate de calcium formée à la surface lors de la lixiviation d'un matériau cimentaire par une eau minéralisée, sur la cinétique de lixiviation notamment, est complexe et ambigu. La pensée usuelle consiste à considérer que la couche de carbonate de calcium ferme la porosité à l'interface entre le matériau cimentaire et l'environnement extérieur, et donc protège la pâte de ciment (Faucon et al., 1996) (Pavlík, 1994) (Adenot et Buil, 1992). Cependant, d'autres recherches montrent que cette barrière déplace le front de diffusion vers le cœur de l'éprouvette (Faucon et al., 1998). De plus, la formation de carbonate de calcium pourrait augmenter le gradient de concentration en ions calcium et donc accélérer la dégradation de la structure. Par ailleurs, les frontières exactes du domaine d'obstruction de la porosité ne sont pas encore bien définies (Matteo et al., 2018). Ainsi, certaines recherches amènent à penser qu'au long terme la formation de carbonate de calcium à l'interface avec l'eau lixiviante pourrait réduire voire arrêter la décalcification alors que d'autres montrent que la décalcification continuera aussi longtemps qu'un gradient de concentration sera maintenu entre la solution porale et la solution extérieure, via un renouvellement de cette dernière par exemple (Matteo et al., 2018). La différence pourrait tenir dans la faculté de la couche de carbonate de calcium à obstruer la porosité. Des chercheurs suggèrent que cet aspect dépend du flux de la solution lixiviante (Hilloulin, 2015; Matteo et al., 2018).

### c) Capacité tampon des eaux naturelles

La capacité tampon des eaux naturelles a pour origine la réaction entre les ions carbonates initialement présents dans l'eau et les ions calcium lixiviés du béton, qui entraîne la précipitation de carbonate de calcium à la surface du béton ou dans les pores proches de la surface. Ce phénomène entraîne une densification de la structure du béton, ce qui réduit la quantité d'éléments lixiviés. De plus, la plupart des hydrates du béton voient leur solubilité augmenter lorsque le pH diminue. Ainsi, la capacité tampon de l'eau réduit également la lixiviation via cet aspect. La capacité tampon des hydrocarbonates est entre 10,35 et 6,35 (Hartwich et Vollpracht, 2017). Par ailleurs, l'interconnexion des ions est importante et rend la compréhension de l'agressivité de l'eau vis-à-vis des matériaux cimentaires complexe. Par exemple, Faucon a montré que la présence d'aluminium et de fer influence la solubilité de la couche protectrice de carbonate de calcium qui se forme à la surface du béton (Faucon, 1997).

## 4 Etudes expérimentales de la durabilité des bétons au contact d'eaux environnementales

### 4.1 Essais de lixiviation par des eaux environnantes

Les essais de durabilité dans une eau agressive ont en commun l'immersion d'éprouvettes de matériaux cimentaires dans une eau agressive. Au niveau des ordres de grandeur, un béton de rapport eau sur ciment égal à 0,4 devrait subir une lixiviation d'une durée de 300 ans pour être dégradé sur une profondeur de 4cm (Adenot, 1992). Il est donc indispensable d'accélérer les essais en laboratoire, notamment si la conception d'un essai performantiel est visée. Pour accélérer la détérioration, on peut jouer sur la nature du ciment, en augmentant le rapport eau sur ciment par exemple (voir Figure 17). On peut également rendre le milieu environnant plus agressif.

#### 4.1.1 Le séchage préalable de l'échantillon

L'une des techniques d'accélération consiste à sécher préalablement l'éprouvette avant de la saturer, de façon à accélérer la pénétration des agents agressifs dans l'échantillon. Cette stratégie a notamment été mise en place par Messad (2009), pour l'étude de l'attaque sulfatique externe. Il a travaillé avec des échantillons séchés préalablement à l'étuve puis saturés sous vides (Messad, 2009). Leemann et Loser (2012), qui étudient aussi l'attaque sulfatique externe, ont proposé un protocole expérimental dans lequel les échantillons sont préalablement séchés à 50°C pendant 120 heures, puis immergés dans la solution agressive pendant 48 heures. Ces étapes sont répétées quatre fois puis les échantillons ont été placés pendant huit semaines dans la solution agressive. Des



résultats ont pu être obtenus en 12 semaines. Cependant cette technique est peu référencée dans la littérature.

#### 4.1.2 L'application d'un champ électrique

L'application d'un champ électrique vient du constat suivant : les réactions sont très lentes, à cause de la lente diffusivité des ions dans les pores du ciment. En accélérant la diffusion des ions, il y aurait une accélération du processus de détérioration par l'eau déminéralisée (Saito et al., 1992). Toutefois certaines études ont montré que cette technique d'accélération modifie la physico-chimie de la dégradation (Faucon, 1997).

#### 4.1.3 L'augmentation de la température

De façon générale, une augmentation de la température augmentera la diffusivité des ions et la solubilité des composants. Cependant, ce n'est pas toujours le cas : l'augmentation de la température diminue la solubilité de la portlandite. Des essais ont été réalisés sur un ciment Portland. Ils montrent malgré tout une augmentation de la profondeur dégradée lorsque la température est plus élevée (Figure 21) (Kamali et al., 2003).

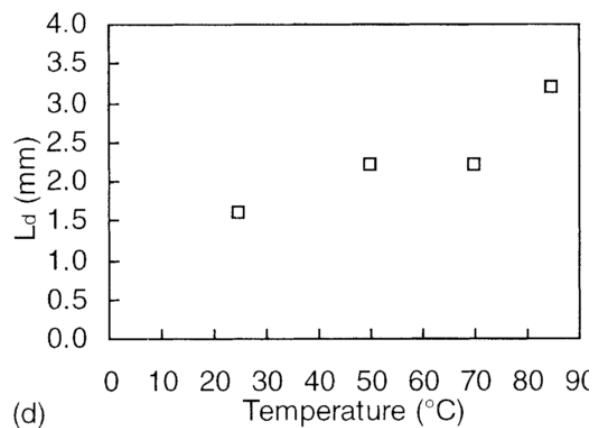


Figure 21. Profondeur de dégradation  $L_d$  en fonction de la température (Kamali et al. 2003).

#### 4.1.4 L'utilisation d'une solution de nitrate d'ammonium

Les ions  $NH_4^+$  et  $NO_3^-$  issus de la dissolution du nitrate d'ammonium pénètrent dans le béton par diffusion. Ils réagissent alors avec les ions  $OH^-$  et  $Ca^{2+}$  issus de la dissolution de la portlandite. L'équilibre chimique est ainsi modifié et la dissolution de la portlandite accélérée (Jebli et al., 2015). Néanmoins cette méthode présente un défaut de sensibilité (Rozière, 2007) et ne permet pas d'étudier l'impact de la minéralité des eaux.

#### 4.1.5 L'utilisation d'une eau pure ou acide

L'accélération provient du déplacement de l'équilibre chimique. Le milieu extérieur contient peu de calcium et d'ions hydroxydes, ce qui déclenche la dissolution de la portlandite (Planel, 2002) (Rozière, 2007). De manière à maintenir un gradient de concentration en ions hydroxydes pendant l'attaque, malgré la dissolution des minéraux cimentaires, une régulation de pH peut être utilisée.

#### 4.1.6 Le brossage des échantillons

La dégradation d'un matériau cimentaire par une eau agressive détériore d'abord la surface de l'éprouvette. Des minéraux sont dissous ou précipités de sorte que les gradients de concentration en ions entre la solution porale et la solution agressive sont moins élevés localement. En brossant la couche en surface, les gradients de concentration sont maintenus élevés et la dégradation est accélérée (De Belie et al., 1996). Cette technique a le désavantage de modifier certains des mécanismes physico-chimiques de la dégradation.

#### 4.1.7 Le renouvellement de la solution agressive

Le renouvellement de la solution agressive permet que le milieu extérieur ne parvienne jamais à l'équilibre avec l'éprouvette immergée. Il est possible de faire un renouvellement périodique ou bien de mettre en place un renouvellement continu à l'aide d'un montage particulier. Plusieurs techniques ont été utilisées. Kamali a utilisé une pompe permettant de créer un flux d'un litre par jour (Figure 22) (Kamali et al., 2008). L'essai Leachcrete (Figure 23) couple deux techniques d'accélération : l'utilisation d'une eau déminéralisée et le renouvellement continu de la solution agressive. Le chauffe-ballon permet une évaporation de l'eau, qui est alors déionisée. Celle-ci est refroidie pour arriver dans la cellule dans laquelle l'éprouvette de béton est immergée. Là, elle se charge en ions provenant de la lixiviation du béton, puis retourne dans le chauffe-ballon et le processus continue (Schmitt, n.d.). Le renouvellement de la solution peut également être fait en circuit fermé avec un passage de la solution au travers d'une colonne échangeur d'ions (Revertegat et al., 1992).

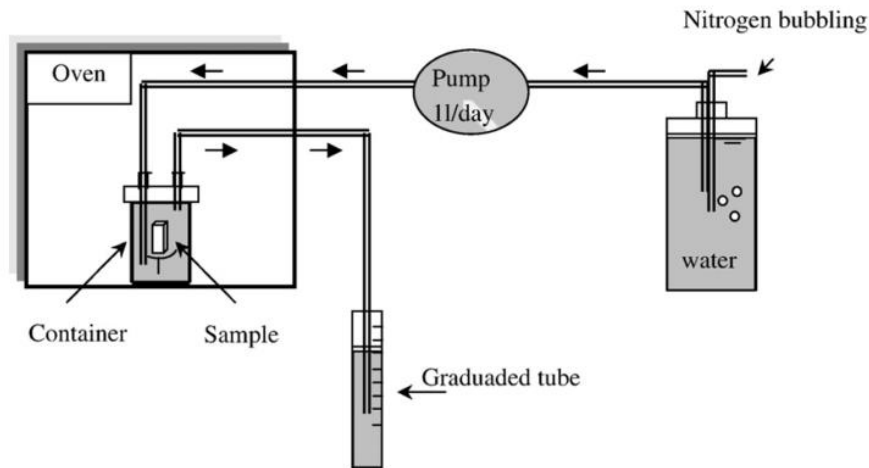


Figure 22. Schéma décrivant l'essai de lixiviation utilisant une eau continuellement renouvelée (Kamali et al. 2008).

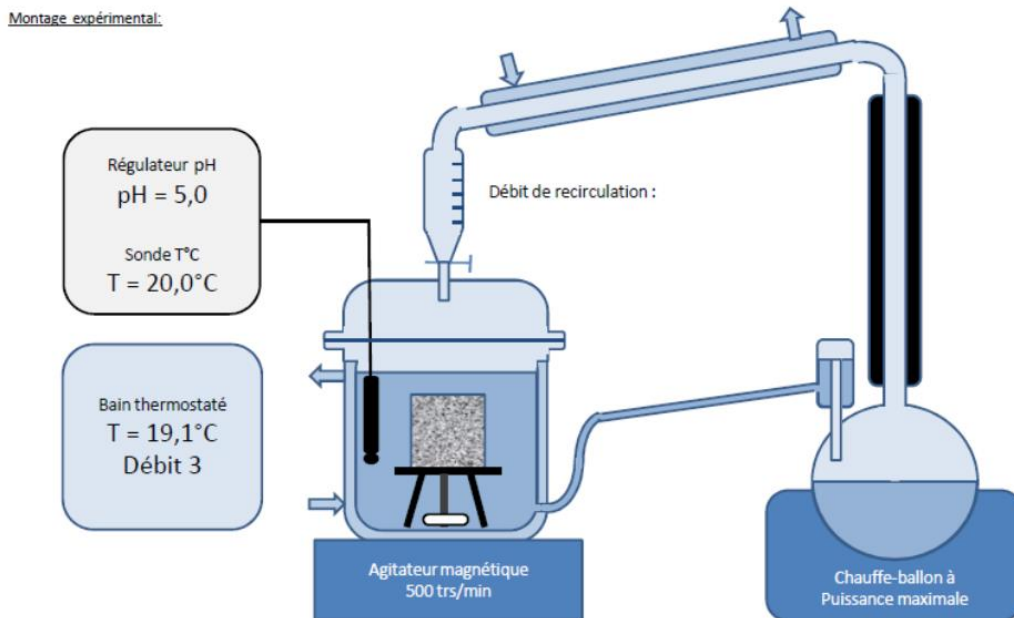


Figure 23. Schéma du montage de l'essai de lixiviation dynamique nommé Leachcrete.

Le choix de ces techniques dépend des objectifs souhaités pour l'essai pour trouver un compromis entre accélération de l'essai et représentativité. En effet, certaines techniques permettant d'accélérer l'essai peuvent intervenir dans les mécanismes chimiques de dégradation.

## 4.2 Méthodes analytiques de suivi et caractérisation des dégradations chimiques

Dans cette partie nous nous intéressons aux méthodes analytiques permettant le suivi et/ou la caractérisation des dégradations chimiques liées au traitement de l'eau.

### 4.2.1 Evolutions macroscopiques

L'interprétation d'un point de vue macroscopique peut s'effectuer sur la base de l'évolution de la masse, ou encore du rayon de l'éprouvette (voir Figure 24), par mesures de la longueur et du volume (Massaad, 2016) ou directement à l'aide d'un laser (De Belie et al., 2004).

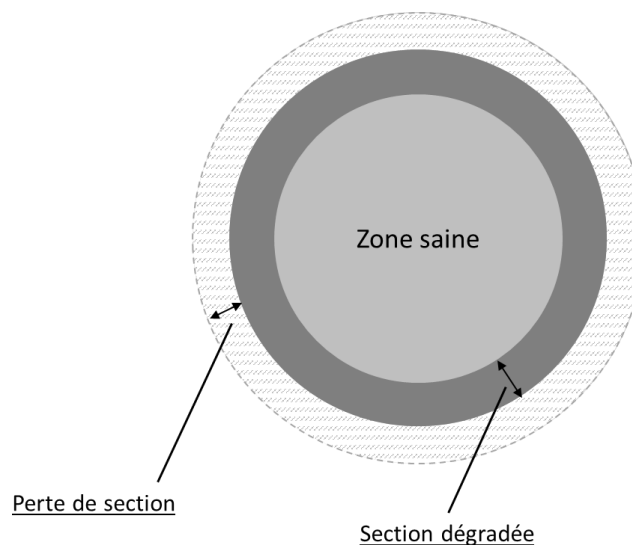


Figure 24. Schéma représentant la perte de section et la zone dégradée d'une éprouvette soumise à la lixiviation.

### 4.2.2 Détermination de la profondeur dégradée

La méthode de la phénolphtaléine est utilisée pour la détermination de la profondeur de dégradation. En effet, lors de l'attaque, le pH varie d'une valeur initiale autour de 13 (béton sain) à celle de la solution agressive (ordre de grandeur). Donc deux zones différentes peuvent être observées lors de l'ajout de phénolphtaléine : une zone saine de couleur rose et une zone dégradée de couleur grise (Figure 25) (Rozière 2007, Jebli et al. 2015). La zone de virage de la phénolphtaléine se situe à un pH environ égal à 9,4.

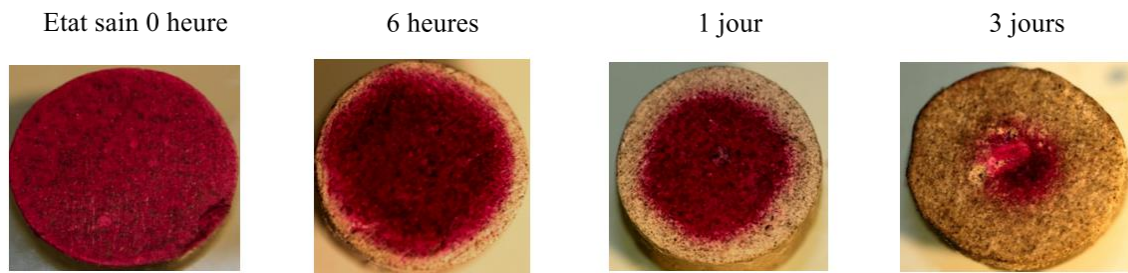


Figure 25. Mise en évidence de l'épaisseur dégradée d'échantillon de 8,26 mm de diamètre dans le plan horizontal au moyen de la phénolphthaléine au cours du temps après immersion dans une solution de nitrate d'ammonium (Jebli et al., 2015).

#### 4.2.3 Détermination de profils minéralogiques

L'une des façons de caractériser la dégradation est d'identifier des couches le long du profil de dégradation. Cela permet d'avoir une idée des différents processus composant l'attaque. Au cœur de l'éprouvette le matériau est sain, et au fur et à mesure qu'on se rapproche de l'extérieur, on passe par les différents fronts d'attaque. L'un des moyens pour différencier les différentes zones de dégradation est l'utilisation d'un microscope électronique à balayage (MEB), couplé à une analyse dispersive en énergie (EDS). Un traitement d'image permet la définition des différentes couches, qui sont définies par leur porosité. Les zones poreuses sont noires tandis que les zones denses sont brillantes (Leemann et al., 2010). Un exemple de traitement d'image en vue d'obtenir les zones de dégradation est disponible en Figure 26.

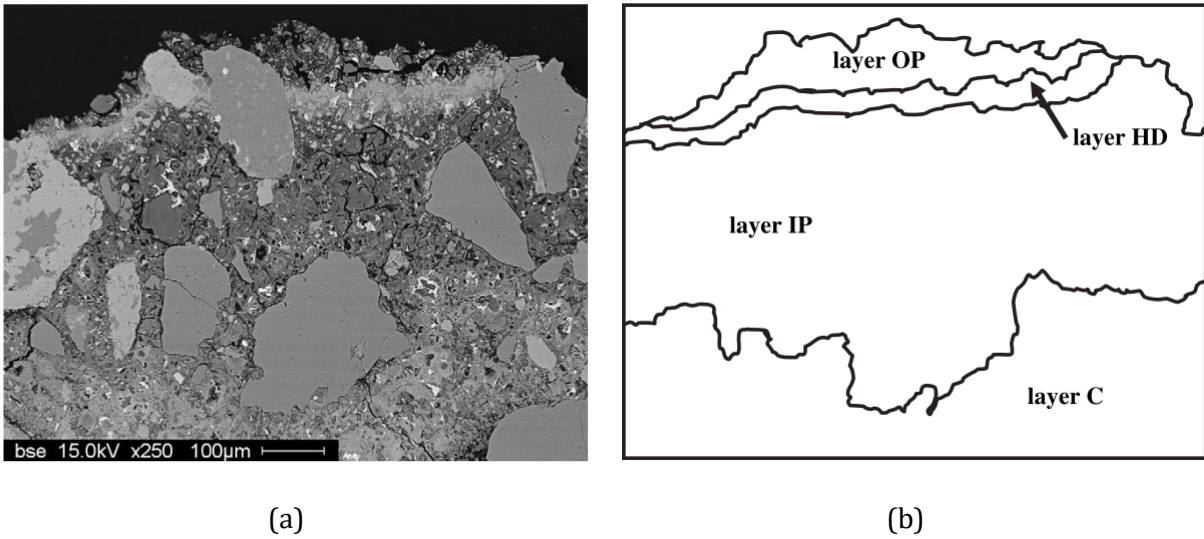


Figure 26. (a) Image d'un béton exposé à une attaque acide due à un biofilm de bactéries nitrifiantes. (b) Zones minéralogiques d'un béton exposé à une attaque acide due à un biofilm de bactéries nitrifiantes (définies par leur porosité). (layer C: Core, unaltered paste ; layer IP: Inner layer with increased Porosity compared to the unaltered paste ; layer HD: thin layer with High Density ; layer OP: Outer leached layer at the surface of the concrete with high Porosity) (Leemann et al., 2010).

La détermination de la composition de la pâte de ciment à plusieurs dates peut être obtenue par diffractomètre de rayons X (DRX) (Figure 27) (Saito et al., 1992). On peut constater une disparition des pics de portlandite au cours du temps.

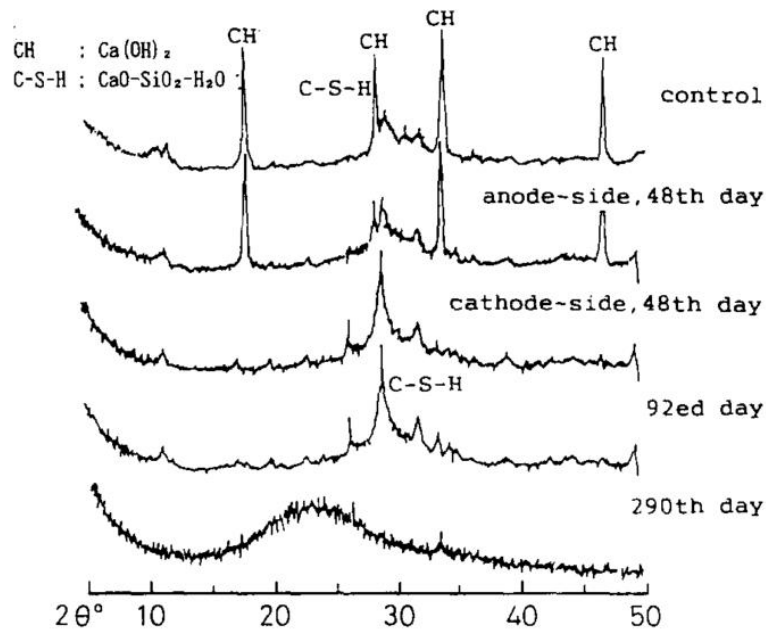


Figure 27. Profils obtenus au DRX d'un échantillon dégradé par un essai accéléré d'attaque à l'une eau douce (application d'un champ électrique), à plusieurs dates (Saito et al., 1992).

#### 4.2.4 Cinétique de la dégradation

Pour connaître la cinétique de la lixiviation, la concentration en calcium dans la solution peut être déterminée grâce à des analyses d'eau (Figure 28) (Saito et al. 1992, Rozière 2007). Lors d'un essai à pH constant (par ajout automatique d'acide pour réguler le pH à une valeur fixée initialement), on peut relever aussi la quantité d'acide ajouté pour avoir une idée de la cinétique (Rozière, 2007).

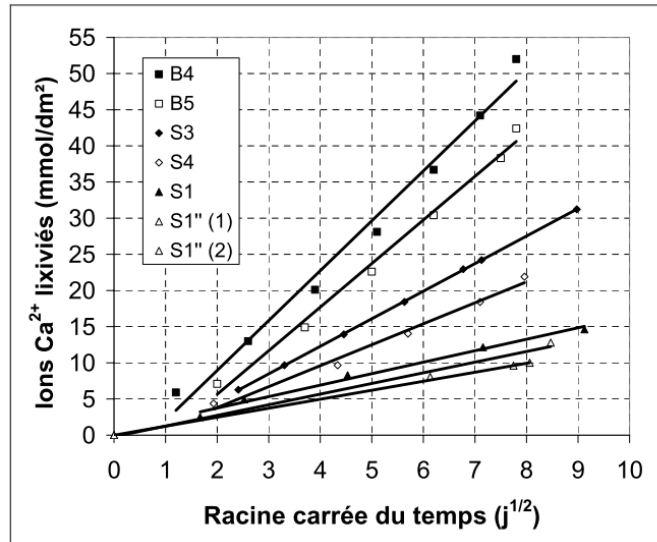


Figure 28. Ions calcium lixiviés en fonction de la racine carrée du temps lors d'un essai d'attaque acide (Rozière, 2007).

#### 4.2.5 Evolution de la rugosité

Les études concernant la biodétérioration sont également intéressées par l'évolution de la rugosité qu'induit la dégradation. En effet, c'est un paramètre influençant la colonisation bactérienne. Les mesures de rugosité peuvent être effectuées à l'aide d'une technologie laser (De Belie et al., 2004).

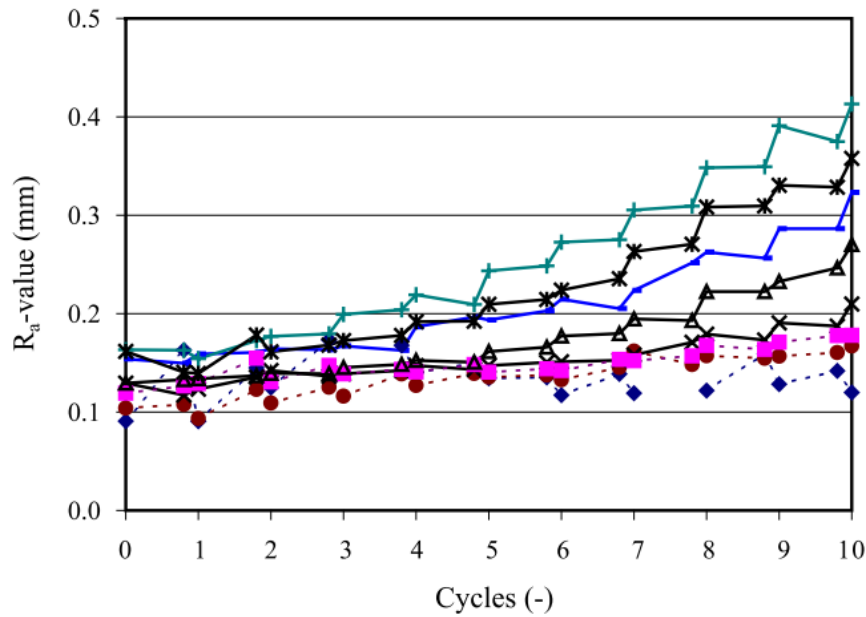


Figure 29. Rugosité de surface moyenne des éprouvettes cylindriques de béton pendant un essai chimique de biodétérioration par acide sulfurique en fonction du nombre de cycles d'attaque (De Belie et al., 2004).

#### 4.2.6 Suivi de la microfissuration

La dégradation des propriétés mécaniques est indirecte dans le cas de la lixiviation des matériaux cimentaires, puisqu'elle résulte de la dégradation des propriétés chimiques. Après avoir subi de la lixiviation, les propriétés mécaniques de la matrice cimentaire diminuent. Or, les matériaux cimentaires sont des matériaux autocontraints, du fait même de leur processus de solidification, l'hydratation. Des contraintes de traction sont notamment développées autour des granulats, et ainsi la diminution des propriétés mécaniques suite à la lixiviation peut entraîner de la microfissuration, observée via microtomographie à rayons X par Thomas Rougelot (Rougelot et al., 2010).

## 5 Etudes numériques de la durabilité des bétons au contact de solutions lixiviantes

Les travaux de modélisation de la lixiviation du béton ont généralement pour objectif de prédire le comportement à long-terme du béton. L'hypothèse de l'équilibre local (les dissolutions sont instantanées) est adoptée. De plus, comme le temps caractéristique de diffusion est plus faible que celui des réactions chimiques, la cinétique de la dégradation est définie par la diffusion (Mainguy et al., 2000).

Adenot et al. (1992) ont développé un modèle appelé DIFFUZION, en combinant le transport diffusif et l'équilibre chimique local. La cinétique de dégradation est



proportionnelle à la racine carrée du temps, tant qu'on se place dans une zone saine (zone inaltérée du béton ou solution agressive de composition constante). Dans les zones dégradées, le modèle prend en compte l'influence de la porosité. Ce modèle est cependant limité à un problème unidirectionnel avec des conditions aux limites constantes (Adenot 1992). Pour obtenir un modèle tridimensionnel, Mainguy (2000) l'a simplifié. La concentration en calcium dans la solution porale est l'unique variable utilisée pour prédire l'évolution de la dégradation (Figure 30). La comparaison entre les résultats obtenus par modélisation et par l'expérience est représentée sur la Figure 30 (Mainguy et al., 2000).

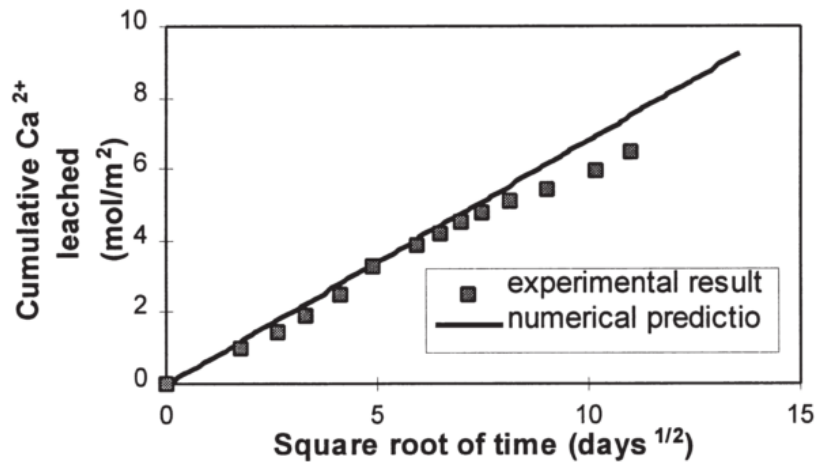


Figure 30. Comparaison entre la quantité de calcium lixiviée par méthode expérimentale et en modélisation sur un mortier (Mainguy et al., 2000).

Kamali (2003) a également travaillé à la simulation de la lixiviation par une eau pure, en proposant une approche différente de modèle unidirectionnel, qui se fonde sur une banque de données expérimentale. Il permet de prendre en compte l'influence du rapport eau sur ciment du matériau cimentaire, de la présence de fumée de silice dans le ciment, du pH de la solution lixiviante et de la température. Cependant, la modélisation de la lixiviation par une eau pure ne permet pas de rendre compte de la lixiviation par une solution minérale. Les épaisseurs dégradées mesurées expérimentalement avec une solution minérale étant plus faibles qu'avec une eau pure (Kamali et al., 2003).

Phung (2016) a travaillé sur la lixiviation d'un matériau cimentaire par une solution de nitrate d'ammonium, dans le but d'obtenir des résultats sur les modifications des propriétés de transport (perméabilité et diffusivité) et la modification de la microstructure, en utilisant un modèle unidirectionnel (Phung et al., 2016).

Ainsi, ces modèles permettent la modélisation de la lixiviation par une eau pure, mais ne permettent pas de rendre compte des mécanismes existants lors de la lixiviation par une solution minérale. Notamment, ils ne prennent pas en compte la réduction de la

diffusivité due à la formation de carbonate de calcium à la surface, qui vient réduire la porosité.

Guillon (2004) a travaillé sur la modélisation des deux types d'eaux : pure et minéralisée. Pour prendre en compte la réduction de la diffusivité pendant la lixiviation par une eau minéralisée, il a ajouté un terme à la loi de D.P. Bentz et E.J. Garboczi, qui met en relation la diffusivité relative et la porosité capillaire.

## 6 Bilan

Le béton est un matériau couramment utilisé pour les ouvrages hydraulique, cependant le mécanisme de dégradation par une eau pure ou minéralisée est complexe. Tous les processus physico-chimiques en jeu dans l'hydratation du liant ne sont pas encore compris. En effet, le ciment est un matériau polyphasé, dont chacune des phases constitutives réagit de manière différente. Par ailleurs, le béton est un matériau qui évolue sans cesse, en continuant son hydratation et en réagissant avec le milieu extérieur. Le béton a une porosité et une perméabilité évolutives. De plus, l'appellation ciment cache aujourd'hui des matériaux variés. Même si l'approche prescriptive propose des solutions rapides et simples, elle ne couvre pas toutes les conditions d'exposition. C'est pourquoi l'approche performantielle se révèle être indispensable face à cette diversité de matériaux et cette complexité.

La lixiviation par les eaux naturelles est un phénomène qui met en évidence le manque de précision de la norme. En effet, il n'est pas rare de constater des dégradations pour des ouvrages conformes à celle-ci, du fait des nombreuses simplifications faites au cours du temps pour permettre une qualification rapide et des prescriptions simples. L'équilibre calcocarbonique de l'eau semble être un paramètre important, lorsqu'il est question de prédire l'agressivité d'une eau minéralisée. Plusieurs outils de caractérisation de l'équilibre calcocarbonique d'une eau ont été proposés et ces travaux mettent en évidence la complexité de la qualification de l'agressivité d'une eau et l'interconnexion des différents paramètres. Ainsi, l'étude d'indices d'agressivité prenant en compte l'interconnexion de différents paramètres, tels que l'indice de Langelier, semble intéressante.

Dans la littérature, la lixiviation est plus souvent étudiée sous l'angle de l'agressivité d'une eau pure ou de l'acide sulfurique, et il semble que le mécanisme de l'attaque par une eau naturelle ne soit encore que partiellement compris. Il apparaît alors nécessaire aujourd'hui de s'intéresser en détail à cette problématique.

Dans la littérature, de nombreuses techniques permettent l'accélération de la lixiviation des matériaux cimentaires. Elles sont pour la plupart relativement simples à mettre en

place. Le chapitre suivant détaillera les méthodes expérimentales choisies pour réaliser les travaux de cette thèse et justifiera les choix effectués.



# Chapitre II - Matériaux, environnements agressifs et techniques expérimentales

---

## Introduction

Le chapitre précédent a mis en avant la complexité des processus physico-chimiques et le nombre de paramètres influents sur la durabilité des bétons dans le contexte du traitement de l'eau. Pour parvenir à des ouvrages durables, il est indispensable de prendre en compte l'environnement dans lequel ils se trouvent. Les matériaux utilisés doivent être adaptés à leur environnement, la mise-en-œuvre et la cure doivent être soignées et le dimensionnement doit prendre en compte les éventuelles futures dégradations de l'ouvrage.

La complexité des mécanismes de dégradation met en relief l'importance du choix du protocole expérimental dans une étude de durabilité. Les choix liés à la composition et à la fabrication des éprouvettes de mortier destinées aux essais de durabilité effectués dans le cadre de cette thèse sont discutés dans ce chapitre, ainsi que ceux liés au choix des eaux lixiviantes, ainsi qu'à la manière dont l'eau et le mortier sont mis en contact. En effet, le rôle de l'eau est primordial dans la physico-chimie liée à la durabilité du béton, puisqu'elle est le vecteur des ions agressifs et est à l'origine de leur renouvellement.

L'exploitation des essais de dégradation dépend directement des méthodes de caractérisation utilisées. Elles sont également détaillées dans ce chapitre. L'usage de techniques telles que le Microscope Electronique à Balayage (MEB) ou encore la microtomographie aux rayons X, permettent une analyse fine de la microstructure et participent ainsi à une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation par l'eau naturelle. Cependant, l'étude des mécanismes physico-chimiques de dégradation n'est pas une fin en soi. L'objectif de cette compréhension reste aussi un enjeu sociétal et industriel : quel béton utiliser pour un environnement bien caractérisé ? Il est donc nécessaire de développer des outils permettant de classer différents matériaux cimentaires, de façon relativement simple, rapide et peu onéreuse.

## 1 Matériaux et environnements agressifs

### 1.1 Sélection des matériaux et fabrication des éprouvettes de mortiers

#### 1.1.1 Choix et formulation des éprouvettes de matériaux cimentaires

Le phénomène naturel de lixiviation est généralement très lent. Les choix de matériaux effectués dans cette étude ont permis d'observer dans des délais raisonnables des différences significatives entre les éprouvettes placées dans différents environnements et d'analyser les phénomènes.

Le mortier composé d'un ciment Portland CEMI SR0 (noté CEMI-1) est choisi pour les essais. En effet, étant donné la quantité nulle de  $C_3A$  et la grande quantité de  $C_3S$  (0% et 58,8% respectivement), l'hydratation de ce ciment produit une grande proportion de portlandite (16 % de  $Ca(OH)_2$  sur pâte de ciment par analyse thermogravimétrique à 28 jours), ce qui doit permettre une meilleure observation des phénomènes. Le sable 0/2 mm siliceux choisi (CEN EN 196-1), provient de la carrière Palvadeau en Vendée (France) ; il permet de minimiser les interactions avec la pâte de ciment et la solution. Sa masse volumique est égale à 2,61 kg/l et son absorption vaut 0,44 %.

D'autres ciments couramment utilisés pour les ouvrages de traitement d'eau potable et conformes aux spécifications de la norme NF EN 206/CN pour les classes d'exposition considérées, ont également été utilisés :

- un autre ciment CEMI (noté CEMI-2) contenant plus de  $C_3A$  que le CEMI SR0 (Annexe 1);
- deux ciments CEMIII, contenant 62% (CEMIII-1) et 79% de laitiers de haut-fourneaux (CEMIII-2) (Annexe 2);
- deux ciments CEMV, contenant 21% de laitiers de haut-fourneaux et 21% de cendres volantes (CEMV-1), et contenant 22% de chaque addition (CEMV-2) (Annexe 3).

Les ciments CEMIII-1 et CEMV-1 proviennent de la même usine, ce qui permettra d'enrichir les conclusions des essais. Les caractéristiques des différents ciments sont données dans le Tableau 8.

Tableau 8. Caractéristiques des ciments utilisés (appellation générale, caractéristiques physiques et mécaniques, constituants, composition élémentaire et composition potentielle Bogue des fiches techniques produits).

Appellation générale		Nom	CEMI-1	CEMI-2	CEMIII-1	CEMIII-2	CEMV-1	CEMV-2		
		Désignation	CEMI SR0 - ciment non commercial	CEM I 52,5 N CE CP2	CEMIII/B 42,5 N LH/SR CE PM NF S71	CEMIII/A 42,5 N-LH CE PMES	CEM V/A (S-V) 42,5 N CE PM-ES CP1 NF	CEMV/A 42,5 N CE MP-ES		
		Possession d'une fiche technique produit	Non	Oui	Non	Oui	Non	Oui		
		Classe de résistance	-	52.5	42.5	42.5	42.5	42.5		
Caractéristiques physiques et mécaniques		Rc à 1j	-	18	-	-	-	-		
		Rc à 2j	-	31	14	17	-	22		
		Rc à 7j	-	49	-	38	-	31		
		Rc à 28j	-	62	59	53	-	54		
		Rc à 28j (E/C = 0.5)*	39	46	44	39	42	45		
		Début de prise (min)	-	150	-	250	-	309		
		Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	-	3.16	2.97	2.98	-	2.91		
		Surface Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	-	4200	4620	5050	4573	5074		
Constituants (%)		Chaleurs (J/g) à 41h	-	340	255	256	-	294		
		Clinker	-	97	-	37	-	58		
		Laitier	-	-	71	62	21	22		
		Cendres volantes	-	-	-	-	20	20		
		Gypse	-	-	-	2.2	-	3.3		
Fiche technique produit		Anhydrite	-	-	-	2.5	-	-		
		Constituants secondaires (hors gypse)	-	3	-	1	-	-		
		Composition élémentaire (%)		SiO <sub>2</sub>	-	-	28.9	27.5**	-	31.1
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	9.1	8.7**	-	10.0
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	1.8	1.7**	-	3.6
				TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-
				MnO	-	-	-	-	-	-
				CaO	-	-	47.1	50.9**	-	46.3
				MgO	-	-	6.0	5.2**	-	2.6
				SO <sub>3</sub>	-	-	3.1	2.6**	-	2.8
				K <sub>2</sub> O	-	-	0.6	0.55**	-	1.38
				Na <sub>2</sub> O	-	-	0.4	0.42**	-	0.45
				Na <sub>2</sub> O eq totaux	-	0.78	0.8	0.8**	-	0.89
				P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	-	-	-
				S <sup>2-</sup>	-	0	-	0.4**	-	0.16
				Cl	-	0.06	0.06	0.3**	-	0.01
				Insoluble	-	0.36	0.4	-	-	-
Composition potentielle Bogue (%)		C <sub>3</sub> S	-	55.2	-	62.9**	-	67**		
		C <sub>2</sub> S	-	18.3	-	-	-	11**		
		C <sub>3</sub> A	-	9.4	-	6.4**	-	7**		
		C <sub>4</sub> AF	-	9.9	-	12**	-	10**		
*		résistance obtenue sur les formules utilisées dans le cadre de cette thèse								
**		clinker								

Tableau 9. Caractéristiques des ciments utilisés (composition élémentaire, composition potentielle Bogue et composition minéralogique obtenues par analyse d'échantillons).

		Nom	CEMI-1	CEMI-2	CEMIII-1	CEMIII-2	CEMV-1	CEMV-2
Analyse sur échantillon	Composition élémentaire (%)	SiO <sub>2</sub>	20.11	19.9	-	28.09	-	21.57**
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.63	5.2	-	8.94	-	4.74**
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.4	3.19	-	1.6	-	3.23**
		TiO <sub>2</sub>	0.15	-	0.51	0.44	-	0.27**
		MnO	0.07	-	-	0.21	-	0.06**
		CaO	64.15	65.01	-	51.3	49.92	65.28**
		MgO	1.02	1.91	-	2.45	-	1.37**
		SO <sub>3</sub>	2.34	3.51	3.02	3.94 (total)	3.08	1.27**
		K <sub>2</sub> O	0.47	0.95	-	0.45	-	1.22**
		Na <sub>2</sub> O	0.21	0.24	-	0.44	-	-
		Na <sub>2</sub> O eq totaux	0.52	0.87	0.68	2.06	0.14	0.9**
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.09	0.48	-	0.04	-	0.43**
		S <sup>2-</sup>	<0.02	-	0.48	0.47	0.14	-
		Cl <sup>-</sup>	-	-	0.1219	0.34	0.09	-
	Insoluble	-	-	-	-	-	-	
Composition potentielle Bogue (%)	C <sub>3</sub> S	77.3	54.9	-	-	-	65.31**	
	C <sub>2</sub> S	0.0	14.9	-	-	-	12.59**	
	C <sub>3</sub> A	0.5	8.4	-	-	-	7.1**	
	C <sub>4</sub> AF	12.5	9.7	-	-	-	9.83**	
Composition minéralogique déterminée par DRX (%)	Alite	55.8	50.8	17.6	23.6	34.1	35.9	
	Belite	17.6	23.1	6.9	2.2	12.2	11.7	
	Aluminate	1.3	5.3	2.2	1	4.9	2.3	
	Ferroaluminate	10.4	12.5	-	3.7	-	7.3	
	Arcanite	-	1.9	<0.5	0.1	<0.5	0.9	
	Gypse	-	0.0	<0.5	1	0.6	-	
	Calcite	8.1	1.0	0.6	2.3	<0.5	-	
	Portlandite	2.1	0.3	0.9	0.3	1.4	-	
	Anhydrite	3.7	3.3	3.1	2.3	1.5	-	
	Hemihydrate	-	0.2	-	0.3	-	-	
Laitier	-	-	60.5	-	32.5	-		
Phase amorphe	-	-	-	61.3	-	-		
*	résistance obtenue sur les formules utilisées dans le cadre de cette thèse							
**	clinker							

Deux rapports eau sur ciment (E/C) sont choisis, en fonction des objectifs recherchés. Le rapport E/C de 0,6 est choisi lors des essais destinés à l'étude des mécanismes de dégradation. Il permet d'augmenter la porosité (17,2 % de porosité à l'eau au moment du lancement de l'essai à pH constant) et la diffusion des ions agressifs à l'intérieur de la matrice cimentaire, donc la lixiviation des ions vers la solution environnante. Un autre rapport E/C de 0,5 est utilisé dans les travaux de cette thèse, lorsque l'objectif recherché est de comparer des ciments, puisqu'il est nécessaire d'avoir des conditions proches de celles observées sur le terrain. Ce rapport E/C est en accord avec ce que la préconisation de la norme pour une classe de résistance XA1.

Tableau 10. Formulation des mortiers

	Mortier E/C = 0,5	Mortier E/C = 0,6
Proportion massique sable : ciment : eau	3,38 : 1 : 0,5	3,38 : 1 : 0,6



### 1.1.2 Choix de la géométrie des éprouvettes

La géométrie des éprouvettes de mortier testées est aussi un facteur d'accélération de la dégradation. Elle doit également permettre une bonne réalisation des essais de lixiviation et des méthodes de caractérisation. La géométrie doit notamment permettre une représentativité et une sensibilité vis-à-vis du mécanisme réel de dégradation. Etant donné qu'à l'heure actuelle aucun essai normalisé n'existe pour tester la résistance de matériaux cimentaires à la lixiviation, le choix de la géométrie a été fait en se basant sur une autre dégradation, l'attaque sulfatique externe. Dans sa thèse, Massaad (Massaad, 2016) a montré qu'utiliser des échantillons de 2 cm de diamètre et 17 cm de hauteur était optimal pour l'essai à pH constant (cf. section 3.2) sous attaque sulfatique externe. Cette géométrie est également choisie pour les essais dits préliminaires et à flux continu. L'éprouvette est résinée aux extrémités, et ainsi, seule la surface longitudinale étant destinée à être lixiviée est en contact avec la solution, et les effets de bords sont évités.

Une autre géométrie est utilisée pour l'essai PERFDUB (cf. section 3.4). Etant donné qu'il s'agit d'utiliser un protocole d'essai en cours d'harmonisation, la géométrie choisie par le groupe de travail PERFDUB est adoptée. Il s'agit d'éprouvettes cylindriques de 8 cm de diamètre et 3 cm de hauteur. De la résine époxy est appliquée sur les surfaces coffrées, de manière à ce que la dégradation ait lieu selon la direction axiale.

### 1.1.3 Protocole de fabrication

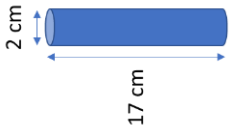
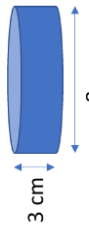
La fabrication des mortiers suit la norme NF EN 196-1. Les échantillons sont coulés en deux couches, chacune vibrée pendant 10 s à l'aide d'une table à vibration. Un piquage est réalisé, pour améliorer l'adhérence entre les deux couches. Le démoulage a lieu 36 heures plus tard, puis les éprouvettes sont conservées dans une eau saturée en chaux, dans une salle régulée à 20°C, jusqu'à l'essai de lixiviation.

Les éprouvettes de 2 cm de diamètre et 17 cm de hauteur sont directement coulées dans un moule ayant la géométrie finale souhaitée. Les éprouvettes de 8 cm de diamètre et 3 cm de hauteur sont coulées dans un moule de 16 cm de hauteur et sciées avant l'essai de lixiviation. Au préalable, les extrémités sont retirées par sciage.

### 1.1.4 Récapitulatif

Les choix des matériaux et des conditions de fabrication des éprouvettes de mortier sont récapitulés dans le Tableau 11.

Tableau 11. Récapitulatif des caractéristiques des éprouvettes de mortier pour chaque campagne expérimentale.

	Essai préliminaire	pH constant		Flux continu		Essai PERFDUB
		Camp 1	Camp 2	Camp 1	Camp 2	
<b>Eau de cure</b>	Saturée en chaux				Saturée en chaux (40 jours) et dans l'eau agressive (75 jours)	Saturée en chaux
<b>Durée de la cure</b>	30 jours	60 jours	60 jours	85 jours	120 jours	40 jours
<b>Géométrie</b>						
<b>Ciment</b>	CEMI-1				CEMI-1, CEMI-2, CEMIII-1, CEMIII-2, CEMV-2	CEMI-1, CEMIII-1, CEMV-1
<b>Rapport E/C</b>	0,6				0,5 + 0,6 (CEMI-1)	0,5
<b>Nombre éprouvettes dégradées (répétabilité)</b>	3				2	
<b>Nombre éprouvettes témoins (répétabilité)</b>	3					

## 1.2 Choix des solutions

Plusieurs solutions sont étudiées : des eaux minérales issues d'eaux embouteillées et des eaux fabriquées à partir de l'eau de ville de Nantes (44300).

### 1.2.1 Eaux minérales

Les compositions chimiques des eaux minérales choisies pour cette étude sont données dans le Tableau 12. Des eaux minérales sont choisies afin d'avoir une composition chimique qui varie peu au cours du temps. Une étude préliminaire de sensibilité des paramètres d'entrée de l'indice de Langelier est réalisée en amont de l'essai de lixiviation, de manière à sélectionner les eaux minérales les plus pertinentes pour le programme expérimental. La variation de l'indice de Langelier engendrée par la variation des paramètres considérés indépendamment, est représentée en Figure 31. C'est le pH de l'eau qui a le plus grand impact. En effet, une variation de pH de 10 % entraîne une variation de l'indice de Langelier de près de 175 % (Figure 31e). A l'inverse, une augmentation de 10 % de la conductivité, de la dureté calcique ou du titre alcalimétrique complet entraînent une hausse d'environ 10 % de l'indice de Langelier (Figure 31a, Figure 31c et Figure 31d). Enfin, l'influence de la conductivité est négligeable, puisqu'une hausse de 10 % de ce paramètre se traduit par une augmentation de l'indice de Langelier de moins de 0,6 % (Figure 31b). Dans notre étude,

il doit être régulé afin de limiter la variation de l'indice de Langelier. La conductivité est le paramètre dont les variations ont le moins d'effet sur la valeur de l'indice de Langelier. La température est contrôlée pendant l'essai. Les eaux minérales sont donc choisies en fonction de leurs duretés calciques et titres alcalimétriques complets.

Tableau 12. Composition chimique des eaux minérales testées obtenues par le laboratoire Inovalys.

	<b>LG-1,0_2</b>	<b>LG+0,5_2</b>
pH	7,5	7,8
Titre alcalimétrique complet TAC (°f)	6,77	30,00
Dureté totale (°f)	6,75	67,7
Calcium (mg/l)	13	220
Nitrates (mg/l)	7,9	3,7
Sulfates (mg/l)	8,95	385,00
Magnésium (mg/l)	8,1	39,0
Aluminium (µg/l)	INF 2	INF 2
Sodium (mg/l)	12,0	4,6
Potassium (mg/l)	6,3	2,2
Chlorures (mg/l)	16,3	7,97
Carbonates (mg/l)	INF 3	INF 3

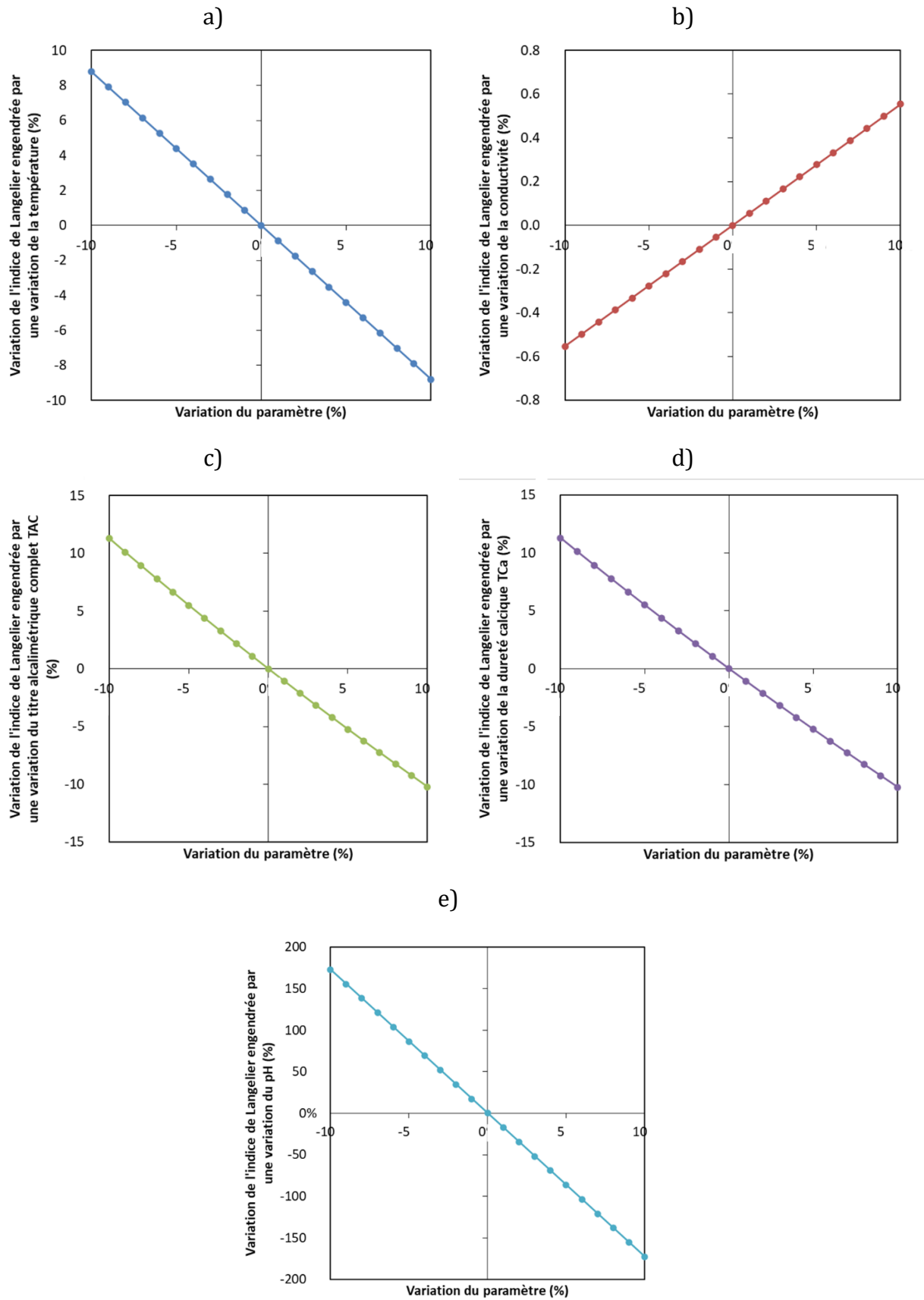


Figure 31. Variation relative de l'indice de Langelier en fonction de la variation des paramètres.  
 a) Température. b) Conductivité. c) TAC. d) TCa. e) pH.

Les eaux minérales sont sélectionnées en fonction de leur caractère agressif, en se basant sur l'indice de Langelier, et sont nommées relativement à ce dernier. Ainsi, l'eau dure LG+0.5 est entartrante et l'eau douce LG-1.0 est agressive. Leurs compositions chimiques sont données dans le Tableau 12. Les eaux ont donc un indice de Langelier différent, mais une valeur de pH semblable. Le TAC de l'eau dure LG+0.5 est quatre fois supérieur à celui de l'eau douce LG-1.0. Les eaux diffèrent également du fait des concentrations des autres ions présents. Les concentrations en ions sulfates, magnésium et chlorures sont plus élevées dans l'eau dure. La norme NF N 206/CN indique que l'eau douce, a priori agressive d'après l'indice de Langelier, ne présente pas d'agressivité particulière. A contrario, l'eau dure, a priori non agressive d'après l'indice de Langelier, est considérée agressive de classe XA1 par la norme, du fait de la concentration en ions sulfates, égale à 385 mg/l, supérieure au seuil de 200 mg/l.

Ce sont les mêmes eaux qui ont été analysées dans la section 3 du chapitre précédent.

### 1.2.2 Eau déminéralisée

De l'eau déminéralisée (ED) est également utilisée en parallèle, de manière à être capable de distinguer les dégradations dues aux ions et à celles dues à la lixiviation pure, au vu de la littérature fournie disponible sur ce type d'eau. La composition chimique de l'eau déminéralisée utilisée pour les essais de lixiviation est présentée au Tableau 13.

Tableau 13. Composition chimique de l'eau déminéralisée utilisée.

	<b>ED</b>
pH	6,2
Titre alcalimétrique complet TAC (°f)	INF 0,5
Dureté totale (°f)	INF 1,0
Calcium (mg/l)	INF 0,4
Nitrates (mg/l)	INF 0,5
Sulfates (mg/l)	INF 5
Magnésium (mg/l)	INF 0,2
Aluminium (µg/l)	3
Sodium (mg/l)	INF 0,4
Potassium (mg/l)	INF 0,2
Chlorures (mg/l)	INF 1,0
Carbonates (mg/l)	INF 3

La constance de l'indice de Langelier des eaux minérales commerciales et de l'eau déminéralisée utilisées dans l'étude en entrée du test a été vérifiée sur une durée de plus de quatre mois pendant la première campagne expérimentale de l'essai à pH constant (Figure 32). Les renouvellements de la solution représentent environ 90 bouteilles pour LG+0.5 et 12 bouteilles pour LG-1.0. Lorsque la valeur de la dureté calcique est égale à 0 pour l'eau déminéralisée notamment, la valeur de 0,001 est prise en compte dans le

calcul du logarithme népérien. La valeur de la barre d'erreur indiquée provient de l'erreur de mesure de la dureté calcique et du titre alcalimétrique complet.

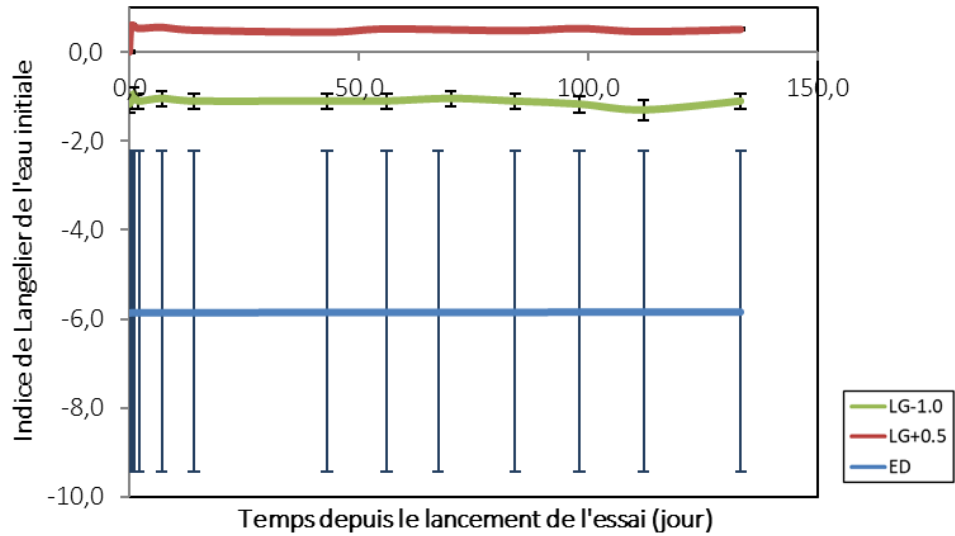


Figure 32. Suivi de l'indice de Langelier des eaux utilisées pour l'essai au cours du temps pendant la première campagne expérimentale de l'essai à pH constant.

Au quotidien, le calcul de l'indice de Langelier est effectué à l'aide d'une expression simplifiée du pH de saturation contenue dans le SuezHandBook (Suez, n.d.), et une vérification du résultat est réalisée à l'aide du diagramme de Langelier (Figure 9).

### 1.2.3 Solutions fabriquées à partir de l'eau de ville

L'eau de ville est utilisée lors du test de lixiviation à flux continu. Un suivi de son agressivité est réalisé en amont pour connaître sa variabilité (Figure 33). La moyenne de l'indice de Langelier de l'eau lors des différents prélèvements est égale à 0,30, ce qui signifie que l'eau de ville est légèrement entartrante. L'écart-type obtenu sur les différentes mesures est égal à 0,13 en procédant à dix minutes de purge systématiques avant le prélèvement. Un échantillon a été analysé dans un laboratoire de chimie extérieur pour déterminer sa composition chimique (Tableau 14).

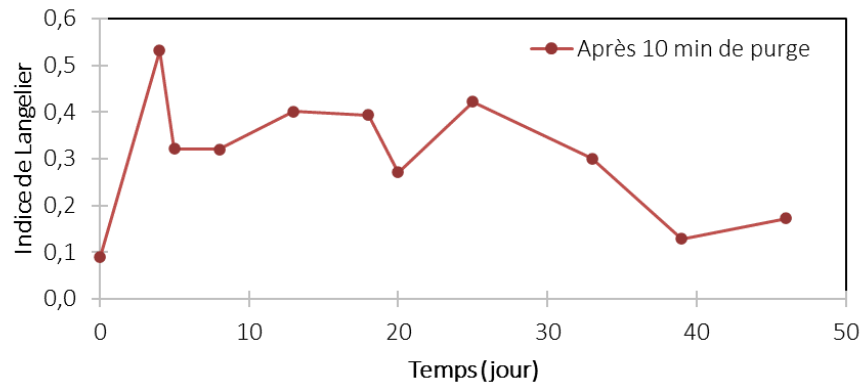


Figure 33. Evolution de l'indice de Langelier de l'eau de ville du laboratoire.

Tableau 14. Composition chimique de l'eau de ville utilisée et des solutions fabriquées pour l'essai à flux continu obtenue par le laboratoire extérieur Inovalys.

	<b>Eau de ville</b>	<b>EV-ag</b>	<b>EV-ent</b>
Titre alcalimétrique complet TAC (°f)	21	8.21	7.62
Dureté totale (°f)	8.55	14.6	146
Calcium (mg/l)	59.8	50	610
Nitrates (mg/l)	8.1	50	1900
Sulfates (mg/l)	32	52.8	-
Magnésium (mg/l)	42	5.8	-
Aluminium (µg/l)	18.3	6	-
Sodium (mg/l)	3.6	36	-
Potassium (mg/l)	4.7	4.3	-
Chlorures (mg/l)	INF 3	43.9	-
Carbonates (mg/l)	12.7	INF 3	-

Le dispositif expérimental est conçu pour évaluer deux solutions en parallèle : une eau a priori agressive (EV-ag) et une autre eau a priori entartrante (EV-ent). Une analyse des paramètres de l'indice de Langelier montre que le paramètre influant le moins cerné est le taux de calcium (Figure 34). L'analyse de sensibilité présentée précédemment montre en effet que la température et la conductivité n'ont que peu d'influence sur l'indice de Langelier. Par ailleurs, l'influence du pH et des carbonates est déjà bien connue, et prise en compte dans la norme de durabilité des matériaux cimentaires.

$$Lg = \underbrace{\text{pH}}_{\substack{\text{Dans norme P18-011} \\ \swarrow}} + \underbrace{0,0178\text{temp} - 2\epsilon}_{\substack{\text{Peu d'influence} \\ \swarrow}} + \underbrace{\log(\text{TAC})}_{\substack{\text{Dans norme P18-011} \\ \swarrow}} + \underbrace{\log(\text{TCa})}_{\substack{\text{Ca}^{2+} : \text{ pas dans} \\ \text{la norme} \\ \swarrow}} - 10,1857$$

Figure 34. Schéma d'analyse des paramètres de l'indice de Langelier.

Pour l'étude de l'influence du taux de calcium, l'eau de ville est modifiée (Figure 35). Celle-ci, initialement entartrante, est rendue agressive par réduction du pH par ajout d'acide nitrique, jusqu'à atteindre un indice de Langelier égal à -1.0. L'eau entartrante est fabriquée à partir de l'eau agressive, à laquelle du nitrate de calcium est ajouté, jusqu'à atteindre une valeur d'indice de Langelier égale à 0,5. Ainsi, la dureté calcique de la solution augmente et l'indice de Langelier devient positif. Une fois les eaux fabriquées, malgré leur conservation dans des cuves opaques et fermées, leur pH est amené à évoluer au contact de l'atmosphère. Un ajout régulier d'acide nitrique est effectué pour maintenir les conditions de pH constantes au cours de l'essai. La composition chimique des solutions obtenues est disponible dans le Tableau 14. La concentration en calcium de la solution entartrante EV-ent est 12 fois supérieure à celle de la solution agressive EV-ag. Les principaux autres ions agressifs, cités dans la norme NF EN 206/CN, sont les ions sulfates et les ions magnésium. Leurs concentrations sont ici égales à 52,8 mg/l pour les ions sulfates et 5,8 mg/l pour les ions magnésium, ce qui est bien inférieur au seuil d'agressivité fixé par la norme à 200 mg/l et 300 mg/l respectivement. Les ions chlorures peuvent également être à la source de dégradations. Ils sont à la concentration de 43,9 mg/l, ce qui est bien inférieur à celle de l'eau de mer, environ égale à 20 g/l. Pour conclure sur ces analyses, les solutions étudiées ici peuvent être considérées non agressives vis-à-vis des ions sulfates, magnésium et chlorures.

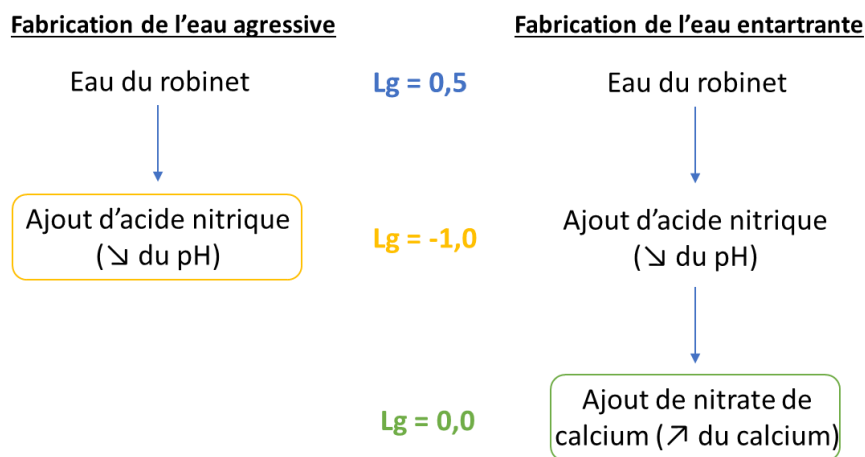


Figure 35. Schéma résumant la fabrication des eaux testées dans le cadre de l'essai à flux continu.

#### 1.2.4 Récapitulatif

Les eaux minérales et les solutions fabriquées à partir de l'eau de ville sont placées en fonction de leur dureté calcique TCa et de leur titre alcalimétrique complet TAC sur le graphique en Figure 36. Les solutions fabriquées à partir de l'eau de ville ont des compositions chimiques plus extrêmes que les autres.



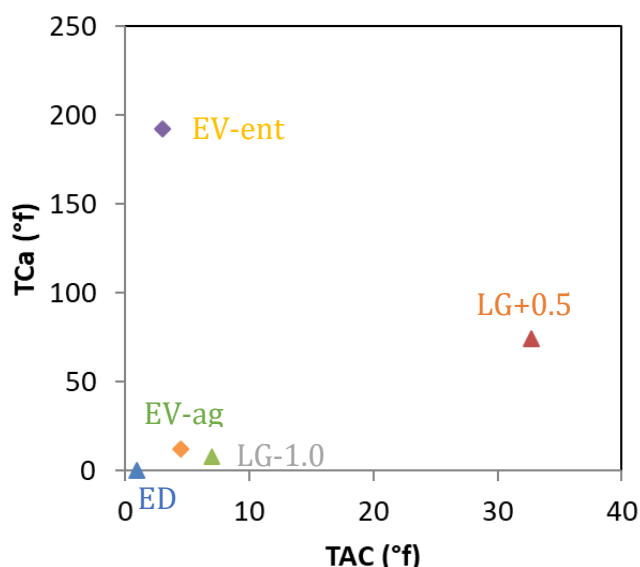


Figure 36. Position des eaux minérales et solutions fabriquées testées en fonction de leur dureté calciques TCa et titre alcalimétrique complet TAC moyens.

Les choix des eaux lixiviantes et des conditions environnementales sont récapitulées dans le Tableau 15.

Tableau 15. Récapitulatif de l'environnement agressif de chaque campagne expérimentale.

	Essai préliminaire	pH constant		Flux continu		Essai PERFDUB
		Camp 1	Camp 2	Camp 1	Camp 2	
Type		LG+0.5, LG-1.0, ED		EV-ag, EV-ent		ED
pH de régulation	-	7,0				4,5
Fréquence de renouvellement	-	Fonction de l'indice de Langelier	Hebdomadaire	Flux continu		30 ml d'acide ajouté
Température (°C)		20				

## 2 Méthodes de caractérisation de la dégradation

### 2.1 Analyse de la composition de l'eau

La dureté calcique (TCa) et le titre alcalimétrique complet (TAC) sont obtenus par titrage colorimétrique à l'aide d'un compte-goutte de la marque ORCHIDIS. TCa représente la quantité d'ions calcium et magnésium en solution. Dans cette thèse, on fait l'hypothèse que le flux d'ions magnésium entre le mortier et l'eau lixivante est faible lors du phénomène de lixiviation. En effet, Berthomier dans sa thèse a observé que la quantité d'ions magnésium échangés est négligeable devant celle des ions calcium

échangés (Berthomier, 2020). Par ailleurs, les différentes analyses ATG effectuées lors de ces travaux de thèse n'ont pas montré de formation de brucite. Ainsi, les échanges d'ions magnésium sont négligés dans notre étude, et on considère donc que la variation de dureté calcique de l'eau permet le suivi des ions calcium échangés. TAC représente la quantité d'ions carbonates et hydroxydes en solution. L'unité de mesure utilisée est le degré français (°f). Une unité de degré français équivaut à 4 mg de calcium ou 2,4 mg de magnésium par litre d'eau.

La conductivité nous permet de calculer la force ionique de l'eau, d'après la formule suivante :

$$F = 1,7 \times c \times 10^{-5} \quad \text{Eq. 28}$$

avec  $F$  la force ionique et  $c$  la conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Des analyses plus détaillées de la composition chimique des eaux ont été confiées au laboratoire de chimie spécialisé Inovalys.

## 2.2 Pesée des éprouvettes

A l'occasion des renouvellements d'eau, la masse dans l'air et dans l'eau de chaque éprouvette, dégradée et témoin, est mesurée. La masse dans l'air est obtenue après séchage de la surface uniquement avec un papier absorbant (masse humide surface sèche). La variation de volume est calculée d'après les deux données collectées précédemment, en retranchant la masse dans l'eau à la masse dans l'air :

$$\Delta V = \frac{\Delta M - \Delta P}{\rho_{eau}} \quad \text{Eq. 29}$$

où  $\Delta V$  est la variation de volume,  $\Delta M$  la variation de masse dans l'air,  $\Delta P$  la variation de masse dans l'eau et  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau.

## 2.3 Porosité accessible à l'eau

La méthode permet d'obtenir la porosité accessible ouverte. L'échantillon est saturé sous vide, selon le protocole suivant : quatre heures sous vide puis 44 heures sous eau et sous vide. Ensuite, les échantillons sont séchés dans une étuve à 105 °C. Ils sont pesés chaque jour, jusqu'à ce que la différence de masse soit inférieure à 0,05 % ( $M_{sec}$ ). La porosité est calculée de la manière suivante (équation 30).

$$\emptyset = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \quad \text{Eq. 30}$$

avec  $M_{air}$  la masse dans l'air libre de l'échantillon imbibé à surface sèche et  $M_{eau}$  la masse apparente dans l'eau (pesée hydrostatique), du corps préalablement saturé en eau sous vide.

## 2.4 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

De manière à identifier les phases solides, des analyses thermogravimétriques sont effectuées, à l'aide d'un appareil Netzsch STA 409 PC Luxx. Durant l'augmentation linéaire de température du four, les variations de masse de l'échantillon sont mesurées. L'identification des phases est réalisée à partir de leur température de transformation. La préparation des échantillons consiste à les broyer de manière à obtenir environ 120 mg de poudre. La vitesse de 20 K/min est constante depuis la température ambiante jusqu'à 900 °C, sous atmosphère azotée. Une calibration de l'appareil est effectuée de façon à éliminer les artefacts dus à la mesure.

## 2.5 Micro-tomographie

Une reconstruction 3D obtenue par micro-tomographie à haute résolution est effectuée pour observer l'épaisseur dégradée lors des essais de lixiviation (Figure 37). L'échantillon étudié mesure 2 cm de diamètre et environ 2 cm de hauteur. Les rayons X utilisés ont une tension égale à 120 kV. Chacune des 1080 images obtenues est exposée pendant huit secondes, d'un angle de -180 ° à +180 ° avec une résolution égale à 11,68  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ . Le traitement d'image est réalisé en utilisant le logiciel GIMP (Figure 38). Des coupes 2D issues de la reconstitution 3D sont ensuite égalisées grâce au logiciel GIMP pour mettre en évidence la transition entre une zone saine et une zone dégradée. Les zones de plus faibles densités apparaissent alors plus foncées.

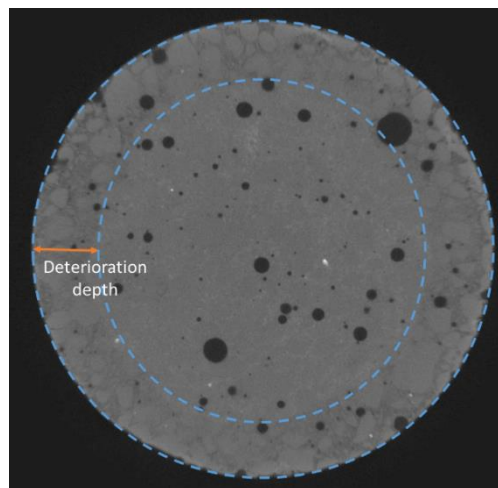


Figure 37. Méthodologie de mesure de l'épaisseur dégradée.

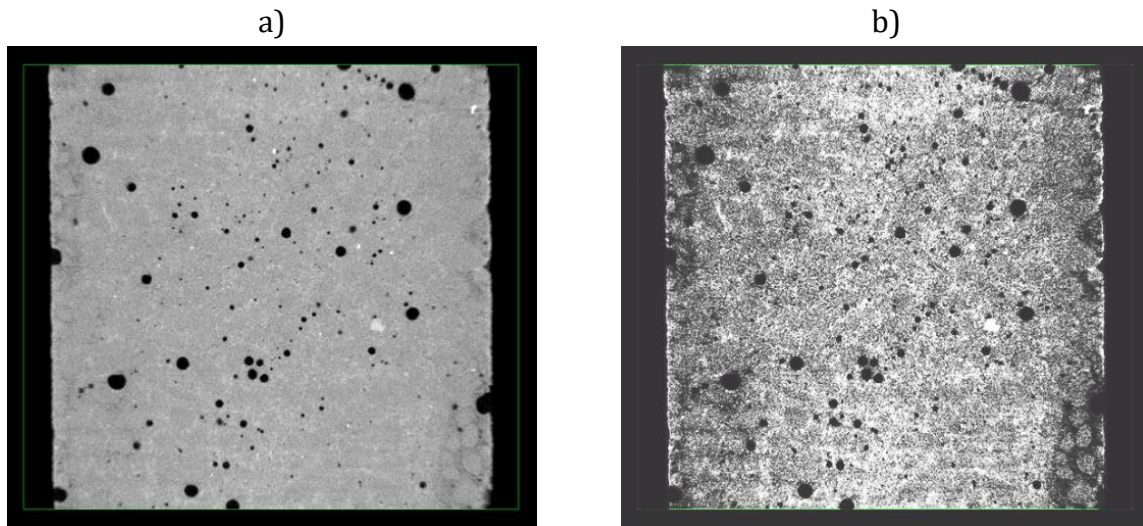


Figure 38. Images d'échantillons obtenues par micro-tomographie (a) et la même image égalisée par traitement d'image via GIMP (b).

## 2.6 Rugosité

La rugosité est mesurée à l'aide d'un microscope 3D, permettant une observation tridimensionnelle de cellules fixées, à haute résolution spatiale, et qui permet de visualiser des profils de la surface observée et d'obtenir leur rugosité. La rugosité mesurée est la rugosité arithmétique ( $R_a$ ), qui représente l'écart moyen arithmétique du profil, c'est-à-dire la moyenne des valeurs absolues des écarts entre le profil et une ligne moyenne de ce profil. La rugosité indiquée est la moyenne de trois valeurs.

## 2.7 Le Microscope à Balayage Electronique (MEB)

Un Microscope à Balayage Electronique JEOL® JSM-6060LA est utilisé dans cette étude. Pour obtenir une image, l'échantillon est placé à une distance de 5-7 mm, avec une tension de 20 kV. L'échantillon est soumis à un vide partiel, à une pression de 60-75 Pa. La préparation des échantillons consiste en son polissage, juste avant l'observation MEB.

## 2.8 Récapitulatif

L'âge auquel les méthodes de caractérisation de la dégradation sont effectuées dépend des essais de lixiviation. Les échéances sont reprises dans le Tableau 16.

Tableau 16. Récapitulatif des méthodes de caractérisation utilisées pour chaque campagne expérimentale.

	Essai préliminaire	pH constant		Flux continu		Essai PERFDUB
		Camp 1	Camp 2	Camp 1	Camp 2	
<b>Masse de l'échantillon de mortier</b>	-	Hebdomadaire			Bimensuelle	Hebdomadaire
<b>Pesée hydrostatique de l'échantillon de mortier</b>	-	Hebdomadaire			Bimensuelle	Hebdomadaire
<b>Dureté calcique de l'eau lixivante</b>	5 mesures en 24 heures	A chaque renouvellement			-	A chaque renouvellement
<b>Titre alcalimétrique complet de l'eau lixivante</b>	5 mesures en 24 heures	A chaque renouvellement			-	A chaque renouvellement
<b>Conductivité de l'eau lixivante</b>	5 mesures en 24 heures	A chaque renouvellement			-	A chaque renouvellement
<b>ATG sur l'échantillon de mortier</b>	60 jours	200 jours d'essai	300 jours d'essai		-	-
<b>Micro-tomographie de l'échantillon de mortier</b>	-	-	300 jours d'essai		170 jours d'essai	90 jours d'essai
<b>Rugosité (microscope 3D)</b>	-	130 jours d'essai	-	-	-	-
<b>MEB</b>	-	-	-	200 jours d'essai		
<b>Porosité à l'eau</b>	-	200 jours	-		-	-

### 3 Bilan

Le premier chapitre a décrit les paramètres influençant la durabilité des matériaux cimentaires. Les processus physico-chimiques sont nombreux et complexes. Lors de la réalisation d'études en laboratoire, il est primordial de les discuter et de maîtriser les conditions d'exposition. Dans ce chapitre, les paramètres directement liés à l'éprouvette de matériau cimentaire, comme la cure, la géométrie de l'échantillon et les matériaux utilisés sont explicités.



# Chapitre III - Simulation numérique de la lixiviation: approche phénoménologique

---

## Introduction

Plusieurs indicateurs sont généralement suivis concernant la lixiviation, via des mesures macroscopiques, tels que les variations de masse et de volume, ou via des essais destructifs, tels que la position du front de dégradation et l'évolution de la porosité à l'eau. Ces indicateurs permettent de mettre en avant les différents comportements des matériaux cimentaires au contact d'eaux différentes, mais ne sont pas toujours accessibles, dans le cadre industriel notamment, du fait de leur temps de réponse. De façon à trouver d'autres indicateurs pertinents et de court terme, il est nécessaire de bien comprendre les mécanismes impliqués dans l'attaque chimique étudiée, et de ce point de vue, le recours à la modélisation paraît incontournable. Dans la littérature, on trouve plusieurs études orientées vers la modélisation de la lixiviation par de l'eau déminéralisée. L'étude présentée dans ce chapitre se concentre sur la lixiviation des eaux minérales.

Ce chapitre propose une description de l'attaque à l'aide d'un modèle géochimique, en se focalisant sur l'évolution des quantités de matière de phases minérales et d'ions en solution, leurs concomitances, leurs spatialités et temporalités. Un nouvel indicateur, qui prend en compte la variation d'éléments chimiques, est discuté. Plusieurs solutions lixiviantes sont simulées et comparées, de manière à analyser leur influence sur le phénomène chimique. Deux solutions simplifiées sont simulées, de façon à comprendre l'influence de la présence des ions calcium et carbonates sur le phénomène chimique. Cette étude préliminaire permettra notamment de mieux choisir les conditions expérimentales pour réaliser les essais de lixiviation décrits dans les chapitres suivants.

Après une présentation du logiciel de transport réactif utilisé, un équilibre eau / pâte de ciment sera simulé numériquement et comparé à des résultats expérimentaux. L'influence d'un flux et d'une hétérogénéité seront discutés. Suite à ces premiers résultats, la simulation numérique de la lixiviation d'une pâte de ciment par plusieurs eaux différentes sera présentée, depuis une eau déminéralisée jusqu'à une eau minérale.

## 1 Code de transport réactif *ToughReact* et paramètres de la modélisation

L'étude numérique est effectuée au moyen d'un modèle de transport réactif associé à une résolution numérique appelé *ToughReact*. Il s'agit d'un code géochimique utilisant la méthode des intégrales finies, développé par le Centre des sciences et de technologie des

énergies aux Etats-Unis (ESTSC). On utilise le module EOS9, conçu pour une phase aqueuse unique (Xu et al., 2012) et l'indice de saturation est utilisé pour prendre en compte les équilibres thermodynamiques (Soive et Tran, 2017) : si l'indice est positif, il y a formation d'un précipité alors que s'il est négatif le précipité est dissout. Les flux et transports sont modélisés à l'aide du principe de conservation de la masse :

$$\frac{\partial M_j}{\partial t} = -\nabla F_j + \mathbf{q}_j \quad \text{Eq. 31}$$

où  $M_j$  correspond à la masse cumulée de l'espèce chimique  $j$  (kg),  $F_j$  le flux massique de l'espèce aqueuse  $j$  ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) et  $\mathbf{q}_j$  le terme source. Les expressions de masse cumulée et flux massique sont les suivantes :

$$M_j = \emptyset S_l C_{jl} \quad \text{Eq. 32}$$

$$F_j = u_l C_{jl} - (\tau \emptyset S_l D_l) \nabla C_{jl} \quad \text{Eq. 33}$$

Où  $\emptyset$  la porosité,  $S_l$  l'indice de saturation de la phase liquide,  $C_{jl}$  est la concentration de l'espèce aqueuse  $j$  dans la phase liquide  $l$  ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ),  $u_l$  la vitesse de la phase liquide (Darcy) ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $\tau$  est la tortuosité et  $D_l$  est le coefficient de diffusion de l'espèce aqueuse  $l$  ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ) (Xu et al., 2012). Les cinétiques de dissolution et précipitation ne sont pas prises en compte dans ce modèle.

Les entrées du modèle sont les concentrations ioniques de la solution porale ainsi que de la solution lixivante, les compositions minéralogiques, le coefficient de diffusion, la porosité, la densité du matériau, la géométrie et le maillage du modèle. La composition minéralogique est celle de la pâte de ciment étudiée. Un unique coefficient de diffusion est pris en compte pour toutes les espèces chimiques dans le code ToughReact. La porosité et la densité sont des données obtenues expérimentalement. La simulation réalisée est unidimensionnelle et la tortuosité est obtenue via le coefficient de diffusion effectif :

$$D_e = \Phi * \tau * D_{eau} \quad \text{Eq. 34}$$

avec  $\Phi$  la porosité,  $D_e$  le coefficient de diffusion effectif ( $1,84 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ ) (El Hachem Ibrahim et al., 2012),  $\tau$  la tortuosité et  $D_{eau}$  le coefficient de diffusion dans l'eau ( $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Ici, la tortuosité est donc égale à 0,0184.

La méthodologie de simulation est la suivante. Dans un premier temps, l'équilibre de l'eau minérale seule est effectué, suivi de l'équilibre de la pâte cimentaire seule, de manière à éviter une discontinuité lors du premier pas de temps de la simulation de la lixiviation, qui dépendrait de la base de données utilisée. Ici la base de données utilisée est celle proposée par le BRGM en 2007 (Blanc et Lassin, 2007). Les concentrations ioniques et fractions minéralogiques obtenues sont utilisées dans la suite.

Une composition chimique de la solution porale (Tableau 17) et une composition minéralogique (Tableau 18) de la partie solide, classiques pour un ciment portland CEMI, ont été sélectionnés et ont été équilibrées à l'aide du code ToughReact. La porosité



du matériau est fixée à 20 %, valeur classique pour un matériau cimentaire de rapport E/C égal à 0,6.

Tableau 17. Composition chimique de la solution porale.

Espèces primaires	Concentration molaire (mmol.l <sup>-1</sup> )
Ca <sup>2+</sup>	1,59
pH	13,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,57
Al <sup>3+</sup>	2,90
K <sup>+</sup>	14,69
Mg <sup>2+</sup>	0,22 × 10 <sup>-11</sup>
Na <sup>+</sup>	26,71
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,21 × 10 <sup>-3</sup>
Cl <sup>-</sup>	0,94 × 10 <sup>-20</sup>

Tableau 18. Composition minéralogique de la pâte de ciment simulée.

Minéral	Proportion volumique
Calcite	0,0
Ettringite	0,0039
Monosulfoaluminate	0,0266
Portlandite	0,0646
C-S-H 1.6	0,1170

## 2 Equilibre eau / pâte de ciment

Le travail de simulation numérique effectué ici a pour principal objectif d'appréhender le phénomène physico-chimique mis en jeu lors de la lixiviation. Pour ce faire, il faut passer par des étapes intermédiaires, simplifiées. En première approche, la question de la simple mise en contact d'un échantillon de pâte cimentaire avec une petite quantité d'eau se pose. Comment les paramètres physico-chimiques varient-ils ? Quel impact la composition de l'eau a-t-elle sur les évolutions chimiques se produisant lors de la mise en contact d'une eau et d'un matériau cimentaire ? Les réponses à ses questions permettront de mieux concevoir l'influence des différents paramètres, et ainsi d'envisager une étude numérique et expérimentale plus poussée.

### 2.1 Description du modèle

Un schéma du maillage est présenté en Figure 39. Les mailles ont les mêmes dimensions : 1 mm d'épaisseur, 1 cm de hauteur et 0,1 mm de largeur. Les 100 premières mailles correspondent à la pâte cimentaire et les 10 suivantes à l'eau

lixivante. Ainsi, le rapport du volume d'eau agressif par unité de surface de l'interface est égal à 0,001 m. Dans cette partie, l'évolution de la porosité du matériau n'est pas prise en compte dans le calcul. Le pas de temps maximal est fixé à 300 s.

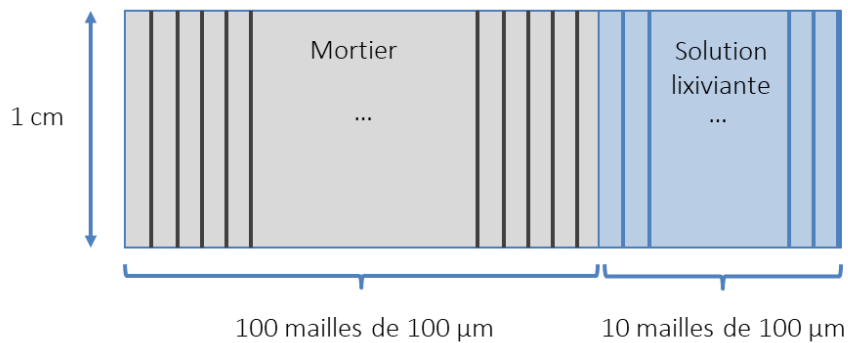


Figure 39. Schéma du maillage de la simulation numérique de la mise en contact d'un échantillon de pâte cimentaire avec de l'eau lixivante.

Les compositions chimiques des eaux agressives utilisées pour la simulation sont présentées dans le Tableau 19. Elles sont le résultat de simulations initiales permettant de vérifier l'équilibre des eaux seules, sans pâte de ciment. Il s'agit d'une eau déminéralisée (ED) et de deux eaux minérales naturelles, qui permettent de créer un déséquilibre initial avec la solution porale du matériau. Leur agressivité diffère et peut être décrite par l'indice de Langelier : ainsi l'eau dure LG+0.5 est entartrante et l'eau douce LG-1.0 est agressive.

Tableau 19. Composition chimique des eaux agressives utilisées lors de la simulation numérique

	ED (mol/l)	LG+0.5 (mol/l)	LG-1.0 (mol/l)
Ca <sup>2+</sup>	1,00E-20	5,985x10 <sup>-3</sup>	3,00x10 <sup>-4</sup>
pH	7,00	7,00	7,00
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,00E-20	6,10x10 <sup>-3</sup>	1,21x10 <sup>-3</sup>
Al <sup>3+</sup>	1,00E-20	1,00x10 <sup>-3</sup> 20	1,00x10 <sup>-20</sup>
K <sup>+</sup>	1,00E-20	1,00x10 <sup>-3</sup> 20	1,50x10 <sup>-4</sup>
Mg <sup>2+</sup>	1,00E-20	1,73x10 <sup>-3</sup>	3,30x10 <sup>-4</sup>
Na <sup>+</sup>	1,00E-20	2,26x10 <sup>-4</sup>	5,20x10 <sup>-4</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,00E-20	4,162x10 <sup>-3</sup>	9,00x10 <sup>-5</sup>
Cl <sup>-</sup>	1,00E-20	1,00x10 <sup>-3</sup> 20	4,20x10 <sup>-4</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,00E-20	8,0x10 <sup>-5</sup>	1,30x10 <sup>-4</sup>

## 2.2 Protocole expérimental : essai de lixiviation préliminaire

Les résultats obtenus par l'essai dit préliminaire seront comparés à ceux issus de la simulation numérique utilisée dans les travaux de cette thèse (chapitre III). Sa simplicité

doit permettre une comparaison aisée avec le numérique, ainsi qu'une bonne compréhension des résultats.

Dans chacune des eaux minérales sélectionnées et de l'eau déminéralisée sont placées trois éprouvettes de mortier de 2 cm de diamètre et 17 cm de hauteur. Aucune agitation n'est effectuée. L'eau n'est pas renouvelée au cours de l'essai de manière à être aisément comparé aux simulations numériques. Un suivi des paramètres de l'eau est fait pendant les premières 24 heures. Etant donné la très courte durée de l'essai, celui-ci ne permet pas réellement l'étude de la lixiviation du mortier à proprement parler, mais plutôt de l'évolution des paramètres de la solution lors du contact entre un mortier et de l'eau minérale.

## 2.3 Résultats numériques et comparaison avec l'étude expérimentale

### 2.3.1 Ions calcium et hydrogénocarbonates

Le suivi des évolutions des concentrations ioniques peut être aisément obtenu par simulation numérique. La Figure 40 montre l'évolution de deux ions clés dans le phénomène de lixiviation par des eaux minérales : les ions calcium (Figure 40a) et les ions hydrogénocarbonates (Figure 40b). Les évolutions en concentration en ions calcium des trois eaux n'ont pas la même allure. L'eau déminéralisée voit sa quantité d'ions calcium augmenter dans le temps (passant de 0 mmol/l à 2,77 mmol/l après trois jours de dégradation). Ce résultat provient directement de la lixiviation des minéraux calciques de la matrice cimentaire. Des ions calcium sont donc relargués dans l'eau lixiviante, entraînant une augmentation de leur quantité en solution.

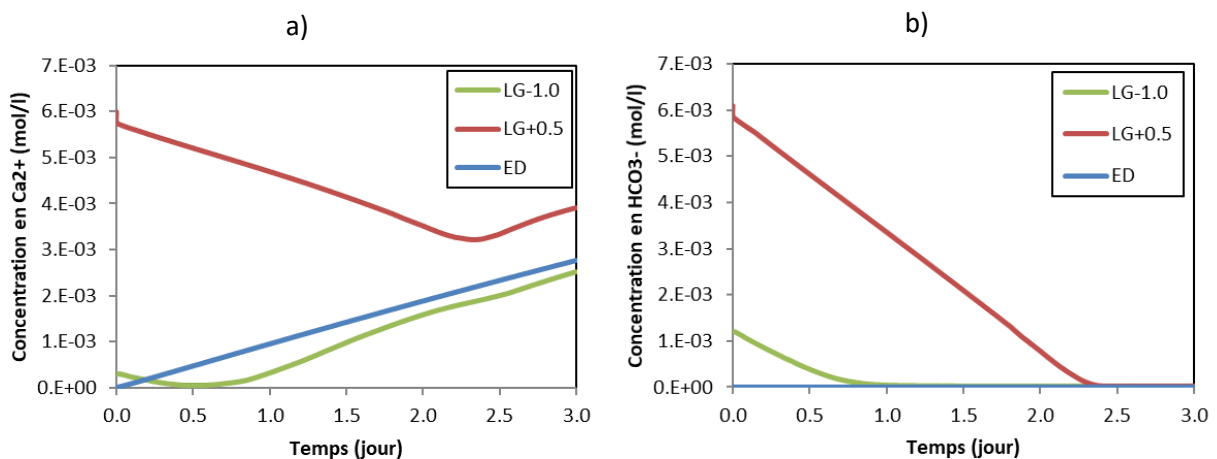


Figure 40. Evolution numérique de la concentration en ions calcium (a) et ions hydrogénocarbonates (b) des eaux lixiviantes en contact avec le matériau cimentaire.

A contrario, pour les eaux minérales, la quantité d'ions calcium diminue (5,76 mmol/l à 3,23 mmol/l en 2,25 jours pour LG+0.5 et de 0,29 mmol/l à  $4,87 \times 10^{-2}$  mmol/l après 0,6

jours pour LG-1.0), puis la concentration augmente (jusqu'à 3,87 mmol/l pour LG+0.5 et 2,71 mmol/l pour LG-1.0 après trois jours). La diminution peut s'expliquer par la formation de calcite, ayant lieu en parallèle de la lixiviation des produits d'hydratation. Ces deux phénomènes sont couplés puisqu'ils font intervenir des ions calcium tous les deux. La formation de calcite consomme des ions calcium quand le phénomène de lixiviation entraîne un relargage de ces derniers. La diminution de la quantité d'ions calcium, dans le cas des eaux minérales, est l'effet de la formation de calcite en surface de l'éprouvette. Ce constat ne signifie pas que la lixiviation n'a pas encore commencé, mais que l'effet de celle-ci n'est pas encore observable via le suivi de la quantité d'ions calcium en solution. Ceci pourrait s'expliquer par la localisation des phénomènes et notamment les transports qu'ils nécessitent. Dans le cas de la lixiviation, il est possible qu'il faille d'abord que les ions agressifs soient transportés à l'intérieur de la matrice cimentaire, via un gradient de concentration, et qu'ensuite seulement les réactions de dissolution de minéraux calciques pourraient avoir lieu. L'effet sur la quantité d'ions calcium dans la solution lixiviante ne serait alors observable que lorsque les ions calcium auront été transportés, ensuite, à l'extérieur de la matrice cimentaire. Evidemment, cette diminution d'ions calcium ne peut être observée avec l'eau déminéralisée, puisqu'elle ne contient aucun ion à l'origine.

Concernant l'évolution des ions hydrogénocarbonates (Figure 40), leur quantité diminue continuellement lors de la mise en contact d'eaux minérales avec le matériau cimentaire, passant de 5,88 mmol/l à 0 mmol/l pour LG+0.5 et de 1.07 mmol/l à 0 mmol/l pour LG-1.0. Cette diminution corrobore l'idée que de la calcite est formée, consommant les ions carbonates, selon l'équation suivante :



On peut constater que les ions carbonates sont totalement consommés. Ceci s'explique par le fait que l'atmosphère n'est pas simulée dans ce modèle numérique, et donc les ions carbonates ne sont pas alimentés en parallèle de leur consommation par la formation de calcite. D'ailleurs, on peut noter que la quantité d'ions carbonates reste nulle dans le cas de l'eau déminéralisée. De même, la date à laquelle ils sont totalement consommés (Figure 40b) coïncide avec une inversion des courbes représentant l'évolution de la quantité d'ions calcium dans l'eau agressive. L'eau dure (respectivement l'eau douce) devient exempte d'ions hydrogénocarbonates après environ 2,3 jours (respectivement 19 heures) et la quantité d'ions calcium augmente après 2,3 jours environ (respectivement 14 heures). Il est donc possible que l'augmentation des ions calcium soit liée à l'arrêt de la formation de calcite dû à la consommation totale des ions carbonates. On constate ici l'intérêt d'étudier ces deux courbes en parallèle. Tandis que l'évolution des ions calcium peut être reliée à plusieurs réactions chimiques ayant un effet parfois contradictoire, telle que la dissolution de portlandite, de monosulfoaluminates ou de C-S-H et la précipitation de calcite ou ettringite, l'évolution d'ions carbonates ne peut être relié qu'à la formation de calcite dans ce modèle. Elle permet donc une meilleure lecture de l'évolution des ions calcium.

### 2.3.2 Dureté calcique et titre alcalimétrique complet

De manière à pouvoir être comparées aux données expérimentales, les quantités d'ions calcium et d'ions hydrogencarbonates obtenues numériquement sont traduites en valeurs de dureté calcique et de titre alcalimétrique complet (Figure 41), (Figure 42). Etant donné que les cinétiques de dissolution et de précipitation ne sont pas prises en compte dans le modèle numérique, il n'est pas étonnant de constater qu'elles ne correspondent pas à celles obtenues en laboratoire pour cet essai de mise en contact de l'eau et du mortier. En effet, il s'agit d'un essai d'équilibre de l'eau, spécifique car la cinétique est complètement régie par celles des réactions. Pour les essais numériques de lixiviation présentés par la suite, la cinétique est principalement pilotée par la diffusion, ce qui devrait réduire cet effet et permettre une meilleure correspondance de la cinétique numérique obtenue. En ce qui concerne la dureté calcique, on constate que l'allure de la courbe est la même que celle obtenue en laboratoire. En revanche, ce n'est pas le cas pour le titre alcalimétrique complet. Numériquement, il diminue continuellement, jusqu'à être nul, alors qu'expérimentalement, il augmente pour les trois eaux différentes lors de la première journée. La diminution de la quantité en ions carbonates était expliquée par la formation de calcite. Ainsi, une source d'ions carbonates semble présente expérimentalement. Plusieurs hypothèses peuvent être énoncées. L'atmosphère pourrait pourvoir en ions hydrogencarbonates via le dioxyde de carbone, ou bien le ciment utilisé pourrait être en partie carbonaté. D'ailleurs, le suivi du titre alcalimétrique complet sur une semaine (Figure 43) (qui a eu lieu lors d'une seconde expérience) montre qu'il devient constant après quatre jours. Par ailleurs, l'absence d'échanges gazeux limite aussi la pertinence du modèle vis-à-vis du dispositif expérimental.

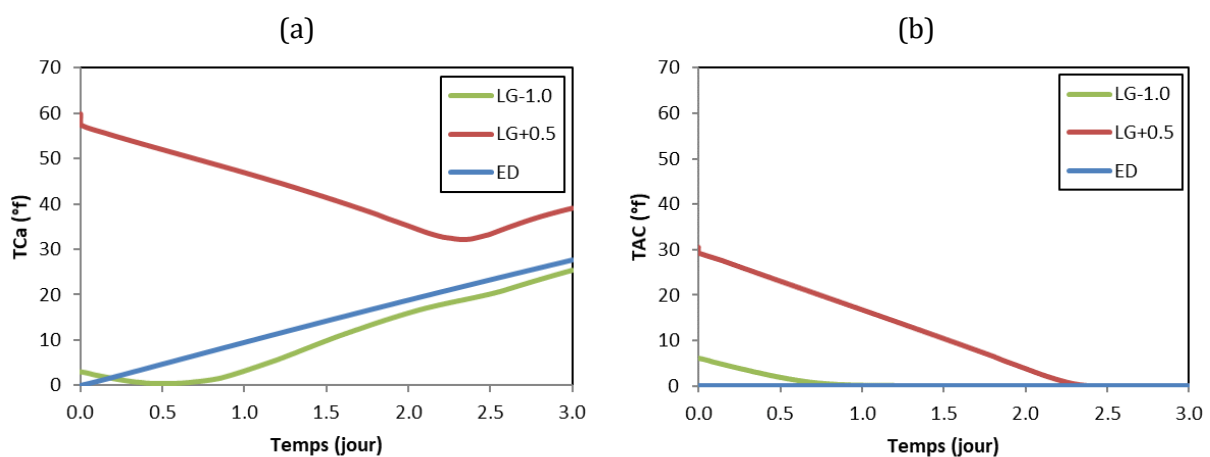


Figure 41. Evolution numérique de la dureté calcique (a) et du titre alcalimétrique complet (b) des eaux lixiviantes en contact avec le matériau cimentaire.

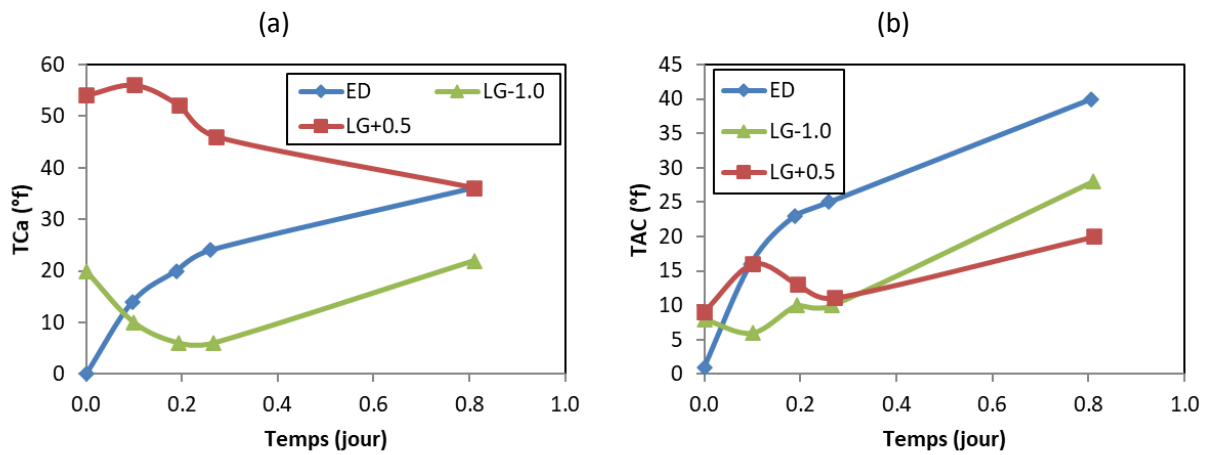


Figure 42. Evolution expérimentale de la dureté calcique (a) et du titre alcalimétrique complet (b) des eaux lixiviantes en contact avec le mortier.

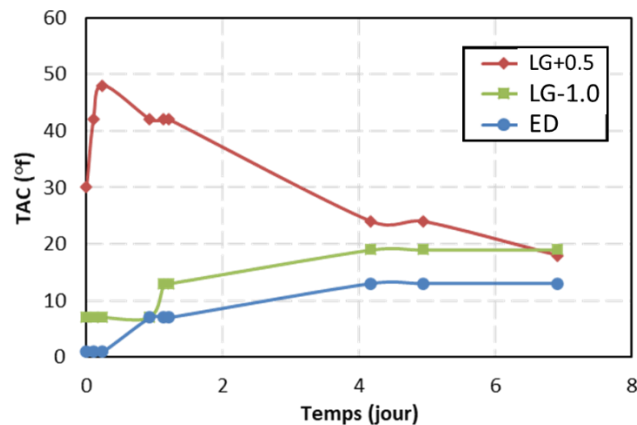


Figure 43. Evolution expérimentale du titre alcalimétrique complet des eaux lixiviantes en contact avec le mortier.

### 2.3.3 pH

L'évolution du pH pendant l'attaque peut aussi être déduit de la simulation numérique (Figure 44a). Les matériaux cimentaires sont constitués de minéraux stables à un pH élevé, leur solution porale s'équilibre à un pH environ égal à 13. Etant donné que l'eau lixiviante est en quantité limitée, il est attendu que son pH augmente de manière à se mettre à l'équilibre avec celui du matériau cimentaire, et donc atteindre une valeur proche de 13. C'est effectivement ce qui peut être observé sur la Figure 44, mais avec des cinétiques différentes entre les solutions. Le pH de 11 est atteint après 6 heures environ pour l'eau déminéralisée, 19 heures pour l'eau douce LG-1.0 et 2,6 jours pour l'eau dure LG+0.5. Ce résultat s'explique par l'effet tampon des eaux minérales et en particulier de l'eau dure, dû aux ions hydrogencarbonates.

L'évolution expérimentale du pH, présentée dans la Figure 44, peut être également comparée à celle obtenue à l'aide du modèle numérique. En laboratoire, le pH de l'eau

déminéralisée est également celui qui évolue le plus rapidement. Il atteint 11,2 en cinq heures et 11,9 en 19 heures. L'eau douce évolue de manière relativement similaire, son pH atteignant 10,8 après cinq heures et 11,5 après 19 heures. En revanche, le pH de l'eau dure évolue moins rapidement et atteint 10,2 au bout de 19 heures. Comme les cinétiques de dissolution et de précipitation ne sont pas prises en compte dans le modèle numérique, il n'est pas anormal que les cinétiques ne correspondent pas aux résultats expérimentaux. On constate cependant que l'évolution relative des courbes est la même.

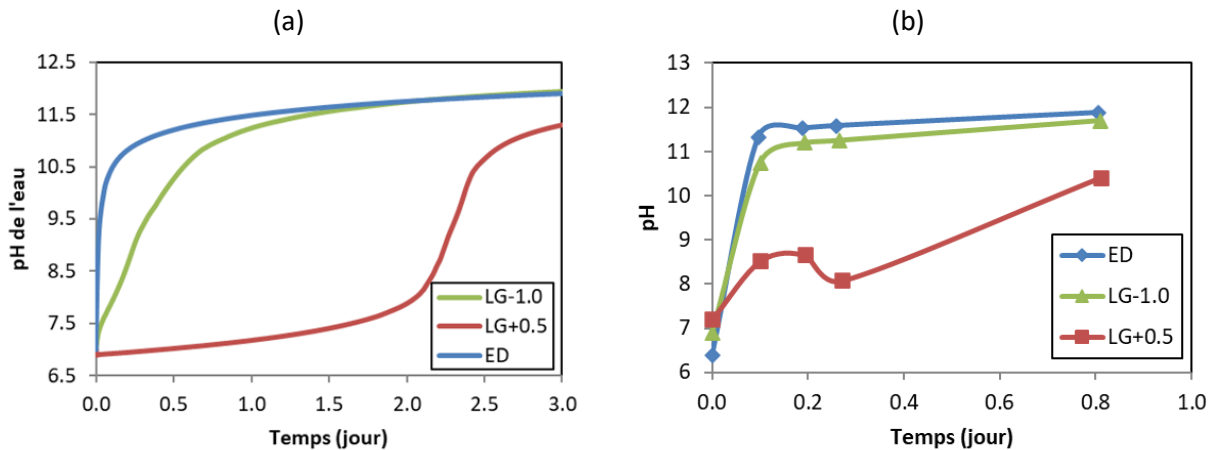


Figure 44. Evolution du pH des eaux lixiviantes en contact avec le matériau cimentaire. (a) Numérique. (b) Expérimental.

### 2.3.4 Calcite

La formation de calcite en fonction de la profondeur de l'échantillon est disponible en Figure 45. La profondeur 0 correspond à l'interface entre l'eau agressive et le matériau. Les valeurs négatives correspondent à l'eau agressive, et les valeurs positives à la pâte de ciment. Pour les deux solutions, on constate que la calcite se forme principalement à l'interface solution / matériau. Elle atteint environ 14 % dans le cas des deux eaux minérales, et donc ferme une grande partie de la porosité, initialement égale à 18 %. Dans le cas de l'eau dure, une partie de la calcite se forme également à l'intérieur de la pâte de ciment, dans une proportion plus faible, représentant 2 % en volume. On peut observer qu'une quantité de calcite plus importante est formée en contact de l'eau dure LG+0.5. Ce résultat s'explique par la quantité plus importante d'ions hydrogénocarbonates présents initialement (Figure 40b). Etant donné que ces derniers sont le facteur limitant de la réaction, dans ce modèle numérique, l'eau douce a pu former moins de calcite. L'eau déminéralisée n'a pas entraîné la formation de calcite.

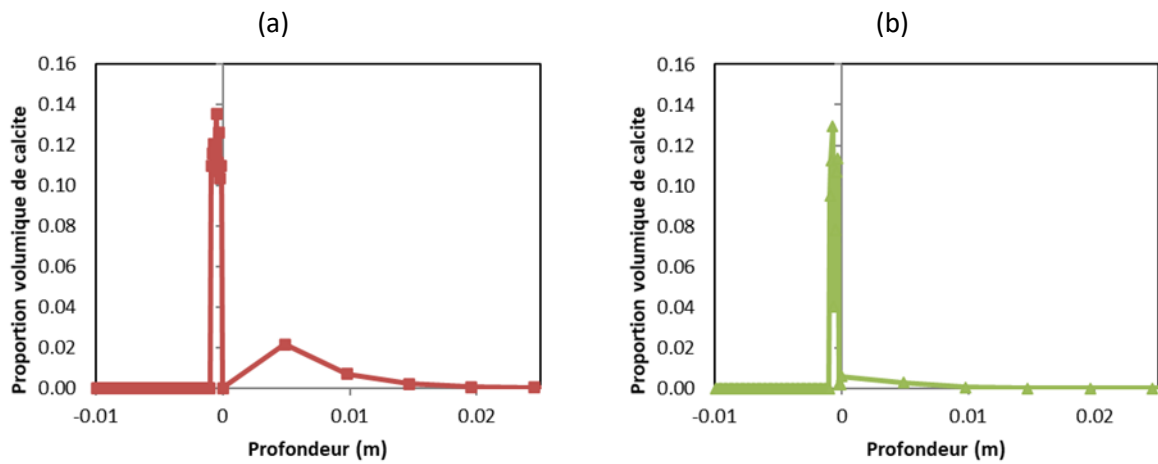


Figure 45. Evolution numérique de la proportion volumique en calcite dans LG+0.5 (a) et LG-1.0 (b) le long de la profondeur de l'échantillon de matériau cimentaire.

De manière à vérifier expérimentalement la présence de calcite, des analyses thermogravimétriques (ATG) sont effectuées. Les éprouvettes de mortier sont immergées cinq mois dans les différentes eaux. Chacune d'elle est ensuite filtrée et les résidus obtenus sont analysés par ATG. Pour chaque résidu, le seul minéral réellement identifiable est la calcite (Tableau 20). Une faible quantité de portlandite (6 %) est retrouvée dans le résidu recueilli dans l'eau dure, et le restant des résidus est apparu non identifiable par ATG. Il s'agit vraisemblablement de granulats détachés. La présence de calcite dans l'eau déminéralisée dans une proportion non négligeable (33 %) est a priori surprenante et en désaccord avec celui obtenu numériquement. La différence pourrait s'expliquer par la présence de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère du laboratoire, non prise en compte dans la simulation numérique, qui a pu entraîner la présence d'ions carbonates.

Tableau 20. Proportion massique de calcite du résidu en fonction de l'eau lixiviante obtenue par ATG.

Eau lixiviante	Proportion massique de calcite du résidu
LG+0.5	75 %
LG-1.0	59 %
ED	33 %

La Figure 46 montre l'évolution numérique de la proportion volumique de portlandite à l'interface avec l'eau lixiviante, pendant la mise en contact du matériau cimentaire avec un volume fini d'eau. Initialement, la quantité de portlandite est la même puisqu'il s'agit du même matériau immergé. Ensuite, la lixiviation de la portlandite ne suit pas la même cinétique selon que le matériau soit en contact avec une eau minérale ou déminéralisée. En trois jours, la proportion volumique de portlandite au bord du matériau cimentaire atteint 3,7 % avec de l'eau déminéralisée alors qu'elle chute à 1,8 % avec des eaux



minérales. Etant donné que la différence entre les deux types d'eau réside dans la formation de calcite, on peut faire l'hypothèse que celle-ci explique la différence de cinétique. En effet, comme énoncé précédemment, il semblerait que la formation de calcite tende à accélérer la lixiviation des minéraux calciques présents dans la pâte cimentaire. La formation de calcite consomme des ions calcium de l'eau lixiviante, et ainsi maintient le gradient de concentration en ions calcium entre la solution porale et l'eau lixiviante, qui semble accélérer la cinétique de dissolution des minéraux calciques. Ainsi, la formation de calcite en surface du matériau joue ici un rôle de pompe à ions calcium. Numériquement, cet effet peut persister étant donné que dans ce cas, l'évolution de la porosité n'est pas prise en compte, et donc le coefficient de diffusion effectif n'évolue pas avec la dégradation. Ainsi, l'effet de colmatage de la porosité par la formation de calcite en surface n'intervient pas (Figure 45).

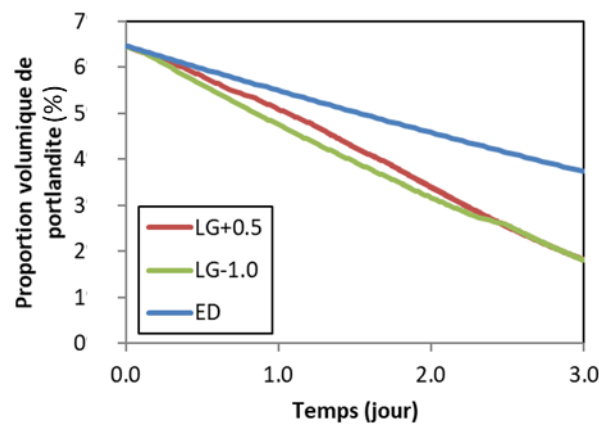


Figure 46. Evolution numérique de la proportion volumique en portlandite à l'interface entre l'eau lixiviante et le matériau cimentaire.

## 2.4 Influence du flux

De manière à mieux appréhender l'influence des différents paramètres, un flux de vitesse d'1 cm/s a été intégré au modèle de lixiviation par de l'eau déminéralisée, de façon parallèle à l'interface eau lixiviante / matériau cimentaire.

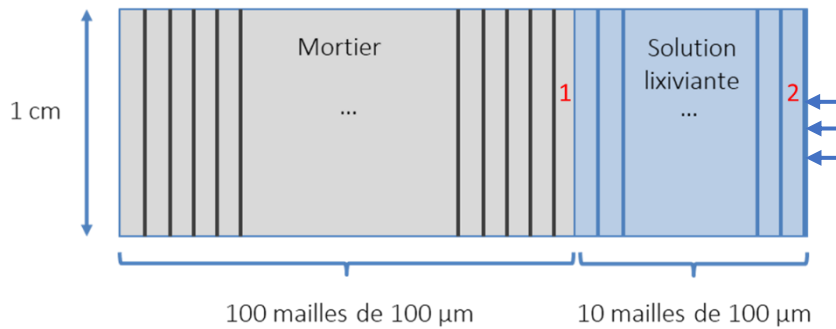


Figure 47. Schéma d'appellation des cellules.

L'évolution de plusieurs paramètres est répertoriée dans le Tableau 21, dont le schéma en Figure 47 a pour objectif de faciliter la compréhension. Les résultats numériques montrent que quel que soit le paramètre étudié, tout va dans le sens d'une augmentation de l'agressivité lorsqu'un flux est appliqué à l'eau lixiviante : la dissolution de la portlandite est plus sévère (après dix jours, présence de 3,3 % de portlandite au bord avec un flux contre 5,4 % sans flux), ce qui entraîne une augmentation de la porosité (13 % avec flux contre 11 % sans flux) et une diminution du pH côté pâte de ciment (12,4 au bord du matériau cimentaire avec flux contre 12,6 sans flux). Les ions issus de la dissolution de la portlandite sont relargués dans l'eau lixiviante, ce qui entraîne rapidement une augmentation du pH en l'absence d'un flux. Le pH initial de l'eau est égal à 7 et il devient égal à 11,3 après dix jours de lixiviation. En revanche, le pH de l'eau déminéralisée reste sensiblement constant (7,0 initialement contre 7,1 après dix jours). Ceci est dû au fait que le flux appliqué est en circuit ouvert.

Tableau 21. Résultats à 10 jours de la lixiviation par de l'eau déminéralisée, avec et sans flux.

Résultats	N° cellule	Sans flux	Avec flux
pH	2	11,3	7,1
pH	1	12,6	12,4
Portlandite	1	5,4 %	3,3 %
Calcite	1	0,0 %	0,0 %
Porosité	1	11 %	13 %

## 2.5 Conclusion intermédiaire

Cette modélisation simple d'une mise en contact d'un échantillon de pâte de ciment CEMI avec une quantité d'eau finie a pour objectif de mieux appréhender la physico-chimie du mécanisme de lixiviation par les eaux minérales, du point de vue de sa cinétique, de l'interdépendance des phénomènes et des indicateurs de suivi. La simplicité des phénomènes simulés a permis une comparaison qualitative avec des

résultats expérimentaux, afin de s'assurer de la capacité du modèle numérique utilisé à décrire les systèmes étudiés dans ces travaux.

La formation de calcite a pu être analysée à travers l'essai numérique. Elle semble débiter dès la mise en contact de l'eau avec la pâte de ciment, et se former principalement à l'interface entre les deux phases, côté matériau cimentaire. Ainsi, la précipitation de calcite et la dissolution des minéraux calciques est concomitante. Les ions calcium sont un indicateur global du phénomène, car les deux réactions précédentes sont couplées, puisque la formation de calcite consomme des ions calcium quand le phénomène de lixiviation entraîne un relargage de ces derniers. Numériquement, il est possible de découpler les deux phénomènes en suivant l'évolution des ions carbonates, eux-mêmes reliés uniquement à la formation de calcite. Expérimentalement, ce suivi n'est pas possible, car les ions carbonates sont apportés notamment par l'atmosphère. En ce qui concerne la cinétique, elle ne peut être étudiée que de manière relative car tous les paramètres expérimentaux n'ont pu être identifiés ou déterminés expérimentalement, notamment le coefficient de diffusion.

L'impact de la présence d'un flux continu dans l'eau lixiviante a confirmé qu'un renouvellement de cette dernière est favorable à la lixiviation de la pâte cimentaire et constitue ainsi un vecteur d'accélération de l'attaque.

Cette étude s'est attachée à comparer les évolutions résultantes de la mise en contact d'un matériau cimentaire avec de l'eau déminéralisée et deux eaux minérales. La physico-chimie des eaux minéralisées étant complexe, la partie suivante s'attachera à décrire la lixiviation par des solutions plus simples, permettant de comprendre l'influence propre des différents ions.

### **3 De l'eau déminéralisée à l'eau minérale**

Cette étude constitue un premier pas dans la compréhension des mécanismes en jeu pendant la lixiviation d'un matériau cimentaire par une eau minérale dont la chimie peut être complexe, du fait du grand nombre d'ions présents et de leur interconnexion. Ainsi, pour être capable de comprendre le fonctionnement de la lixiviation par une eau minérale, il peut être intéressant de travailler avec des eaux simplifiées, intermédiaires entre les eaux déminéralisée et minérales. Deux solutions simplifiées sont alors simulées à l'aide du même code de transport réactif. Les résultats obtenus sont détaillés dans cette partie.

### 3.1 Description du modèle

L'échantillon de pâte de ciment modélisé mesure 2 mm de profondeur. La surface exposée à l'eau agressive mesure 1 cm de hauteur et 1 mm de largeur. Le matériau cimentaire est maillé en une dimension avec 200 cellules de même taille (Figure 48), la répartition solution lixiviante / matériau étant différente que dans les paragraphes précédents. L'eau agressive est représentée par cinq cellules de même dimension, avec un facteur volumique allant de  $10^5$  to  $10^{80}$ , de manière à simuler une eau agressive de volume infini, contrairement aux simulations précédentes. Le pas de temps maximal a été fixé de sorte à vérifier la condition de Neumann :

$$\frac{2D_p \Delta t}{\Delta x^2} \ll 1 \quad \text{Eq. 36}$$

où  $D_p$  est le coefficient de diffusion, égal à  $1,84 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s d'après (El Hachem Ibrahim, 2010),  $\Delta x$  la taille des cellules et  $\Delta t$  le pas de temps.

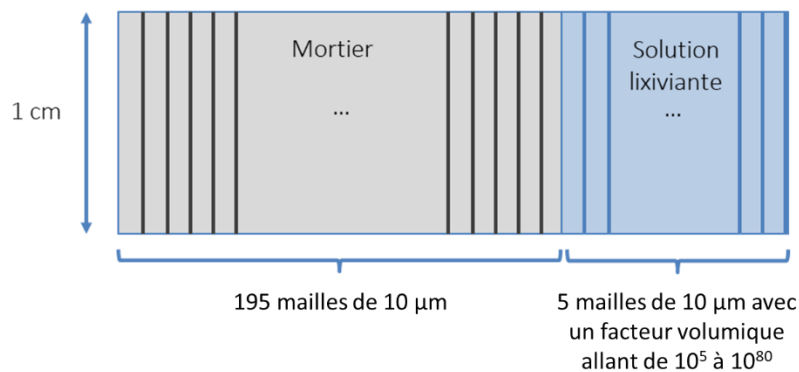


Figure 48. Schéma général du maillage utilisé dans la simulation numérique.

Quatre eaux lixiviantes sont utilisées dans la simulation, allant d'une eau déminéralisée (ED) à une eau minérale (EM), en ajoutant des ions carbonates et calcium, successivement (respectivement Carb1 et Carb1Ca1) (Tableau 22). Les durées de la simulation sont de six mois et de deux ans. Dans cette simulation, l'évolution de la porosité du matériau cimentaire n'est pas prise en compte.

Tableau 22. Composition chimique des eaux lixiviantes.

Espèces primaires	Concentration molaire (mol.l <sup>-1</sup> )			
	ED	Carb1	Carb1Ca1	EM
Ca <sup>2+</sup>	0,0	0,0	3,0×10 <sup>-4</sup>	3,0×10 <sup>-4</sup>
pH	7,0	7,0	7,0	7,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,0	1,2×10 <sup>-3</sup>	1,2×10 <sup>-3</sup>	1,2×10 <sup>-3</sup>
Al <sup>3+</sup>	0,0	0,0	0,0	0,0
K <sup>+</sup>	0,0	0,0	0,0	1,5×10 <sup>-4</sup>
Mg <sup>2+</sup>	0,0	0,0	0,0	3,3×10 <sup>-4</sup>
Na <sup>+</sup>	0,0	0,0	0,0	5,2×10 <sup>-4</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,0	0,0	0,0	9,0×10 <sup>-5</sup>
Cl <sup>-</sup>	0,0	0,0	0,0	4,2×10 <sup>-4</sup>

### 3.2 Lixiviation par de l'eau déminéralisée

Les résultats numériques des concentrations ioniques, des proportions minérales et de la porosité sont tracées en fonction de la profondeur de l'échantillon après six mois de dégradation dans une eau déminéralisée (Figure 49). L'analyse de ce graphique permet de diviser l'échantillon en cinq zones. Dans la zone 1, à partir de 0,37 mm de profondeur dans l'échantillon, les concentrations ioniques, les proportions minéralogiques et la porosité ne sont pas affectées. Ensuite, la portlandite est progressivement dissoute, augmentant la porosité de l'échantillon (zone 2). Quand la portlandite est totalement dissoute, ce sont les monosulfoaluminates qui commencent à être dissouts, en même temps que de l'ettringite est précipitée (zone 3). La porosité augmente encore, avec une pente plus douce. Une fois que les monosulfoaluminates sont totalement dissous, la création d'ettringite augmente de façon rapide et le matériau se densifie dans cette zone (zone 4), jusqu'à ce que l'ettringite remplisse totalement la porosité, à une profondeur d'environ 0,06 mm (zone 5). La calcite n'est pas formée, puisque l'eau déminéralisée simulée ne contient aucun ion carbonate. L'évolution des C-S-H ne peut être quantifiée dans ce modèle, puisque la dissolution de ces derniers n'est pas reproduite de manière réaliste dans la base de données thermodynamiques utilisée, qui ne contient pas d'états intermédiaires de C-S-H progressivement décalcifiés (Hilloulin, 2015).

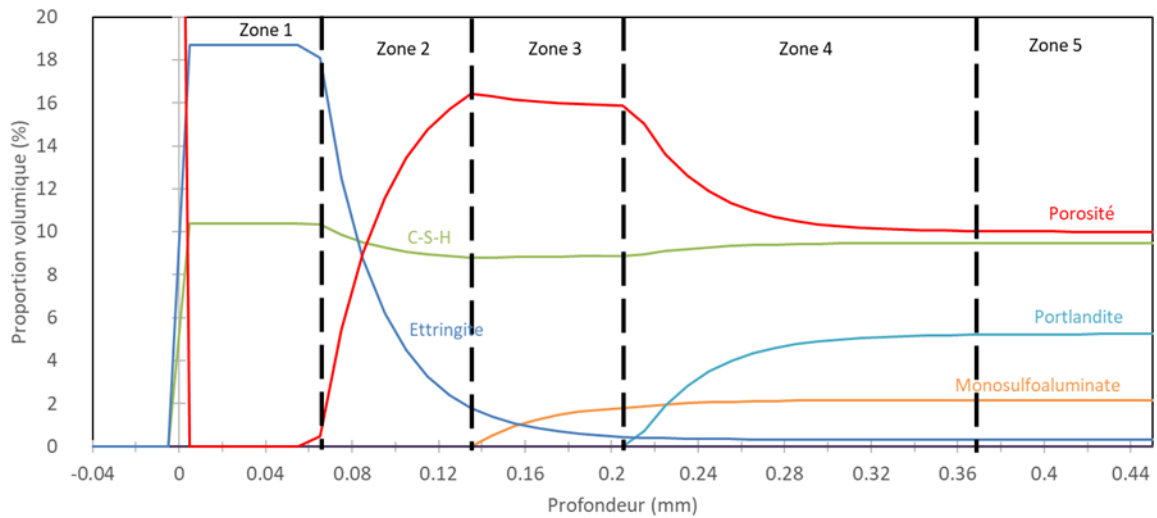


Figure 49. Proportion volumique des espèces solides et concentrations ioniques déterminées par le modèle après six mois de lixiviation par une eau déminéralisée.

Cette attaque, par de l'eau déminéralisée, a été étudiée expérimentalement par Planel et al., 2006, sur une pâte ayant un rapport E/C égal à 0,4. Une analyse par diffractométrie à rayons X avait permis l'obtention d'un profil des phases minéralogiques, après une immersion de 12 semaines dans de l'eau déminéralisée. La formation d'ettringite avait été mise en évidence, entre une profondeur de 0,4 mm et 1,5 mm. Contrairement à notre simulation, l'ettringite n'était pas formée à la surface de l'éprouvette. En effet, l'eau lixiviante est maintenue à un pH égal à 7 dans ce protocole expérimental. L'ettringite n'étant pas stable à un pH inférieur à 10, il est normal qu'elle ne se forme pas en surface. La principale autre différence est que l'ettringite commence à être créée alors que la portlandite n'est pas encore totalement dissoute. Des chercheurs ont aussi modélisé la lixiviation par l'eau déminéralisée et ont également pu observer la précipitation d'ettringite là où les monosulfoaluminates sont dissouts. Ils ont remarqué que la précipitation d'ettringite n'est possible qu'en présence d'ions calcium ajoutés depuis l'extérieur à la solution porale (Barcelo et al., 2005). Contrairement à nos résultats, ils ont obtenu la dissolution simultanée de la portlandite et des monosulfoaluminates.

### 3.3 Lixiviation par de l'eau minéralisée

#### 3.3.1 Evolution des phases présentes

De manière à comprendre l'impact du degré de minéralisation de l'eau sur la lixiviation d'un matériau cimentaire, deux eaux artificielles ont été simulées : Carb1 est une eau déminéralisée à laquelle des ions carbonates ont été ajoutés artificiellement, et Carb1Ca1 est construite à partir d'eau déminéralisée à laquelle à la fois des ions carbonates et des ions calcium ont été ajoutés. La Figure 50e montre les quantités de minéraux formés dans le matériau après six mois de lixiviation simulée numériquement.

Les Figure 50a et Figure 50b portent sur les minéraux dissous et les Figure 50c et Figure 50d sur les minéraux précipités. La Figure 50e représente la somme globale des variations de quantité de minéraux et donne une indication sur l'évolution de la porosité.

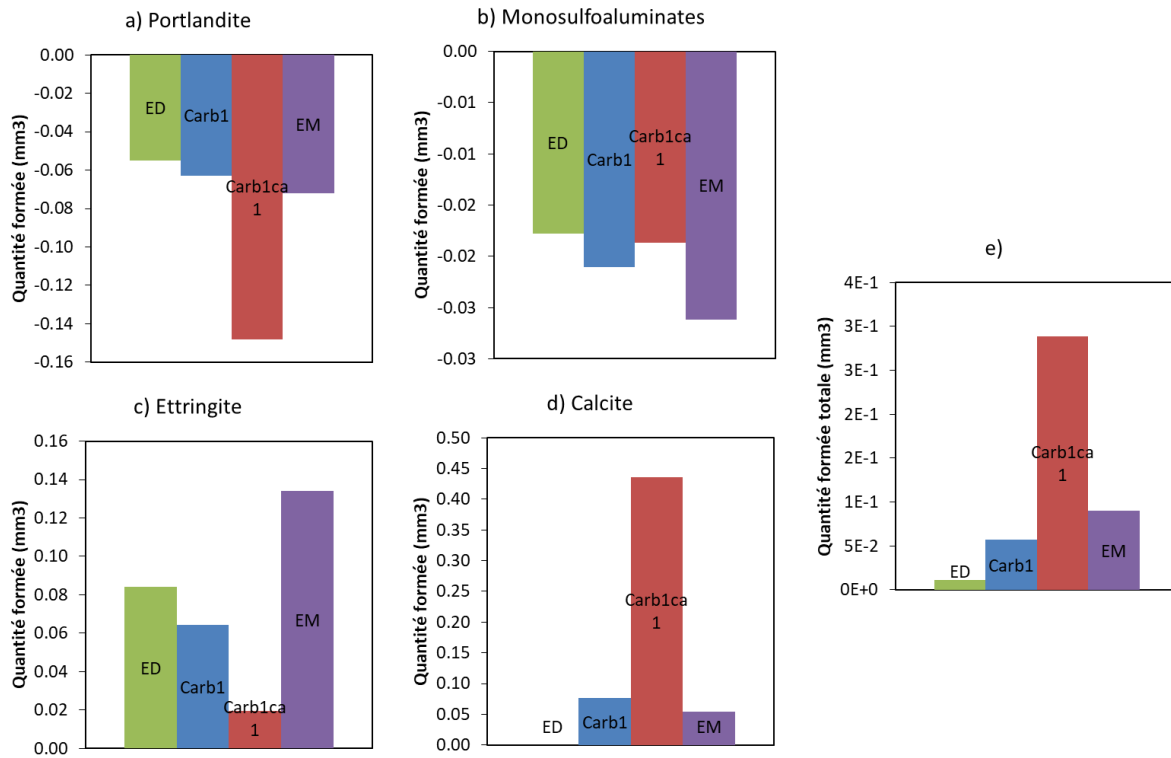


Figure 50. Quantités de minéraux formés après six mois de lixiviation en fonction de l'eau lixiviante utilisée. a) Portlandite. b) Monosulfoaluminates. c) Ettringite. d) Calcite. e) Total des minéraux précipités et dissouts.

Quand des ions carbonates sont ajoutés à l'eau déminéralisée, le principal phénomène est la précipitation de calcite (Figure 50d), due à la réaction entre les ions carbonates de la solution et les ions calcium issus de la dissolution des minéraux calciques de la matrice cimentaire, c'est-à-dire ici la portlandite et les monosulfoaluminates. Ces derniers sont dissous en plus grande quantité lorsque des ions carbonates sont présents dans l'eau, probablement du fait de la formation de calcite, qui consomme des ions calcium. Ainsi, les quotients de réactions de dissolution restent en dessous des constantes d'équilibre, et la quantité de minéraux dissoute augmente.

Carb1Ca1 se distingue de Carb1 de par la présence d'ions calcium dans sa composition chimique. Sa mise en contact avec le matériau cimentaire entraîne une formation de calcite relativement importante (Figure 50d). Ce résultat peut s'expliquer par la présence d'ions calcium initialement disponibles dans l'eau, et la faible minéralité de l'eau. D'ailleurs, on ne retrouve pas cette augmentation si importante pour l'eau minérale EM, qui contient une plus grande quantité d'autres ions. Carb1Ca1 engendre

également une dissolution significative de portlandite (Figure 50a). L'approche classique est de considérer que la dissolution de la portlandite entraîne la formation de calcite, en libérant des ions calcium qui serviront de réactif pour la précipitation de calcite. Ce qui est montré ici, c'est que le phénomène semble présenter une sorte « boucle de rétroaction négative », dans le sens où la précipitation de calcite augmente le gradient en calcium, qui, à son tour, favorise la lixiviation de la portlandite. La calcite apparaît donc comme moteur de la dissolution de portlandite. Moins d'ettringite est formée (Figure 50c), probablement à cause de la grande quantité de calcite formée.

Les résultats obtenus avec EM sont proches de ceux de Carb1, à l'exception de la quantité d'ettringite formée, qui est plus importante avec EM (Figure 50c). Il peut être observé que la présence d'autres ions réduit l'impact des ions calcium, et en particulier leur faculté à créer de la calcite, et donc à dissoudre de la portlandite. On peut en déduire que les phases minérales étudiées ont une stabilité couplée et que ces ions influencent leur solubilité.

La somme totale relative donnée en Figure 50e montre, contrairement à ce qui peut être observé dans les études expérimentales (Cherki El Idrissi et al., 2019), que l'eau déminéralisée n'engendre pas de perte de volume. Dans cette étude, aucun flux n'est appliqué sur la solution lixivante, ce qui pourrait favoriser la création d'ettringite au bord du matériau et ainsi compenser la perte de volume due à la dissolution des minéraux calciques de la matrice cimentaire. Cependant, il peut être observé que l'eau minérale entraîne malgré tout une plus grande quantité de minéraux formés que l'eau déminéralisée (Figure 50e).

Les proportions minéralogiques et la porosité au sein du matériau en contact avec l'eau minérale sont représentées à la Figure 51. Aucune évolution n'a lieu au cœur de l'échantillon de matériau cimentaire (zone 5). Les zones 3 et 4 sont semblables à celles obtenues en mettant le mortier en contact avec de l'eau déminéralisée (Figure 49) : dissolution de la portlandite et des monosulfoaluminates. De la calcite et de l'ettringite sont créées en zone 2, jusqu'à ce que la porosité soit entièrement colmatée (zone 1). L'évolution de la porosité est proche de celle obtenue avec de l'eau déminéralisée : une zone d'une porosité initiale (zone 5, au cœur), suivie d'une zone poreuse (zone 3) et d'une zone dense au bord de l'échantillon (zone 1).

Il peut être observé que la calcite et l'ettringite commencent à précipiter lorsque la portlandite est totalement dissoute, mais leur précipitation augmente lorsque les monosulfoaluminates sont totalement dissous. Badouix a observé la même évolution de porosité en étudiant expérimentalement une pâte de ciment portland ayant subi une lixiviation de sept mois dans une solution de nitrate de calcium, avec un microscope à balayage électronique. La zone dense en surface de l'échantillon a été attribuée par à la formation de calcite (Badouix, 2000).



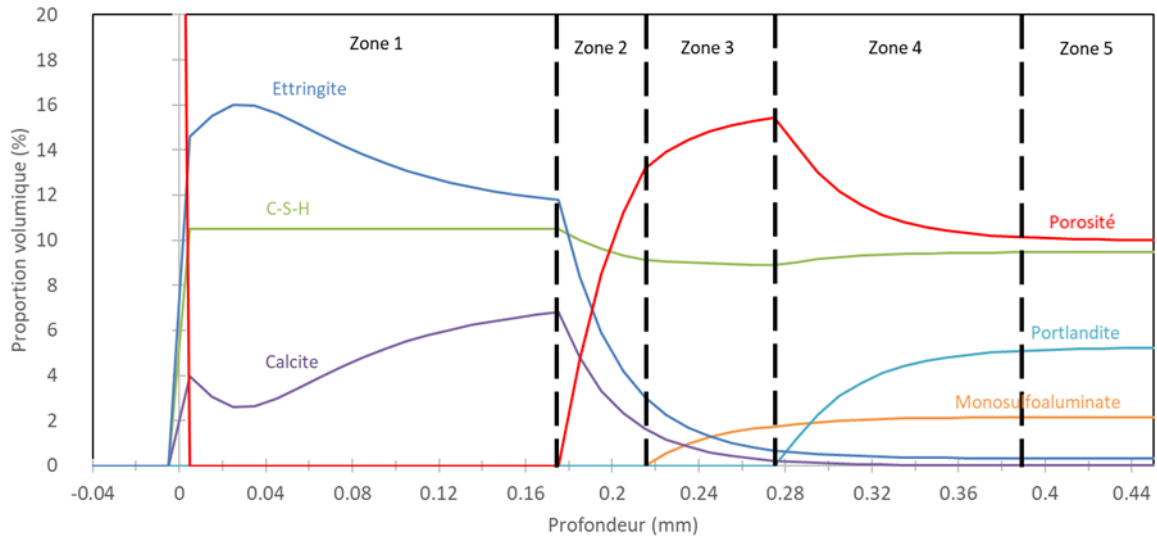


Figure 51. Proportion volumique des espèces solides et concentrations ioniques déterminées par le modèle après six mois de lixiviation par l'eau minérale (EM).

Une attention particulière est donnée au volume occupé par les minéraux dissous, qui est directement lié à l'augmentation de la porosité. Le rapport en volume de la portlandite dissoute sur les monosulfoaluminates dissouts est donné en fonction de la solution lixiviante en Figure 52. On remarque que les ratios sont approximativement les mêmes quelle que soit la solution lixiviante simulée, et montrent que la dissolution de la portlandite est la cause majeure de l'augmentation de la porosité. Ce phénomène se vérifie particulièrement pour l'eau déminéralisée, pour laquelle le volume représenté par la dissolution de la portlandite est trois fois supérieur à celui de la dissolution des monosulfoaluminates. Ce résultat a été mis en avant par (Carde et François, 1997) en étudiant expérimentalement la lixiviation de pâtes de ciment par une solution de nitrate d'ammonium. Ils ont conclu que la dissolution de la portlandite est responsable de la diminution de la résistance macroscopique. Le rapport de la quantité de portlandite dissoute sur la quantité de monosulfoaluminates dissouts est plus faible quand des ions carbonates sont ajoutés à l'eau déminéralisée, en comparant Carb1 à ED. Le rapport est plus faible pour l'eau minérale.

Pendant la lixiviation, la dissolution des minéraux se produit par front de dégradation. La portlandite est dissoute avant les monosulfoaluminates et donc la couche où la portlandite est totalement dissoute est plus profonde que celle où les monosulfoaluminates le sont totalement. L'épaisseur dégradée est donnée en Figure 52b, en fonction du minéral considéré. Les monosulfoaluminates ne sont jamais entièrement dissouts avec la solution lixiviante artificielle Carb1Ca1, c'est pourquoi cette eau n'est pas présentée dans le graphique. Les épaisseurs dégradées de Carb1 sont plus faibles qu'en présence d'eau déminéralisée alors que la quantité de minéraux dissouts est légèrement supérieure avec Carb1 qu'avec l'eau déminéralisée (Figure 52a) :

la différence de profondeur entre le début de la dissolution et la dissolution totale est plus faible pour Carb1. Les fronts de dégradation sont plus profonds pour l'eau minérale, ce qui est en accord avec la quantité de minéraux dissous (Figure 52a).

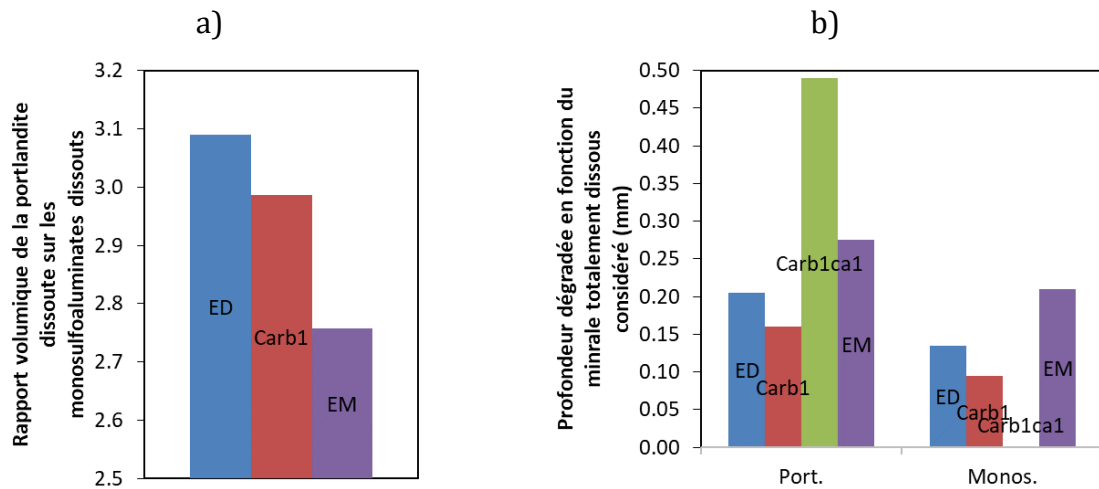


Figure 52. Ratio de la portlandite dissoute sur les monosulfoaluminates dissous en fonction de l'eau lixiviante après six mois de simulation (a). Epaisseur dégradée en fonction de la dissolution totale de la portlandite et des monosulfoaluminates (b).

### 3.3.2 Variations cumulées d'ions calcium

Chacun des minéraux en jeu dans l'attaque chimique de lixiviation implique un relargage ou une consommation d'ions calcium (Matschei et al., 2007) qu'il convient de quantifier. Les ions calcium consommés à cause des phénomènes de dissolution et de précipitation sont calculés et donnés en Figure 53. La somme relative des variations en ions calcium est un indicateur particulièrement intéressant puisqu'il peut être obtenu expérimentalement en suivant la dureté calcique de la solution. Le classement final obtenu semble être en accord avec la variation de volume (Figure 53): l'eau déminéralisée compte plus d'éléments dissous que d'éléments précipités, et donc l'indicateur souligne qu'il induit la plus importante lixiviation de toutes les eaux testées dans cette étude. Cet indicateur montre aussi que les phénomènes de dissolution et précipitation tendent à se compenser dans le cas de Carb1 et de l'eau minérale EM. Carb1Ca1 entraîne une consommation importante d'ions calcium, du fait de la création de calcite qui était le phénomène principal impliqué par cette eau (Figure 53). La Figure 54 souligne que la dissolution de monosulfoaluminates ne peut être estimée via le suivi de la consommation en ions calcium, et que l'ettringite a aussi un faible impact. Les phénomènes principaux de la lixiviation d'un matériau cimentaire sont donc la dissolution de la portlandite et la création de calcite.

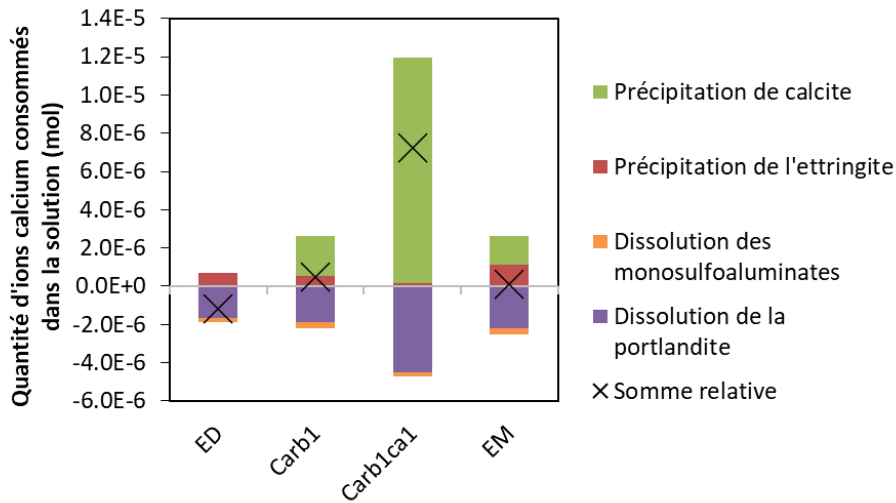


Figure 53. Quantité de calcium relarguée après six mois de lixiviation simulée en fonction des phénomènes de dissolution et de précipitation et de la solution lixiviante.

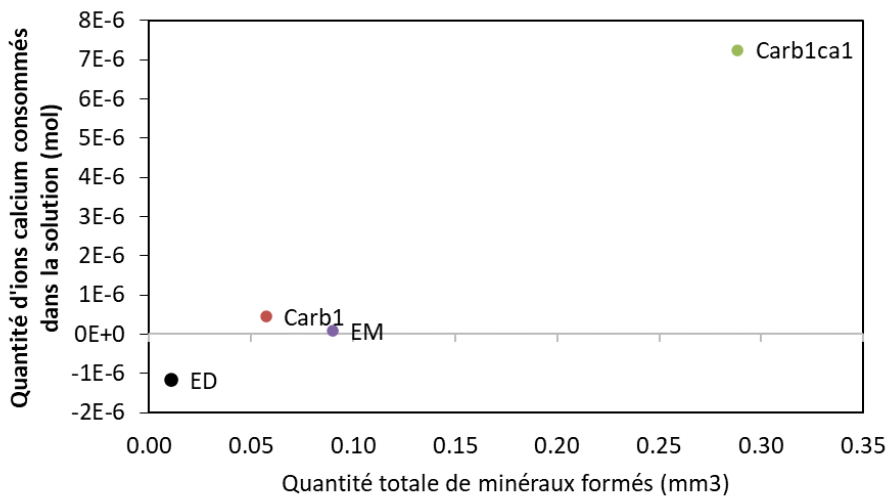


Figure 54. Quantité de calcium relarguée après six mois de lixiviation simulée en fonction de la quantité totale de minéraux formés.

### 3.3.3 Simulation numérique sur le long terme

Une simulation complémentaire de lixiviation par de l'eau minérale (EM) a été effectuée sur 2 ans, de manière à étudier l'évolution des mécanismes de dégradation sur du long-terme.

La chronologie des phénomènes physico-chimiques de lixiviation est également source d'informations et donc de compréhension du mécanisme de lixiviation. La quantité des minéraux formés au cours du temps est présentée en Figure 55. Au lancement de l'essai numérique, c'est la portlandite qui subit la plus importante modification: une diminution de 1,23 point de sa proportion volumique. La dissolution de la portlandite

continue avec une pente plus faible par la suite. Les monosulfoaluminates sont également dissouts dès le début. La pente n'est pas linéaire non plus, puisqu'ils subissent une baisse de 0,23 points dans les six premiers mois et 0,07 points dans les six derniers mois. La formation de calcite débute dès la mise en contact du matériau cimentaire avec l'eau minérale. Elle augmente d'abord avec une pente importante (augmentation de 0,06 points le premier mois) puis avec une pente plus faible (augmentation de 0,38 % les six derniers mois). L'ettringite est également formée dès le début de la dégradation et évolue en suivant une forme en racine carrée du temps également. Ceci souligne que la cinétique de ces phénomènes est dictée par le phénomène de diffusion. L'évolution de la quantité de porosité est disponible en Figure 56. On constate qu'elle est strictement décroissante en fonction du temps. Ainsi, l'augmentation de porosité attribuable à la dissolution des minéraux est inférieure à la quantité colmatée du fait des précipitations de calcite et d'ettringite.

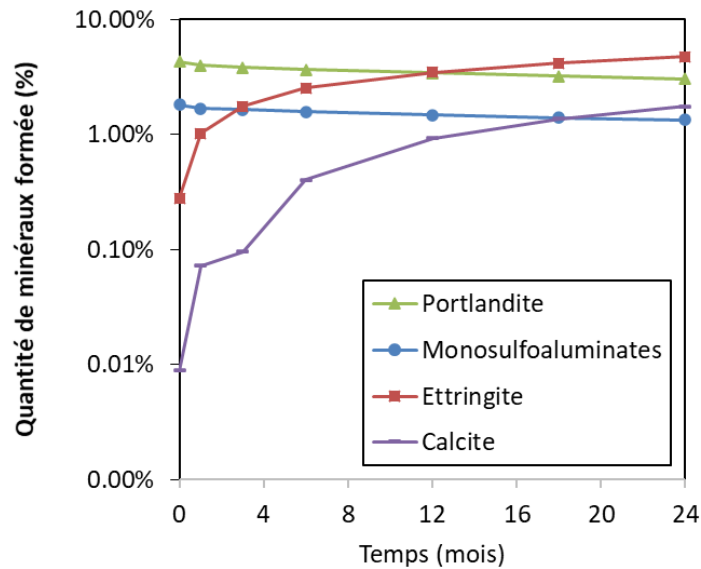


Figure 55. Quantité numérique de minéraux formés au cours de la dégradation par l'eau minérale (EM).

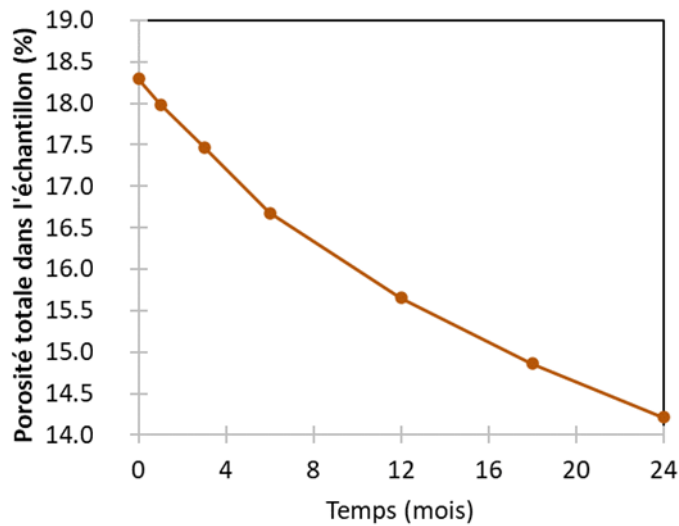


Figure 56. Evolution de la porosité au cours de la dégradation.

L'évolution de la profondeur dégradée en fonction du temps est un paramètre important pour les maîtres d'ouvrages et les industriels. En effet, le phénomène de lixiviation entraîne une perte de matériaux, traduite en perte de masse et de volume. Si la profondeur dégradée devenait importante, il faudrait revoir le dimensionnement mécanique et la durabilité de l'ouvrage concerné. De plus, l'augmentation de la porosité est le témoin de la diffusion de l'eau agressive dans le matériau de structure. Une inquiétude pourrait être que cette eau soit en contact avec les armatures métalliques, qui seraient alors dépassivées et soumises à la corrosion. La profondeur dégradée est un paramètre difficile d'accès de façon non destructive. Cette étude permet de suivre son évolution de façon numérique. Plusieurs indicateurs de la profondeur dégradée peuvent être choisis. On peut, par exemple, considérer une zone comme étant dégradée lorsque la portlandite ou les monosulfoaluminates sont totalement dissouts. Ce sont ces deux critères qui sont choisis dans le cas de la Figure 57. On aurait aussi pu considérer que la zone est dégradée lorsque la porosité a évolué, par exemple. Celle-ci est constante le long de l'éprouvette dans le cas de la lixiviation, puisqu'il s'agit d'un phénomène diffusif (Rozière, 2007). Effectivement, les courbes obtenues évoluent en racine carrée du temps et donc l'évolution de l'épaisseur dégradée ralentit au cours du temps. L'épaisseur dégradée est de l'ordre de 0,5 mm après 2 ans de lixiviation, d'après notre modèle numérique. En faisant une extrapolation, on en déduit que l'épaisseur dégradée, c'est-à-dire l'épaisseur représentant un risque de dépassivation des armatures, notamment, serait égale à 65 mm après 50 ans. Evidemment, cette estimation n'échappe pas au risque inhérent des extrapolations. Etant donné que l'évolution de la porosité n'est pas prise en compte dans le modèle, son effet sur la diffusion est sous-estimé, et donc l'épaisseur dégradée de 65 mm est très probablement surestimée.

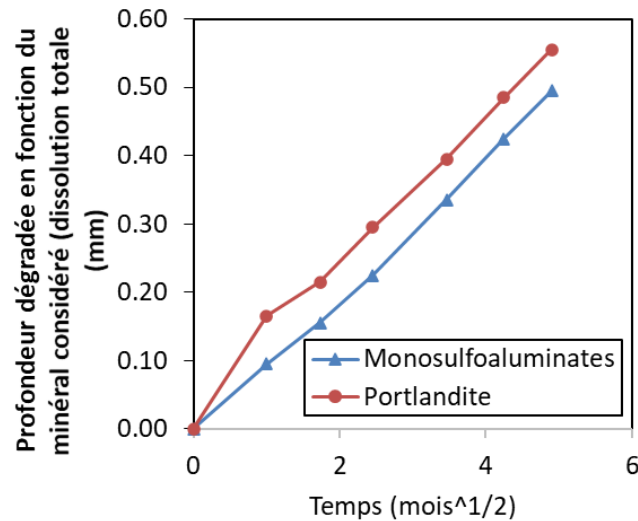


Figure 57. Evolution de la profondeur dégradée selon le minéral considéré (dissolution totale) dans l'eau minérale (EM).

Les positions des fronts de dissolution et de précipitation des minéraux et leur déplacement au cours du temps donnent des indications supplémentaires sur les mécanismes élémentaires impliqués dans la lixiviation d'un matériau cimentaire par l'eau minérale. En Figure 58, les profils de portlandite et de calcite sont tracés à différentes échéances temporelles. On remarque que profil de la portlandite a la même allure dans le temps. Seule la profondeur à laquelle la portlandite est totalement dissoute évolue, de plus en plus en profondeur, passant de 0,17 mm à un mois à 0,56 mm à deux ans. On peut constater que la calcite commence par se former au bord du matériau, à l'interface avec l'eau minérale, dès le premier mois. Elle atteint 3,4 % en volume après un mois. A cet endroit, la quantité de calcite formée n'évolue plus par la suite mais se forme aux alentours de 1 mm de profondeur. C'est l'endroit où se formera toute la calcite restante et cette localisation évolue pour devenir de plus en plus large. D'abord, ce pic de calcite atteint 0,03 mm de large à un mois et représente 0,51 mm de large après deux ans. Il progresse uniquement du côté du cœur de l'échantillon de pâte de ciment, et on peut constater que son élargissement suit la progression de la dissolution de la portlandite. Une explication serait que le premier pic correspond à de la calcite formée grâce aux ions calcium initialement présents dans l'eau minérale, alors que le second pic consomme les ions calcium relargués par la dissolution de la portlandite. Cette hypothèse signifie que la précipitation de calcite préserve le gradient de concentration en ions calcium entre la solution porale et l'eau minérale, et donc accélère la lixiviation de la portlandite. Ceci est en accord avec l'hypothèse que la formation de calcite joue un rôle de pompe à ions calcium déjà évoquée en partie 2.2.4.

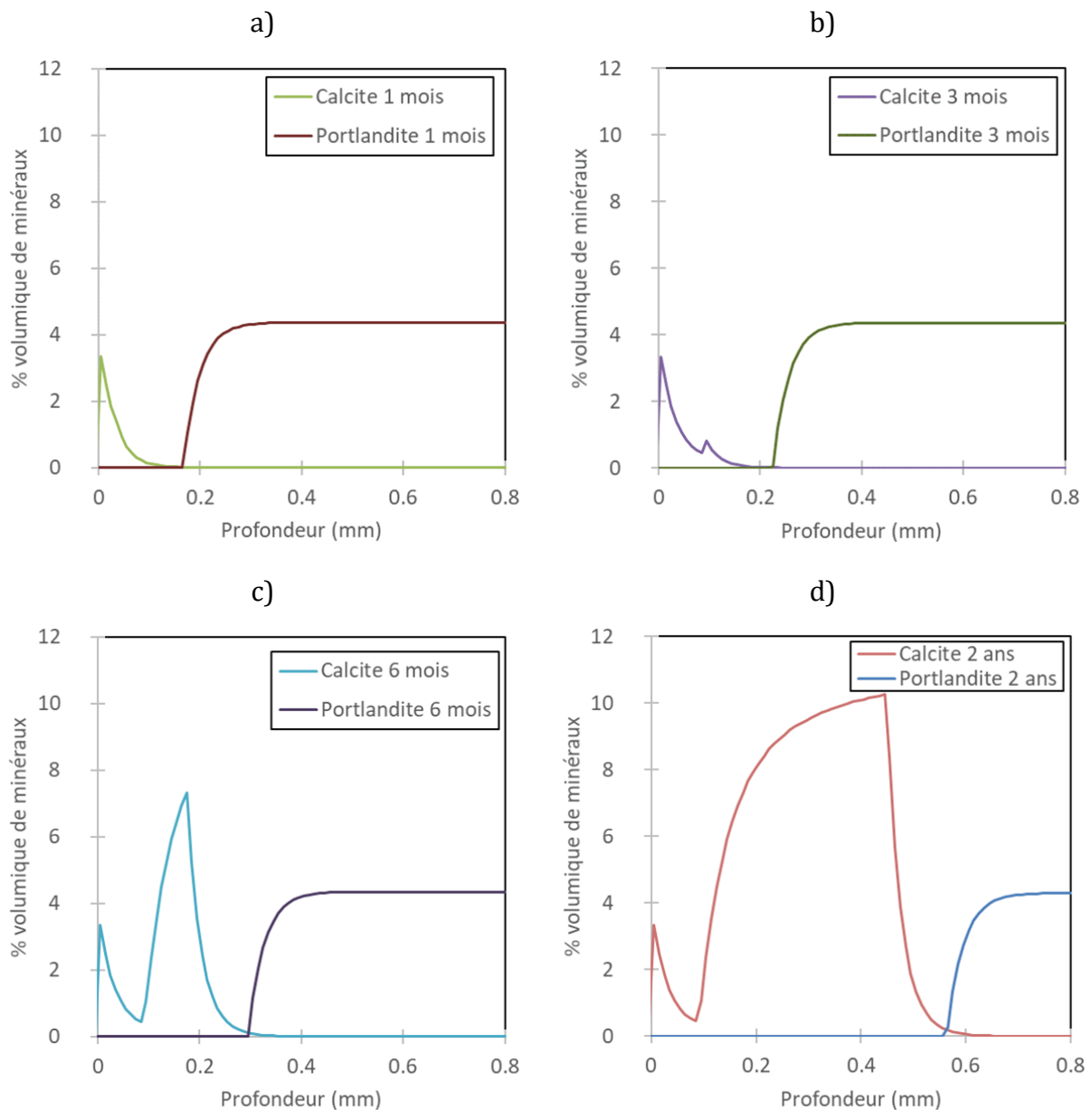


Figure 58. Profil de portlandite et de calcite en fonction de la profondeur dans le matériau à différentes échéances, dans l'eau minérale (EM). a) 1 mois. b) 3 mois. c) 6 mois. d) 1 an. e) 2 ans.

Les profils de monosulfoaluminates et d'ettringite à différentes échéances moments sont disponibles en Figure 59. Le profil des monosulfoaluminates garde la même allure dans le temps. Seule la profondeur à laquelle il est totalement dissous évolue, et augmente comme la portlandite. L'ettringite commence à se former en surface et occupe rapidement une importante proportion du volume (près de 25 % après un mois au bord du matériau). Le pic s'élargit progressivement dans le temps, gagnant en profondeur dans l'échantillon. Le front correspond à la zone où les monosulfoaluminates se dissolvent. En effet, l'ettringite se forme en consommant, notamment, des monosulfoaluminates.

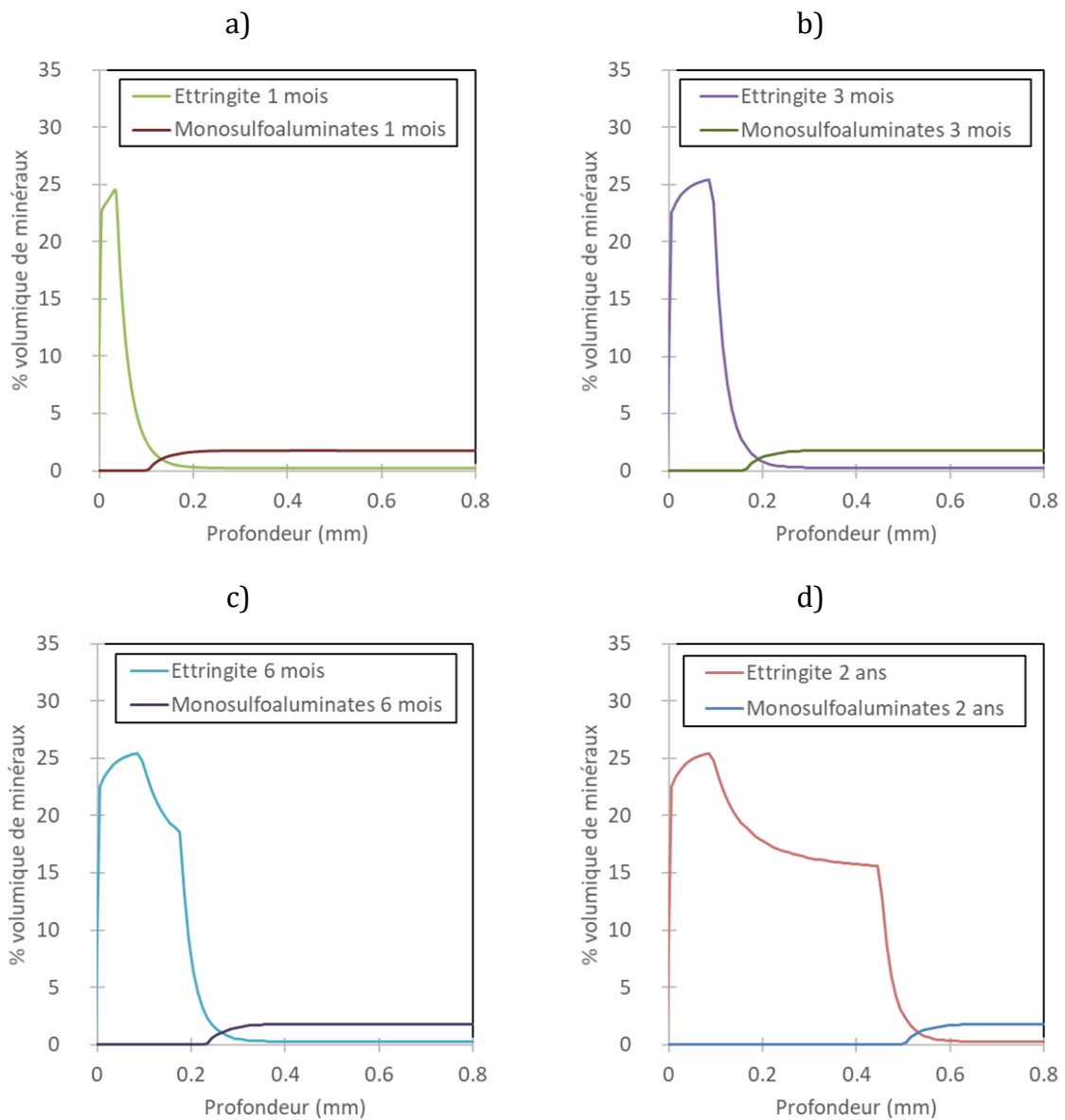


Figure 59. Profil de monosulfoaluminates et d'ettringite en fonction de la profondeur dans le matériau à différentes échéances, dans l'eau minérale (EM). a) 1 mois. b) 3 mois. c) 6 mois. d) 1 an. e) 2 ans.

## 4 Bilan

Le principal objectif de cette étude est d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes de lixiviation d'un matériau cimentaire par une eau minéralisée. Plusieurs eaux minérales et déminéralisée ont été comparées, et un focus a été fait sur l'influence de certains ions clefs, tels que les ions calcium et carbonates. L'analyse a porté sur les quantités d'ions échangés entre la matrice cimentaire et la solution lixivante, ainsi que sur les phases solides évoluant pendant l'attaque, leur coexistence dans l'espace et dans le temps.



D'après les résultats obtenus, il est possible d'affirmer que la précipitation de calcite et d'ettringite résultent de la dissolution de la portlandite, mais n'augmente dans des proportions significatives qu'après dissolution complète des monosulfoaluminates. La calcite ne coexiste pas avec la portlandite, alors que des monosulfoaluminates sont encore présents quand la précipitation de calcite et d'ettringite a lieu.

La compréhension des mécanismes de dégradation passe aussi par une compréhension de la localisation des phénomènes élémentaires et de leur concomitance. Ainsi, il est possible d'imaginer lesquels sont liés. L'étude de la localisation de la formation de calcite au cours du temps nous a permis de la relier à la dissolution de la portlandite. Un premier pic de calcite se formerait grâce à la consommation des ions calcium initialement présents dans l'eau lixiviante, et un second pic en consommant les ions calcium issus de la lixiviation de la portlandite. Ainsi, il semblerait que la formation de calcite, après un certain temps, conduise à la conservation d'un gradient d'ions calcium entre la solution porale et l'eau minérale, et donc sert de vecteur d'accélération de la dissolution de portlandite, malgré la prise en compte de son effet sur le coefficient de diffusion, par colmatage de la porosité. Par ailleurs, cette étude a permis de vérifier que l'ettringite se forme en consommant des monosulfoaluminates.

Ce travail numérique a aussi confirmé l'aspect diffusif des phénomènes étudiés. L'évolution en racine carrée du temps des différents phénomènes élémentaires entraîne une évolution de l'épaisseur dégradée en racine carrée du temps également. Ainsi, l'évolution de l'épaisseur dégradée ralentit au cours du temps.

Fondé sur le constat que chaque minéral en jeu dans cette attaque chimique implique un relargage ou une consommation d'ions calcium, un nouvel indicateur de dégradation est discuté : la quantité totale d'ions calcium en solution consommés au cours de l'attaque. Ce dernier amène des informations supplémentaires aux variations de dimensions macroscopiques. Cet indicateur ayant l'avantage de pouvoir être obtenu expérimentalement, il sera développé dans les chapitres suivants.

Des perspectives d'amélioration du modèle pourraient porter sur l'évolution du coefficient de diffusion. L'un des inconvénients du code de transport réactif utilisé est la définition d'un coefficient de diffusion unique pour toutes les espèces. Celui que nous avons choisi correspond aux sulfates, qui est relativement bas. Ainsi, notre étude pourrait sous-estimer la diffusion des autres espèces chimiques. Par ailleurs, la formation et la dissolution des minéraux ont été uniquement traitées vis-à-vis des conséquences en termes de chimie et de transport. Cependant, la lixiviation peut aussi avoir des conséquences sur l'aspect mécanique. En effet, les phénomènes locaux de création de porosité ou de précipitation engendrent des évolutions des propriétés macroscopiques (résistance et module). Le phénomène global de lixiviation peut alors amener à un phénomène de microfissuration, déjà observés lors d'une étude

expérimentale (lixiviation par du nitrate d'ammonium) (Jebli et al., 2018), et expérimentale et numérique (Rougelot et al., 2010). Il pourrait être intéressant de coupler cette simulation numérique avec un aspect mécanique.

Il est à noter également que ce travail de simulation a été réalisé et validé dans un cas particulier : une pâte de ciment CEMI riche en  $C_3S$ , contenant donc une quantité importante de portlandite.

Ce travail numérique, simulant une lixiviation de six mois et deux ans, à partir d'eaux artificielles, a permis une meilleure compréhension de l'impact des ions sur la lixiviation et ouvre la porte à une comparaison expérimentale de la lixiviation induite par différentes eaux minérales. Ces résultats sont ensuite utilisées pour établir un programme expérimental, afin d'étudier de façon approfondie l'aspect de l'eau minérale sur la lixiviation des matériaux cimentaires.

## Chapitre IV - Etude des mécanismes de lixiviation par l'eau minérale : développement d'outils d'analyse

---

### Introduction

Lors du dimensionnement d'une structure en béton au contact de l'eau, la durabilité est considérée en prenant en compte différents paramètres environnementaux, tels que le pH et le taux d'ions carbonates dans l'eau en contact, de façon indépendante. Ces indicateurs permettent une intégration rapide de la durabilité dans la formulation d'un béton, mais l'interaction entre le béton et l'eau peut être complexe, mettant en jeu plusieurs réactions chimiques. De plus, les autres ions présents dans l'eau peuvent avoir une grande influence sur l'équilibre entre la solution porale du béton et l'eau agressive, comme montré dans le chapitre précédent. La différence majeure entre la physico-chimie de la lixiviation par une eau déminéralisée, déjà très étudiée, et d'une eau minéralisée, est la formation de carbonate de calcium en surface, comme nous avons pu le voir dans la partie précédente.

L'indice de Langelier, indicateur d'agressivité de l'eau (Langelier, 1936), classiquement utilisé dans le domaine du traitement de l'eau mais encore relativement méconnu dans la durabilité des ouvrages en béton (cf. chapitre 1 paragraphe 2.2). Ce dernier rend compte de l'équilibre calcocarbonique d'une eau, c'est-à-dire sa faculté à dissoudre ou précipiter du carbonate de calcium, à un moment donné, en considérant plusieurs paramètres de l'eau tels que la dureté calcique, le titre alcalimétrique complet, la température ou encore la force ionique de l'eau. L'influence de cet indice est étudiée expérimentalement dans ce chapitre, via un dispositif expérimental adapté de celui existant au GeM, pour caractériser la lixiviation par une eau déminéralisée, les attaques sulfatiques externes et les attaques chimiques (Rozière et al., 2011) (Boudache et al., 2018) (Cherki El Idrissi et al., 2019). Les indicateurs de dégradation doivent être étendus puisque l'attaque est différente. Ainsi, plusieurs indicateurs de dégradation sont suivis lors de cet essai, de manière à définir le plus pertinent.

Traditionnellement, le passage d'observations macroscopiques à microscopiques se fait via l'utilisation d'un Microscope à Balayage Electronique couplé à un Spectromètre à Dispersion d'Energie ou un Diffractomètre à Rayons X. L'objectif du modèle décrit dans ce chapitre est d'accéder aux phénomènes microscopiques élémentaires à partir de mesures de variations dimensionnelles macroscopiques et du suivi de la dureté calcique de l'eau dans le temps. Cet outil permet une analyse plus approfondie des résultats expérimentaux et facilite la compréhension du phénomène dans son ensemble.

## 1 Protocole expérimental : essai de lixiviation à pH constant

L'objectif de cet essai est de reproduire de manière contrôlée la lixiviation du mortier par une eau minérale, qui est renouvelée périodiquement (Figure 60). Dans chacune des eaux sélectionnées, trois éprouvettes de mortier, de ciment CEMI-1, sont immergées, et leurs évolutions sont comparées à des échantillons de mortier témoins, conservés dans une eau saturée en chaux. L'essai a lieu dans un environnement à température contrôlée (20 °C) et dure six mois. Un agitateur magnétique permet d'homogénéiser la solution lixivante. La lixiviation du mortier modifie la composition chimique de l'eau (voir chapitre 4) donc une régulation de pH est effectuée, pour maintenir l'eau à pH 7 au moyen de l'acide nitrique (de concentration 0,5 mol/l). En effet, les sels calciques qu'il forme ont une solubilité importante, ce qui lui confère une importante capacité à décalcifier la matrice cimentaire (Alexander et al., 2013). Des recherches précédentes ont constaté que la couche poreuse en surface créée avec cet acide a une diffusivité particulièrement élevée (Pavlík, 1994).

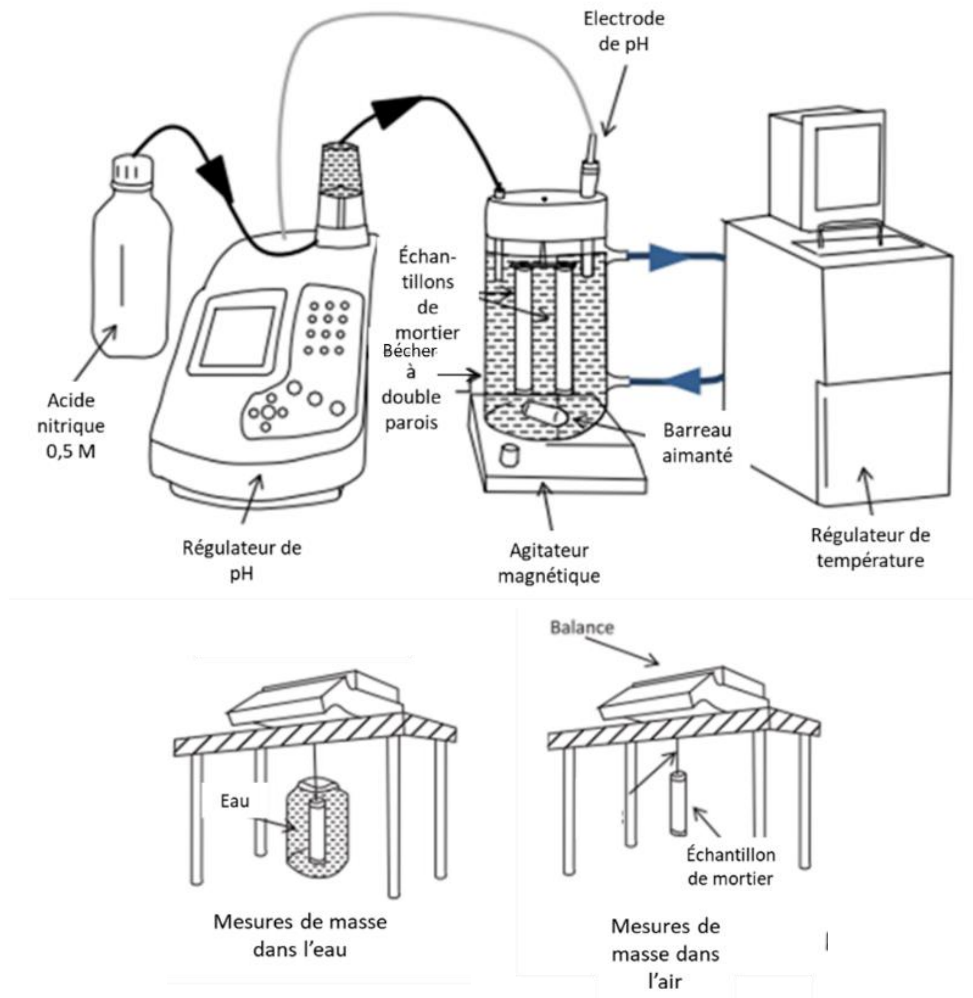


Figure 60. Montage expérimental du test de lixiviation (en haut) et des mesures macroscopiques (en bas) (d'après Massaad et al. 2016).

Deux consignes de renouvellement différentes sont utilisées (Tableau 23). La première est basée sur l'évolution de l'indice de Langelier au cours de la lixiviation. Du fait de l'évolution de la composition chimique des eaux pendant la lixiviation, leur potentiel d'agressivité évolue. Le renouvellement des solutions lixiviantes est effectué de manière à ce que les solutions gardent leur potentiel agressif. Comme la mesure de l'indice de Langelier demande de prélever une quantité d'eau, elle ne pouvait avoir lieu qu'au moment d'un renouvellement, ce qui rend impossible un suivi en continu. En revanche la quantité d'acide ajouté permettant de réguler le pH est un paramètre accessible en continu. Un essai préliminaire a été effectué, pour permettre de savoir, à partir de la quantité d'acide ajouté par le régulateur de pH, quand il fallait renouveler les eaux lixiviantes pour maintenir leurs potentiels d'agressivité. Une fois l'essai lancé, l'indice de Langelier, juste avant renouvellement, était systématiquement mesuré, et permettait, éventuellement, d'ajuster pour le renouvellement suivant, la quantité d'acide ajouté de consigne.

L'évolution moyenne de l'indice de Langelier entre chaque renouvellement est donnée en Figure 61. De manière à garder un caractère agressif, l'eau LG-1.0-1 doit être renouvelée en moyenne après 4,9 jours. L'eau déminéralisée est renouvelée après 4,6 jours pour être maintenue plus agressive que LG-1.0-1. Enfin, LG+0.5-1 est renouvelée plus fréquemment, après 2,3 jours en moyenne, de manière à rester dans une zone entartrante ou neutre.

La seconde consigne de renouvellement consiste à renouveler les eaux testées chaque semaine, indépendamment de leurs évolutions respectives, au même moment. Ainsi, la fréquence de renouvellement n'est plus une variable.

Tableau 23. Consigne de renouvellement utilisée pour chaque test

Nom	Eau	Consigne de renouvellement
LG+0.5_1	LG+0.5	L'indice de Langelier doit rester compris entre -0,7 et 0,5
LG-1.0_1	LG-1.0	L'indice de Langelier doit rester compris entre -1,7 et -0,7
ED-1	ED	L'indice de Langelier doit rester inférieur à -1,7
LG+0.5_2	LG+0.5	Hebdomadaire
LG-1.0_2	LG-1.0	Hebdomadaire

Il est important de noter que les tests effectués selon la deuxième consigne de renouvellement ont été effectués en partie durant la première période de confinement liée à la COVID-19. Ainsi, les renouvellements n'ont pu avoir lieu de manière hebdomadaire entre 170 et 240 jours d'immersion. Cette période est représentée par des lignes orange sur les graphiques correspondants.

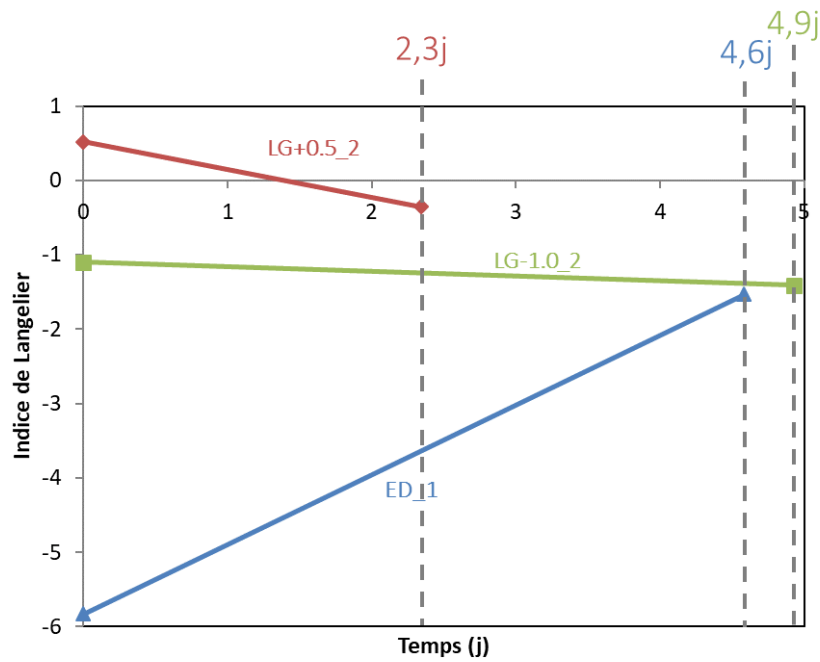


Figure 61. Evolution moyenne de l'indice de Langelier entre chaque renouvellement lors de l'essai à pH constant (campagne n°1 pour ED et campagne n°2 pour LG+0.5 et LG-1.0).

## 2 Adaptation de l'essai à pH constant et de la méthodologie de découplage des phénomènes

De manière à mieux comprendre la lixiviation de mortiers par de l'eau minéralisée, un modèle simple, consistant à découpler les différents phénomènes élémentaires microscopiques mis en jeu pendant la lixiviation, est développé et décrit dans ce chapitre. La stratégie de découplage proposée est adaptée des travaux de thèse de Massaad (Massaad et al., 2016).

Le chapitre précédent a fait état de travaux préliminaires de modélisation numérique de la lixiviation d'un mortier par de l'eau minérale, qui a servi à formuler des hypothèses pour ce qui suit. Le profil des proportions volumiques des minéraux présents dans la matrice cimentaire d'un mortier immergé dans l'eau minérale testée numériquement permet plusieurs constats, et notamment celui de la formation d'ettringite en surface, en plus de la calcite. On retient aussi que la porosité initiale est ouverte et le reste au cours de la dégradation.

L'attaque chimique est le résultat de plusieurs phénomènes élémentaires à l'échelle microscopique attribué à la dissolution des phases de la pâte de ciment, au détachement des particules solides, ainsi qu'à la précipitation des minéraux (Figure 62). Il faut noter que deux types de particules distinctes sont susceptibles de se détacher du matériau lors de l'attaque : les grains de sable, et les éventuels amas de minéraux non dissous. Ces derniers sont considérés dans ce qui suit de deux manières. Les minéraux calciques, qui

seront dissous par la suite dans le béccher rempli d'eau minéralisée, seront donc pris en compte via l'augmentation de la concentration en ions calcium dans l'eau. Les minéraux qui ne feront pas augmenter le taux de calcium dans l'eau seront pris en compte ici dans le décrochement des granulats.

Dans la méthodologie, il est considéré que les minéraux dissous et les granulats décrochés sont remplacés par de l'eau libre, tandis que la précipitation qui se produit occupe, a contrario, les volumes occupés par l'eau libre, donc occupe la porosité initiale et celle nouvellement engendrée par la dissolution des minéraux et le détachement des granulats.

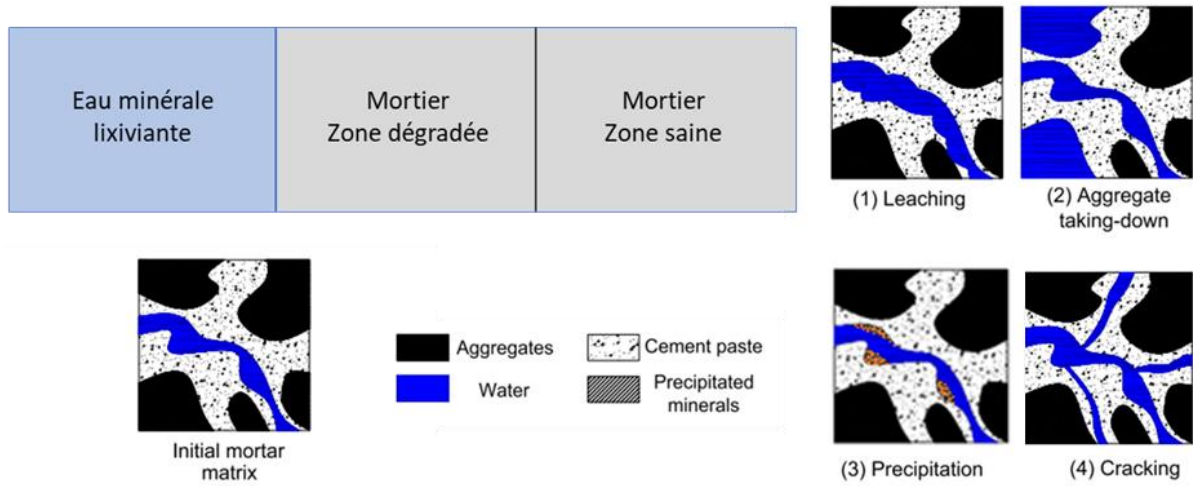


Figure 62. Schéma de définition des phénomènes élémentaires (d'après Massaad et al., 2016).

Les variations de masse dans l'air et dans l'eau peuvent être écrites suivant les variations de volume élémentaires :

$$\Delta M = \Delta V_{diss} \times \rho_{diss} + \Delta V_{prec} \times \rho_{prec} + \Delta V_{gra} \times \rho_{gra} + \Delta V_{poro} \times \rho_{eau} \quad \text{Eq. 37}$$

$$\Delta P = \Delta V_{diss} \times (\rho_{diss} - \rho_{eau}) + \Delta V_{prec} \times (\rho_{prec} - \rho_{eau}) + \Delta V_{gra} \times (\rho_{gra} - \rho_{eau}) \quad \text{Eq. 38}$$

avec  $\Delta V_{diss}$  la variation de volume due à la dissolution des minéraux,  $\Delta V_{prec}$  la variation de volume due à la précipitation des minéraux,  $\Delta V_{gra}$  la variation de volume due au décrochement des granulats,  $\Delta V_{poro}$  la variation de volume correspondant à l'eau libre,  $\rho_{diss}$  la masse volumique des minéraux dissous,  $\rho_{prec}$  la masse volumique des minéraux précipités,  $\rho_{gra}$  la masse volumique des granulats et  $\rho_{eau}$  la masse volumique de l'eau.

La variation de la quantité d'ions calcium en solution est décrite via :

$$\Delta TCa = n_{port,diss} + \frac{n_{mono,diss}}{4} + \frac{n_{C-S-H1.6,diss}}{1.6} - n_{calc,prec} - \frac{n_{ettr,prec}}{6} \quad \text{Eq. 39}$$

avec  $n_{port,diss}$  la quantité de portlandite dissoute en mole,  $n_{mono,diss}$  la quantité de monosulfoaluminates dissous en mole,  $n_{C-S-H1.6,diss}$  la quantité de C-S-H de molarité 1.6 dissous en mole,  $n_{calc,prec}$  la quantité de carbonate de calcium en mole et  $n_{ettr,prec}$  la quantité d'ettringite en mole. Les différents minéraux, en dissolvant ou précipitant la

quantité d'une mole, n'échangent pas le même nombre de moles de calcium. Ainsi, lors de la dissolution d'une mole de monosulfoaluminates, quatre moles de calcium sont relarguées dans la solution. Lorsqu'une mole d'ettringite précipite, six moles d'ions calcium sont consommées. La portlandite et le carbonate de calcium ont une stœchiométrie différente : une mole dissoute ou précipitée libère ou consomme une mole d'ions calcium. Expérimentalement, la variation de dureté calcique était accessible, donc les ions calcium. La variation d'ions calcium dans la solution peut être décrite à l'aide des minéraux dissous et précipités, en jeu lors de la lixiviation. Il s'agit, principalement, de la dissolution de la portlandite, des monosulfoaluminates et des C-S-H, ainsi que de la précipitation de carbonate de calcium (Planel et al., 2006) (Kamali et al., 2008). Dans le chapitre précédent, la formation en surface d'ettringite a été évoquée. Il convient de le prendre en compte dans le modèle, et notamment dans l'expression de la masse volumique apparente des minéraux précipités. Ainsi, la masse volumique apparente des minéraux dissous (respectivement précipités) peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de celles de la portlandite, des monosulfoaluminates et des C-S-H (respectivement carbonate de calcium et ettringite). La masse molaire apparente est exprimée suivant le même principe :

$$MO_{diss} = \frac{x_{port} \times MO_{port} + x_{mono} \times MO_{mono} + x_{C-S-H} \times MO_{C-S-H}}{x_{port} + \frac{x_{mono}}{4} + \frac{x_{C-S-H}}{1.6}} \quad \text{Eq. 40}$$

$$MO_{prec} = \frac{x_{calc} \times MO_{calc} + x_{ettr} \times MO_{ettr}}{x_{calc} + \frac{x_{ettr}}{6}} \quad \text{Eq. 41}$$

où  $x_{port}$  (respectivement  $x_{mono}$  et  $x_{C-S-H}$ ) est la proportion de portlandite (respectivement monosulfoaluminates et C-S-H) dans les minéraux dissous,  $x_{calc}$  (respectivement  $x_{ettr}$ ) la proportion de carbonate de calcium (respectivement ettringite) dans les minéraux précipités,  $MO_i$  la masse molaire du minéral  $i$ .

Les variations de volume conséquentes au détachement des granulats sont considérées comme étant proportionnelles à la variation de volume due à la dissolution des minéraux :

$$\Delta V_{gra} = f_{gra} \times \Delta V \quad \text{Eq. 42}$$

avec  $\Delta V_{gra}$  la variation de volume due au décrochement des granulats,  $f_{gra}$  le coefficient de proportionnalité et  $\Delta V$  la variation de volume totale due à la dégradation.

Cette hypothèse revient à considérer que les granulats sont répartis de façon homogène dans la pâte de ciment. Pour avoir la valeur du coefficient de proportionnalité  $f_{gra}$ , il faut s'intéresser à la fois au volume des granulats par rapport à celui de la pâte, et à la granulométrie des granulats utilisés. Une deuxième hypothèse est faite : seuls les granulats de diamètre inférieur à l'épaisseur perdue due lors de la lixiviation se détachent de l'éprouvette. L'évolution de l'épaisseur dégradée est illustrée en Figure 69. Cette dernière a été calculée via l'évolution du volume des éprouvettes durant l'essai de lixiviation. Après environ 250 jours de lixiviation, les épaisseurs perdues ont un ordre de



grandeur semblable de 100  $\mu\text{m}$ . Etant donné que le volume des granulats est 2,2 fois supérieur à celui de la matrice cimentaire, et que le sable contient 5 % de passant à 100  $\mu\text{m}$ , le coefficient de proportionnalité entre le volume perdu du au décrochement des granulats et celui dû à la dissolution des minéraux a été fixé à 0,11.

Les variations d'eau libre sont considérées comme étant proportionnelles aux variations de volume totales :

$$\Delta V_{poro} = f_{poro} \times \Delta V \quad \text{Eq. 43}$$

avec  $\Delta V_{poro}$  la variation de volume au déplacement de l'eau libre,  $f_{poro}$  le coefficient de proportionnalité et  $\Delta V$  la variation de volume totale due à la dégradation.

Le coefficient de proportionnalité  $f_{poro}$  est une inconnue du problème, qu'il conviendra de déterminer. En fonction du comblement de la porosité par la formation de carbonate de calcium ou ettringite, le coefficient sera plus faible ou plus élevé. Ainsi, il est propre à chaque mécanisme de dégradation.

Les variations de volume dues à la dissolution et à la précipitation des minéraux ont pu être exprimées à partir de l'évolution de volume obtenue par pesée hydrostatique  $\Delta P$  et des variations cumulées de dureté calcique  $\Delta TCa$ , avec  $\rho_{diss}$  la masse volumique apparente des minéraux dissous,  $MO_{diss}$  la masse molaire apparente des minéraux dissous,  $\rho_{prec}$  la masse volumique apparente des minéraux précipités et  $MO_{prec}$  la masse molaire apparente des minéraux précipités.  $f_{prec}$  est un coefficient représentant la part de carbonate de calcium sur les minéraux précipités. Il est pris égal à 1 par soucis de simplification du modèle. Une simplification similaire est réalisée pour les minéraux précipités.

$F_{diss}$  permet de prendre en compte la stœchiométrie des différentes équations de dissolution. Une mole d'ions calcium en plus peut provenir soit d'une mole de portlandite dissoute, soit d'un quart de mole de monosulfoaluminates dissous, soit d'1/1,6 de mole de C-S-H1.6 dissous, d'une mole de carbonate de calcium dissous. Ce coefficient, par souci de simplification, est pris égal à 1 dans ce travail. Ces deux coefficients pourraient aussi être considérés comme des paramètres inconnus du problème.

$$\Delta V_{prec} = \Delta P \times \frac{\rho_{diss} \times F_{diss}}{MO_{diss} \times A \times B} - \frac{\Delta TCa}{B} \quad \text{Eq. 44}$$

$$\Delta V_{diss} = \frac{\Delta P}{A} - \Delta V_{prec} \times \frac{\rho_{prec} - \rho_{eau}}{A} \quad \text{Eq. 45}$$

$$A = \rho_{diss} - \rho_{eau} + f_{gra} \times (\rho_{gra} - \rho_{eau}) \quad \text{Eq. 46}$$

$$B = \frac{(\rho_{prec} - \rho_{eau}) \times \rho_{diss}}{MO_{diss} \times A} - \frac{\rho_{prec} \times f_{prec}}{MO_{prec}} \quad \text{Eq. 47}$$

Les paramètres inconnus du problème final sont donc  $\rho_{diss}$ ,  $\rho_{prec}$ ,  $MO_{diss}$ ,  $MO_{prec}$  et  $f_{poro}$ . Ils sont obtenus par optimisation du moindre carré entre la variation de masse calculée

et la variation de masse obtenue expérimentalement. La bibliothèque Matplotlib en Python est utilisée pour créer des cartographies de densités, de manière à sélectionner les valeurs optimales des paramètres vis-à-vis du moindre carré, et également les plus probables. Ces cartographies de densité sont obtenues pour chaque paramètre indépendamment. Il convient de vérifier que le cinq-uplet de paramètres les plus probables, optimaux indépendamment, est bien une solution de faible moindre carré.

### 3 Résultats et discussions

#### 3.1 Fréquences de renouvellement

Les essais effectués ont pour objectif de comparer l'effet de différentes eaux agressives sur la lixiviation du mortier. La fréquence de renouvellement est un facteur d'agressivité (Kamali et al., 2008). Les tests effectués suivant le deuxième critère de renouvellement, c'est-à-dire un renouvellement hebdomadaire, ne varient pas selon ce facteur. En revanche, les tests réalisés suivant le premier critère de renouvellement ne sont pas égaux face à ce facteur. Il est important de connaître et comparer leurs fréquences de renouvellement pour pouvoir ensuite, éventuellement, les comparer. Le nombre de renouvellements cumulés au cours du temps des tests effectués selon le premier critère de renouvellement est disponible en Figure 63. La première bissectrice, en noir, représente les tests effectués selon le deuxième critère de renouvellement. Aux exceptions près, les eaux ont été renouvelées au minimum une fois par semaine. Au lancement de l'essai, les renouvellements étaient fréquents (9 pour LG+0.5\_1, 7 pour LG-1.0\_1 et 8 pour l'eau déminéralisée la première semaine), du fait de l'évolution rapide de la composition chimique de la solution lixiviante. En effet, les gradients de concentration entre la solution porale et l'eau agressive étaient encore très élevés. A partir d'un mois, les renouvellements sont devenus moins fréquents (en moyenne 2,7 pour LG+0.5\_1, 1,3 pour LG-1.0\_1 et 1,1 pour l'eau déminéralisée).

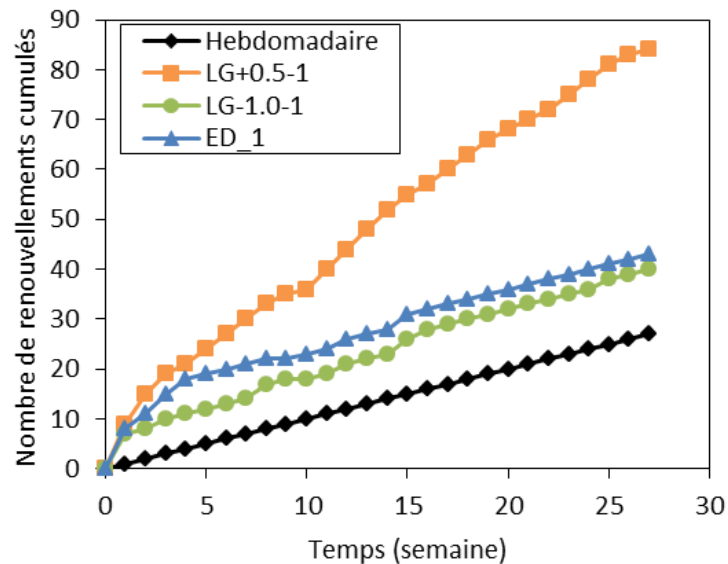


Figure 63. Nombres de renouvellements cumulés au cours du temps.

Comme l'eau déminéralisée, testée selon le premier critère, a un taux de renouvellement proche de l'hebdomadaire, il est possible de comparer cet essai à ceux réalisés suivant le deuxième critère de renouvellement. L'eau douce (LG-1.0) a un taux de renouvellement à peine supérieur tandis que l'eau dure (LG+0.5) a un taux de renouvellement élevé.

Les quantités d'acide ajouté cumulées pour maintenir le pH constant durant les essais de lixiviation en fonction de l'eau lixiviante sont disponibles en Annexe 4.

### 3.2 Variations macroscopiques

Les variations dimensionnelles macroscopiques ont été suivies pendant la durée de l'essai de lixiviation. On suppose que les évolutions discutées dans ce mémoire sont uniquement dues au phénomène de lixiviation, étant donné que les variations des éprouvettes témoins (dus à l'hydratation du mortier) ont été déduites de ces valeurs. Les valeurs données sont des moyennes, obtenues sur trois éprouvettes de mortier. Les barres d'erreur supérieures indiquées dans ces graphiques sont égales à la valeur maximale des mesures à laquelle la moyenne des mesures est retranchée. Les barres d'erreur inférieures valent la moyenne des mesures retranchée de la valeur minimale.

L'évolution de la masse au cours du temps, suivie hebdomadairement, est présentée en Figure 64. Trois eaux sont comparées : LG+0.5\_2, LG-1.0\_2 et l'eau déminéralisée. L'origine correspond à l'immersion des éprouvettes de mortier dans ces eaux, et donc au lancement de l'essai de lixiviation. Les traits verticaux orange correspondent à la période de premier confinement liée à la COVID-19, durant laquelle les renouvellements n'ont pas pu avoir lieu de façon hebdomadaire. Dans un premier temps, la masse des

différentes éprouvettes évolue de la même manière : une perte d'environ 1,6 % en 130 jours de test de lixiviation. Dans une seconde période, alors que la masse des échantillons contenus dans l'eau déminéralisée continue de décroître linéairement, la perte de masse provoquée par les eaux minérales ralentit. Ainsi, LG+0.5\_2 a perdu 0,22 % de masse dans les 130 jours suivants, et LG-1.0\_2 a perdu 0,6 %. Il est cependant important de relever que les renouvellements d'eau n'ont pu être réalisés de manière hebdomadaire durant cette seconde période, à cause de la période de confinement liée au COVID-19. Malgré tout, on peut noter que le ralentissement de perte de masse avait déjà débuté auparavant.

Le ralentissement de perte de masse peut être attribué à la formation de carbonate de calcium à la surface des échantillons, colmatant la porosité et réduisant la diffusion des ions à travers la matrice cimentaire. Le fait que la perte de masse suive une fonction parabolique du temps indique la présence d'une couche protectrice stable en surface, alors que lorsque celle-ci est continuellement retirée, la courbe est linéaire (Alexander et al., 2013). Ce phénomène a déjà été observé par différents chercheurs tels que Badouix dans sa thèse (Badouix, 2000).

On peut noter que les courbes de variations de masse des eaux minérales se croisent. Avant 85 jours d'immersion, l'eau dure (LG+0.5) produit un peu plus de perte de masse (1<sup>ère</sup> période). La différence est sensible au vu des barres d'erreur disponibles. Après 85 jours, la tendance est opposée (2<sup>ème</sup> période). Une hypothèse pour expliquer que la perte de masse de l'eau dure est plus grande au démarrage de l'essai, alors que le gradient ionique est plus petit, est liée à la quantité d'acide ajouté dans le bécher pour réguler le pH. L'effet tampon, plus important dans l'eau dure, entraîne une plus grande quantité d'acide ajouté (30,4 ml par semaine pour LG+0.5\_2 contre 19,9 ml pour LG-1.0\_2 en moyenne). Pavlik a montré que la concentration d'acide ajouté a un effet plus grand que celui du pH (Pavlik, 1994). Aussi, on pourrait expliquer ce phénomène par la présence plus importante d'ions carbonates, qui entraîne une plus grande quantité de carbonate de calcium formée. Celle-ci requiert des ions calcium, et pourrait ainsi jouer le rôle de pompe à ions calcium et accélérer la lixiviation (Matteo et al., 2018). Cet effet a également été mis en évidence dans le chapitre précédent de façon numérique (Pouyanne et al., 2020). Ensuite, l'eau dure aurait créé suffisamment de carbonate de calcium pour colmater la porosité, ce qui se traduit par une diminution de la vitesse de dégradation plus accentuée que la diminution de la vitesse de dégradation de l'eau douce (Matteo et al., 2018).

Les variations de volume obtenues pendant les tests de lixiviation effectués selon la deuxième consigne de renouvellement sont présentés en Figure 65 et complétés par ceux obtenus avec l'eau déminéralisée. Les traits verticaux orange correspondent à la période de premier confinement liée à la COVID-19, durant laquelle les renouvellements n'ont pas pu avoir lieu de façon hebdomadaire. Pendant les 30 premiers jours, les pertes

de volume sont différentes. L'eau dure cause autant de perte de volume que l'eau déminéralisée (environ 0,7 % de perte de volume). Pourtant, il est important de noter que l'eau déminéralisée a été renouvelée bien plus souvent que LG+0.5\_2. Le nombre de renouvellement cumulé au cours du temps est donné en Figure 63. La première semaine de test de lixiviation, l'eau déminéralisée a été renouvelée huit fois, et donc a imposé des conditions très agressives, comme discuté précédemment en 3.1. L'eau douce a, elle, occasionné une plus petite perte de volume (0,4 % en 30 jours).

Dans une seconde période, les pertes de volume semblent linéaires de même pente, jusqu'à 100 jours. Ensuite, tandis que l'eau déminéralisée produit une cinétique de dégradation constante, les eaux minérales entraînent une perte de masse de moins en moins rapide. L'écart entre les deux eaux minérales est réduit. On peut noter que les courbes de masse se croisent et pas les courbes de volume. Ceci signifie que les phénomènes de dissolution et de précipitation ne mettent pas en jeu les mêmes composés chimiques durant l'attaque : les mécanismes de dégradation ne sont pas identiques.

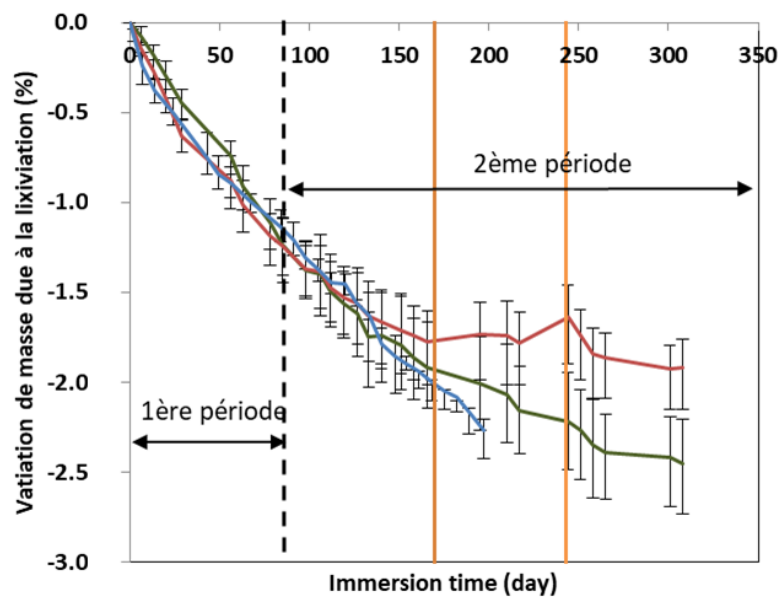


Figure 64. Variations de masse durant l'essai de lixiviation des eaux minérales renouvelées hebdomadairement et de l'eau déminéralisée.

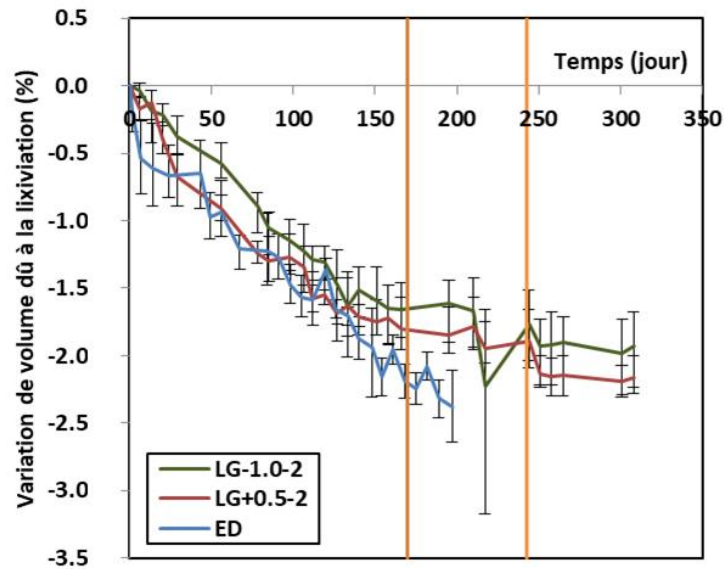


Figure 65. Variations de volume durant l'essai de lixiviation des eaux minérales renouvelées hebdomadairement et de l'eau déminéralisée.

La Figure 66 illustre les variations de masse obtenues avec l'eau douce en fonction de la consigne de renouvellement. Ces courbes peuvent être rapprochées de celles de la Figure 63. Les variations de masse ne sont pas en accord avec ce qu'on s'attend à obtenir en première approche, pour deux raisons. D'abord, LG-1.0\_1 a été renouvelée avec une fréquence plus grande que LG-1.0\_2, ce qui doit maintenir un gradient de concentration entre la matrice cimentaire et l'eau minérale plus important, et donc devrait occasionner plus de dégradation. Ensuite, LG-1.0\_1 a été renouvelée suivant la première consigne. Ainsi, elle est restée dans un domaine agressif, tandis que LG-1.0\_2 a oscillé entre un domaine agressif les quelques jours suivant le renouvellement et un domaine neutre ou entartrant le reste du temps précédant le renouvellement suivant. C'est pourquoi de plus grandes détériorations étaient attendues par l'eau LG-1.0\_1 que LG-1.0\_2. Une hypothèse est qu'une eau qui varie d'un indice de Langelier agressif à un indice entartrant occasionne des dommages plus sévères qu'une eau restant toujours agressive (Helmer, 2018). Cette hypothèse corrobore l'idée préalablement exposée selon laquelle la formation de carbonate de calcium joue le rôle de pompe à ions calcium. En effet, l'alternance de potentiel d'agressivité de l'eau permettrait de favoriser la formation de la couche de carbonate de calcium et donc d'augmenter le gradient de concentration en ions calcium entre la matrice cimentaire et l'eau extérieure, puis d'entretenir ce gradient par une eau plus faiblement minéralisée.

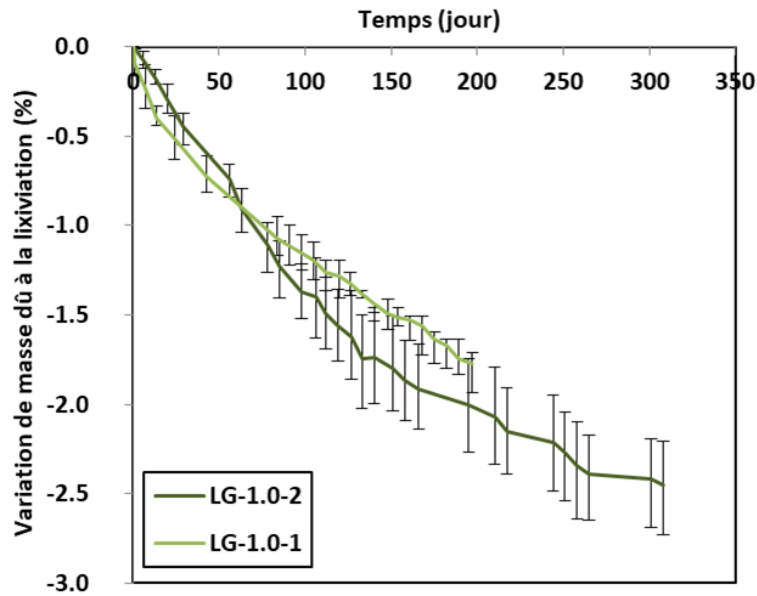


Figure 66. Variations de masse durant l'essai de lixiviation avec les eaux douces.

La Figure 67 illustre les variations de masse obtenues avec LG+0.5 selon les deux types de renouvellement. A l'opposé, LG+0.5\_1 produit plus de dégradation que LG+0.5\_2. L'écart de fréquence de renouvellement entre ces deux essais est bien plus important que celui entre les tests avec LG-1.0. Le nombre de renouvellements a pu empêcher la formation de la couche protectrice de carbonate de calcium à la surface de l'échantillon. D'ailleurs, on peut constater que la perte de masse obtenue avec LG+0.5\_2 a une forme parabolique et atteint un plateau, tandis que ce n'est pas le cas de LG+0.5\_1. La courbe est malgré tout parabolique, ce qui signifie qu'une couche protectrice de carbonate de calcium est en train de se former, de manière plus progressive.

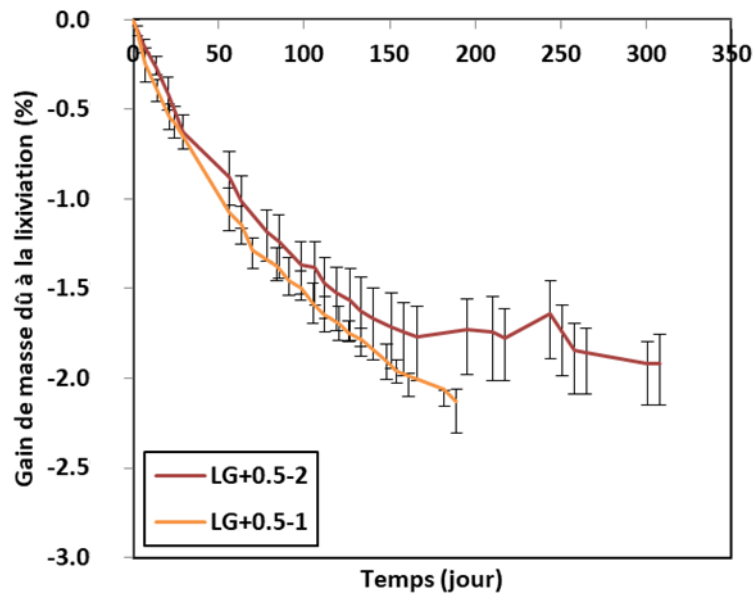


Figure 67. Variations de masse durant l'essai de lixiviation avec les eaux dures.

En Figure 68, les variations de volume sont tracées en fonction des variations de masse. A l'exception de quelques variations, l'eau dure et l'eau déminéralisée évoluent de la même manière, en dessous de la première bissectrice. A l'opposé, l'eau douce évolue au-dessus de cette dernière, ce qui signifie qu'elle engendre une perte de volume plus importante que la perte de masse, ce qui pourrait être expliqué par une plus petite densité des éléments qu'elle dissout que ceux qui sont précipités, contrairement aux autres eaux.



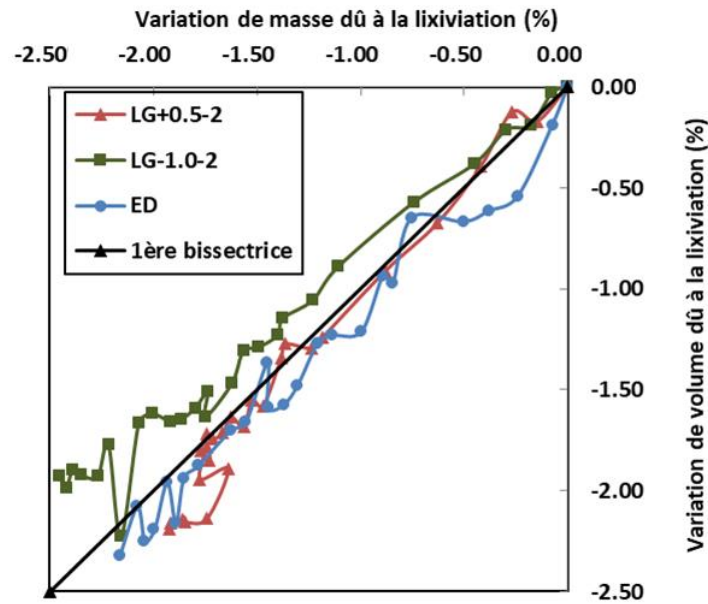


Figure 68. Variations de volume versus variations de masse pendant l'essai de lixiviation avec les eaux minérales renouvelées chaque semaine et avec l'eau déminéralisée.

La Figure 69 montre la variation de section équivalente des échantillons testés. Elle est calculée via l'évolution du volume, en considérant que la dégradation se produit selon une seule direction, orthogonale à l'éprouvette :

$$dR = \sqrt{(1 + dV) \times \frac{V_i}{\pi \times h}} - \sqrt{\frac{V_i}{\pi \times h}} \quad \text{Eq. 48}$$

avec  $dR$  l'épaisseur dégradée,  $dV$  la variation de volume durant la dégradation,  $V_i$  le volume initial et  $h$  la hauteur de l'échantillon.

Les mesures n'ont pas une précision suffisante pour distinguer entre elles les différentes eaux lixiviantes. Cependant, il est possible d'estimer au cours du temps l'épaisseur dégradée. Après 250 jours de test de lixiviation, une épaisseur de 200  $\mu\text{m}$  est perdue. La perte de section équivalente suit une fonction parabolique, et donc tend à ralentir. On peut noter que ce résultat est obtenu sur un essai à petite échelle d'une éprouvette de mortier de 2 cm de diamètre et 17 cm de hauteur. Il faut toutefois noter que des chercheurs ont montré que les résultats obtenus sur pâte ou mortier durant l'étude expérimentale de l'attaque sulfatique ne peuvent pas être directement extrapolée au béton (Cohen et Mather, 1991).

Une observation visuelle peut également témoigner de la perte de matière engendrée par les eaux minérales (Figure 70).

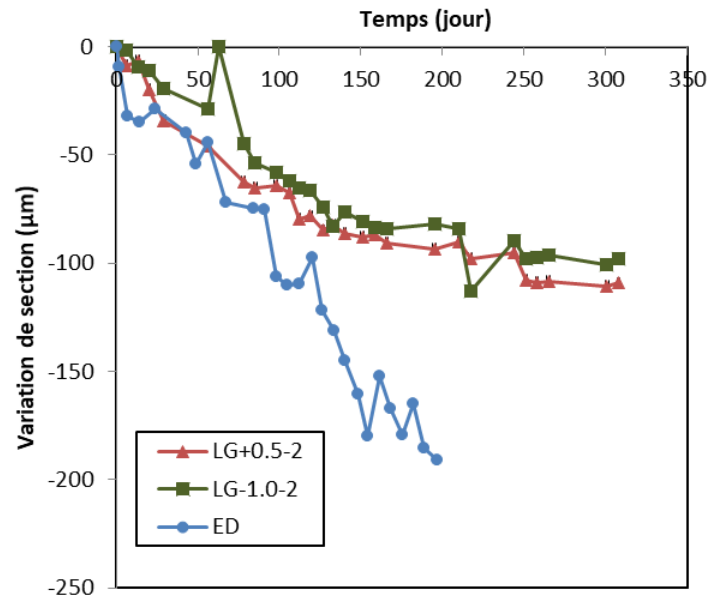


Figure 69. Variations de section équivalente estimée durant l'essai de lixiviation avec les eaux minérales renouvelées chaque semaine et l'eau déminéralisée.

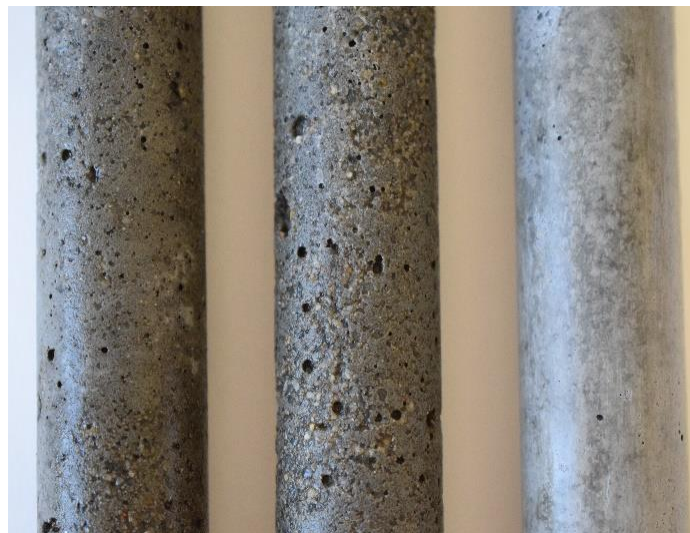


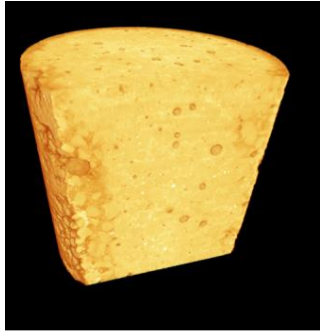
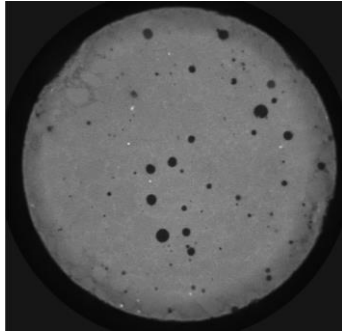
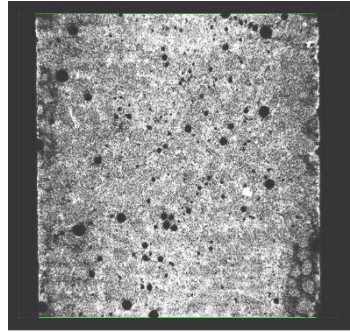
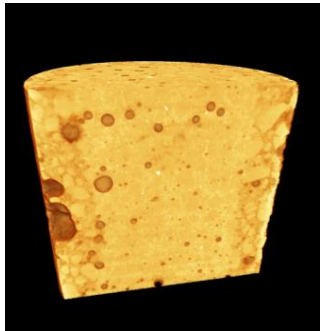
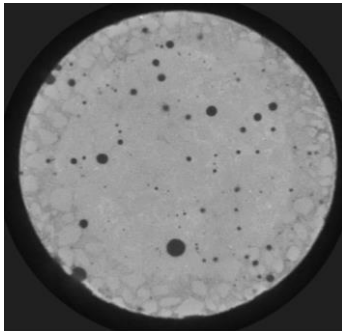
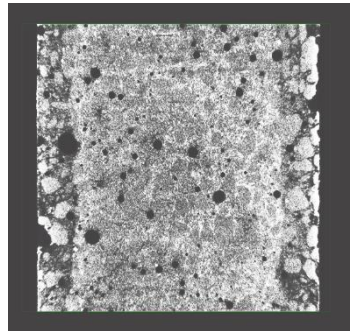
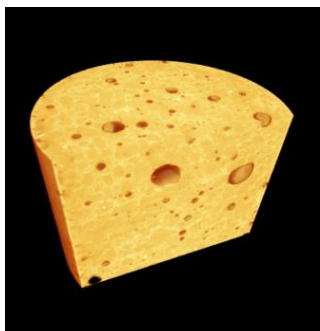
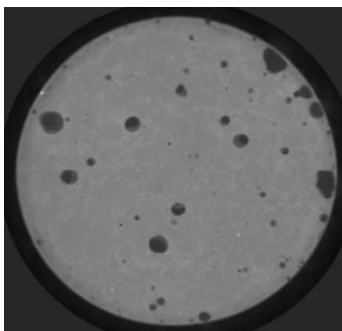
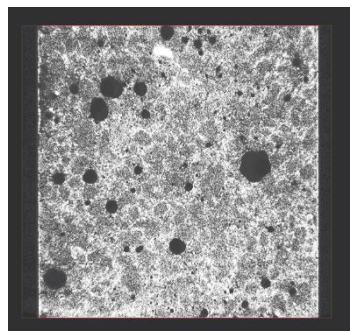
Figure 70. Photographies des échantillons (de la gauche vers la droite, immergés dans LG-1.0\_2, LG-1.0\_2 et une eau saturée en chaux).

Pour avoir une idée de l'épaisseur dégradée, une technique de micro-tomographie par rayons X a été utilisée. Des images des échantillons de mortier de 2 cm de diamètre ont été obtenues, après 300 jours d'essai de lixiviation (Tableau 24). Une dégradation en surface peut être observée sur les mortiers ayant subi l'essai, en comparaison avec le cœur de l'échantillon, via une observation d'une augmentation de porosité en surface, qui n'apparaît pas sur les images de l'échantillon de référence. L'épaisseur dégradée a été estimée visuellement, à partir d'images de tranches. La moyenne sur 24 mesures donne une épaisseur dégradée égale à 2,7 mm pour LG-1.0\_2 (écart-type égal à 0,25 mm) et 1,6 mm pour LG+0.5\_2 (écart-type égal à 0,31 mm). Les deux eaux minérales

n'ont pas entraîné la même dégradation des échantillons. L'eau douce a occasionné, en 10 mois, une dégradation une fois et demie plus profonde dans l'échantillon de mortier que l'eau dure, ce qui est en accord avec ce qui était a priori annoncé par l'étude de la composition chimique des eaux vis-à-vis de l'indice de Langelier. La norme NF EN 206/CN indiquait pourtant que l'eau dure LG+0.5 était agressive de classe XA1, contrairement à l'eau douce LG-1.0, du fait de sa concentration relativement élevée en ions sulfates. Il semblerait donc qu'ici la lixiviation due à la faible minéralité de l'eau douce LG-1.0 ait pris le pas sur l'agressivité des ions sulfates présents dans l'eau dure LG+0.5.

On constate ici que l'épaisseur dégradée observée n'est pas la même que celle approchée via une mesure de variation de volume. En effet, ce sont deux phénomènes différents qui sont observés. L'épaisseur dégradée obtenue via la variation de volume (Figure 69) correspond à une perte de matière totale, tandis que l'observation des images de micro-tomographie permet d'approximer l'épaisseur sur laquelle la lixiviation a entraîné des modifications de porosité. L'eau douce a occasionné une augmentation de porosité sur une profondeur plus importante que l'eau dure, ayant profité d'une couche de carbonate de calcium protectrice moins importante. D'ailleurs, les gradients de concentrations en ions calcium entre la matrice cimentaire et l'eau douce sont plus élevés qu'avec l'eau dure. La technique d'imagerie par micro-tomographie ne permet pas d'observer le carbonate de calcium formé.

Tableau 24. Images des échantillons de mortier de 2 cm de diamètre obtenues par microtomographie, après 300 jours d'essai de lixiviation.

	Représentation en volume	Section en coupe	Section longitudinale
LG+0.5_2			
LG-1.0_2			
Echantillon de référence – eau saturée en chaux			

La rugosité moyenne Ra est mesurée via un microscope 3D après 130 jours de dégradation. Sur la Figure 71, on peut constater que quelle que soit l'eau lixiviante, la rugosité a augmenté au cours de la lixiviation. Cette augmentation vient de la non-réactivité des granulats siliceux. La pâte est d'abord dissoute entre les grains de sable, et ce n'est qu'une fois la dégradation suffisamment importante que le grain de sable est entraîné (De Belie et al., 2004). Cependant la méthode de mesure de rugosité n'a pas une variabilité de résultats suffisamment fiable pour comparer les eaux entre elles.

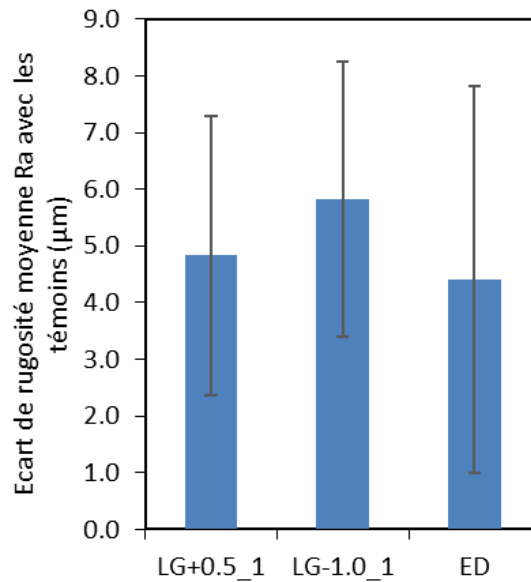


Figure 71. Ecart de rugosité moyenne Ra entre les éprouvettes lixiviées (renouvellement en fonction de l'indice de Langelier) et les éprouvettes témoins après 130 jours de dégradation.

### 3.3 Variations intermédiaires et microscopiques

En plus des indicateurs classiques macroscopiques de la dégradation, il est intéressant d'investiguer à une échelle intermédiaire voire microscopique où des paramètres peuvent témoigner de la lixiviation du mortier : la variation de carbonate de calcium et de portlandite par ATG et l'évolution de la porosité à l'eau.

Pour cela, des analyses ATG sont effectuées sur le cœur et le bord des éprouvettes (deux essais par zone), de manière à observer la présence ou non d'un gradient de portlandite. Compte-tenu de la taille des éprouvettes (2 cm de diamètre), la découpe entre ces deux zones n'est pas forcément identique sur tous les échantillons, et de ce point de vue, les résultats ne permettent pas une comparaison facile. Néanmoins, on constate sur la Figure 72 que quelle que soit l'eau lixiviante, la portlandite est présente en plus faible quantité au bord de l'échantillon et ceci confirme la dissolution du minéral en surface.

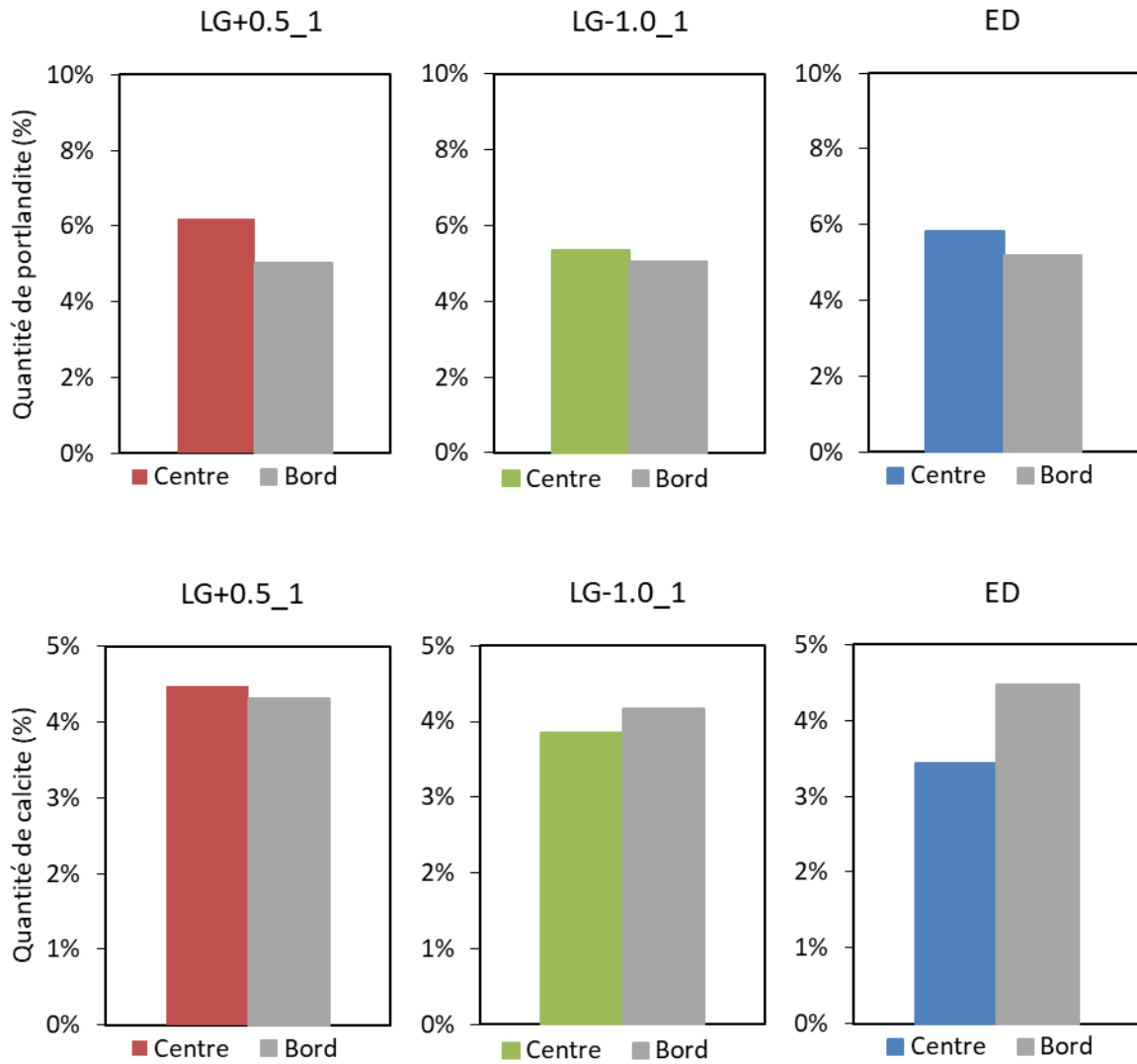


Figure 72. Quantité de portlandite en fonction de la profondeur dans l'échantillon de mortier pour chaque eau testée (deux répétitions) après 200 jours.

D'autres analyses ATG sont effectuées sur la tranche complète de l'échantillon (2 essais par tranche), permettant une meilleure comparaison (Figure 73). Ils ne peuvent pas, en revanche, être comparés aux valeurs de la Figure 72 puisque le protocole expérimental est différent : la quantité de portlandite présente après 300 jours d'essai est plus importante avec l'eau douce LG-1.0\_2 (2,0 %) qu'avec l'eau dure LG+0.5\_2 (1,6 %), ce qui confirme la plus grande lixiviation induite par l'eau douce à long terme. La même observation est faite pour le carbonate de calcium (0,7 % pour l'eau dure et 0,5 % pour l'eau douce). Ce résultat vient corroborer l'idée que la couche de carbonate de calcium formée en surface est protectrice pour les échantillons de mortier. Etant donné que l'eau dure contient initialement une proportion d'ions carbonates supérieure, la formation de carbonate de calcium est favorisée par rapport à l'eau douce, et donc l'échange entre la solution porale et l'eau agressive en est diminuée, ce qui diminue la propension à la dissolution des minéraux de la matrice cimentaire.

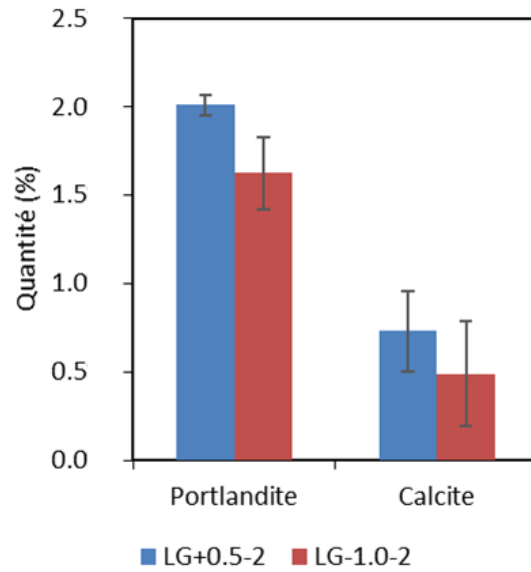


Figure 73. Quantité de portlandite et de carbonate de calcium présente sur une tranche entière après 300 jours d'essai de lixiviation (deux répétitions).

La porosité à l'eau a été mesurée après 200 jours d'essai. L'écart entre les échantillons soumis à la lixiviation et les éprouvettes témoins est donné en Figure 74. On constate que l'évolution de la porosité est trop faible et la dégradation des échantillons soumis à l'essai ne peut être déterminée via cet indicateur.

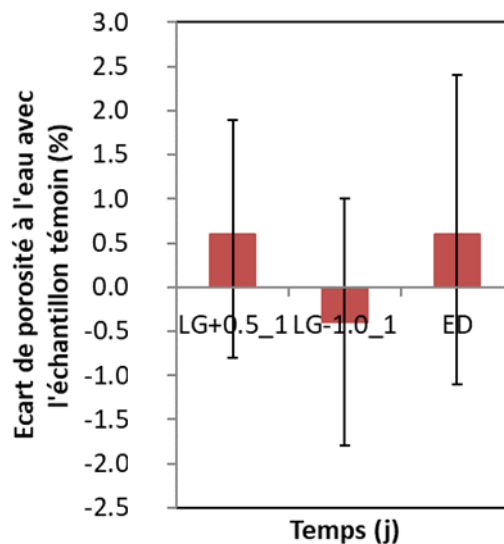


Figure 74. Ecart de porosité à l'eau entre les éprouvettes ayant subi l'essai de lixiviation 1 et les éprouvettes témoins après 200 jours.

### 3.4 Variations de la composition chimique de l'eau

De manière à suivre l'évolution de la dégradation, des analyses peuvent être faites directement sur le matériau cimentaire. C'est ce qui a été présenté dans les paragraphes précédents. Les variations des compositions chimiques des eaux lixiviantes donnent également des informations. C'est pourquoi elles sont suivies pendant l'essai de lixiviation, et notamment entre chaque renouvellement. La quantité d'acide ajouté pour réguler le pH de la solution lixivante est un indicateur direct de la quantité de minéraux lixiviés dans le cas de l'eau déminéralisée, puisqu'il sert à neutraliser les ions relargués par la lixiviation des minéraux (Rozière et al., 2009) (Figure 75). On remarque que la quantité d'acide ajoutée nécessaire à réguler le pH à 7 est linéaire de la racine carrée du temps, ce qui souligne le caractère diffusif du phénomène de lixiviation d'un matériau cimentaire par une eau déminéralisée. Cet indicateur ne peut pas être utilisé dans le cas des eaux minérales à cause de l'effet tampon, qui entraîne une quantité d'acide ajouté nécessaire différente, comme mis en évidence dans le chapitre précédent.

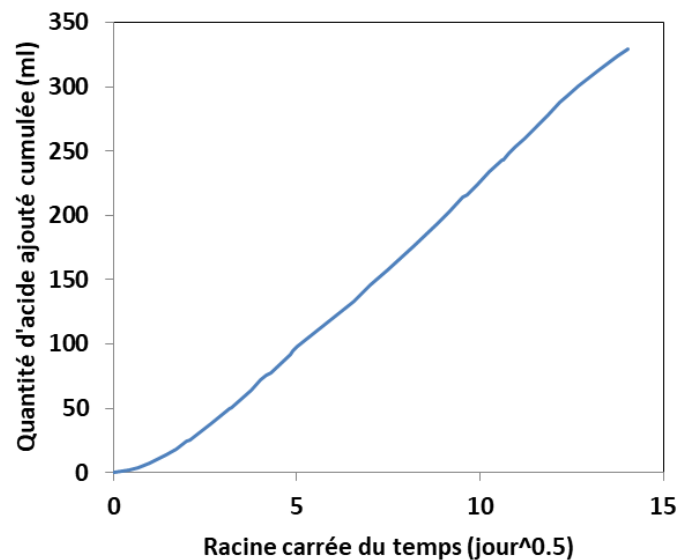


Figure 75. Quantité d'acide ajouté au cours du temps pour réguler le pH à 7 lors de l'essai de lixiviation par de l'eau déminéralisée (ED).

Les valeurs de dureté calcique (TCa) tracées en fonction du titre alcalimétrique complet (TAC), avant et après lixiviation (entre chaque renouvellement), sont données en Figure 76. On constate que la dureté calcique augmente pendant la lixiviation avec de l'eau déminéralisée et LG-1.0\_2. Cette tendance était prédictible, dans la mesure où la lixiviation entraîne la dissolution de minéraux calciques qui libèrent des ions calcium dans l'eau, faisant augmenter la dureté calcique de cette dernière. En effet, il existe un gradient de concentration entre l'eau déminéralisée ou l'eau douce d'une part et la solution porale du mortier d'autre part (Tableau 25), puisque la concentration en ions calcium de la solution porale d'un CEMI varie entre 60 et 140 mg/l (Vollpracht et al.,



2016). En revanche, la dureté calcique de LG+0.5\_2 semble avoir peu évolué. Les ions calcium libérés par la matrice cimentaire ont pu être consommés lors de la précipitation de carbonate de calcium. En analysant le Tableau 25, le fait d'avoir observé de la lixiviation semble à première vue surprenant, puisque la solution porale est moins concentrée en ions calcium que la solution lixiviante. La dissolution des minéraux calcique peut alors s'expliquer par la formation de carbonate de calcium en surface, qui créerait un gradient local d'ions calcium. Comme la variation en titre alcalimétrique complet dépend principalement des ions carbonates, elle est difficile à analyser, puisqu'elle dépend de plusieurs paramètres non contrôlés, tels que l'équilibre avec l'atmosphère ou encore la différence de solubilité des ions en présence ou non de mortier. Dans cette étude, il semble qu'elle tende vers une même valeur environ égale à 1 °f.

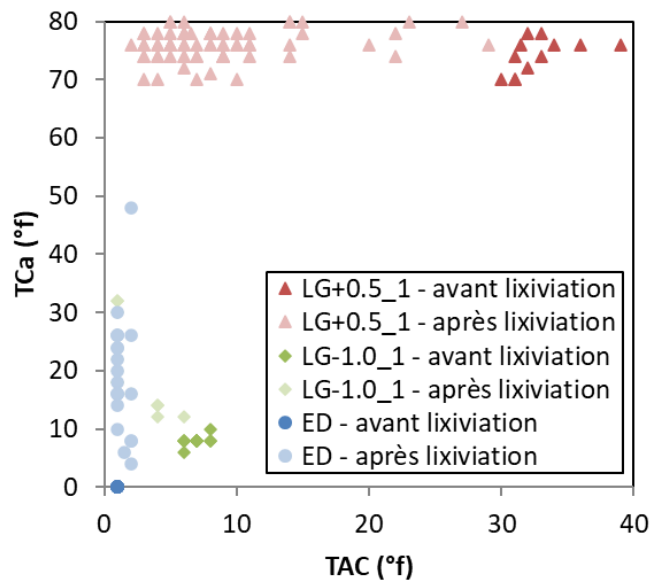


Figure 76. Titre alcalimétrique complet et dureté calcique des eaux avant et après lixiviation lors de l'essai 1.

Tableau 25. Concentrations en calcium de la solution porale (Vollpracht et al., 2016) et des eaux lixiviantes testées.

	Solution interstitielle (Vollpracht et al., 2016)	LG+0.5	LG-1.0	ED
Concentration en calcium (mg/l)	60 - 140	280	32	0

Les variations de dureté calcique cumulées dans le temps sont représentées sur la Figure 77. Les barres d'erreur sont cumulées dans ce graphique, et donc sont importantes en fin d'essai. Cependant, elles pourraient être minorées en considérant le théorème central limite, qui établit qu'une suite de variable aléatoire et indépendante tend vers une variable aléatoire gaussienne.

Les ions calcium supplémentaires venant de la dissolution des minéraux calciques contenus dans la matrice cimentaire sont donc un indicateur direct de l'intensité de la lixiviation. La précipitation de carbonate de calcium vient consommer les ions calcium disponibles. On remarque que l'eau douce LG-1.0\_2 et l'eau déminéralisée causent la même lixiviation de calcium du mortier. Il s'agit d'une fonction parabolique de la quantité d'ions calcium relargués dans l'eau.

L'évolution de la dureté calcique de l'eau dure LG+0.5\_2 est différente. Elle se décompose en deux parties. D'abord, la dissolution des minéraux calciques est plus rapide que pour les autres eaux (une variation de 150 °f en 30 jours). La cinétique est même plus rapide que celle de l'eau déminéralisée, qui gagne 105 °f en 30 jours, alors qu'elle est renouvelée très régulièrement dans les premières semaines. Ensuite, un équilibre semble avoir été atteint entre la dissolution des minéraux calciques et la précipitation de carbonate de calcium, marqué par la stabilisation de la courbe. Cette évolution est en accord avec les résultats publiés par Hartwich et al (Hartwich et Vollpracht, 2017). La porosité a pu être fermée par la précipitation de calcite et a réduit les échanges possibles d'ions entre la matrice cimentaire et l'environnement. Une seconde explication pourrait être avancée : l'augmentation de la dureté de l'eau fait décroître le coefficient de diffusion des espèces ioniques (Hartwich et Vollpracht, 2017). Ceci aurait pour conséquence la diffusion plus lente des ions agressifs vers l'intérieur de l'éprouvette et des ions lixiviés vers l'extérieur. L'eau dure LG+0.5\_2 induit la création d'une barrière de calcite à la surface de l'échantillon de mortier, qui peut conduire à une diminution du coefficient de diffusion.

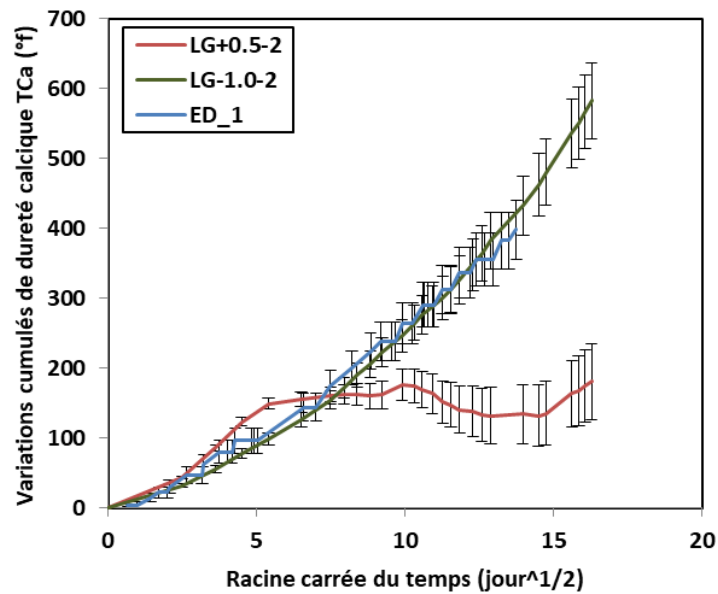


Figure 77. Variations cumulées de la dureté calcique versus la racine carrée du temps dans les eaux minérales renouvelées chaque semaine et l'eau déminéralisée.

Les variations cumulées de dureté calcique dans le temps en fonction de la variation de masse pendant l'essai de lixiviation par des eaux minérales est proposée en Figure 78. Trois évolutions différentes sont observables. Dans l'eau déminéralisée, quand le calcium est lixivié de la matrice cimentaire, la dureté calcique augmente avec la perte de masse de l'échantillon. Les eaux minérales réagissent de manières différentes. L'eau dure LG0.5-2 commence par avoir un relargage d'ions calcium plus important que celui réalisé par l'eau déminéralisée, qui ensuite diminue jusqu'à s'arrêter complètement, alors que la perte de masse continue encore. Une explication est proposée en 3.5, après application de la méthodologie de découplage des phénomènes à ces essais.

A l'opposé, l'eau douce commence par avoir un relargage d'ions calcium linéaire à la perte de masse, suivant l'évolution de l'eau déminéralisée. Après, la quantité d'ions calcium dans l'eau augmente plus rapidement que la perte de masse. Cet effet peut être expliqué par le fait que le phénomène de dissolution est plus avancé dans le mortier soumis à l'eau douce. Quand la lixiviation a lieu, c'est la portlandite qui est d'abord lixiviée, suivie par les monosulfoaluminates (Moranville et al., 2004). Ici, ce pourrait être l'effet de la dissolution de ces derniers qui ont une densité un peu plus faible que celle de la portlandite, alors que leur stœchiométrie est supérieure (une mole de monosulfoaluminates dissous libère quatre moles d'ions calcium). La dissolution des monosulfoaluminates a donc un effet plus important sur la dureté calcique comparée à la perte de masse. On en retient que le mécanisme de dégradation par l'eau douce se rapproche de celui par l'eau déminéralisée.

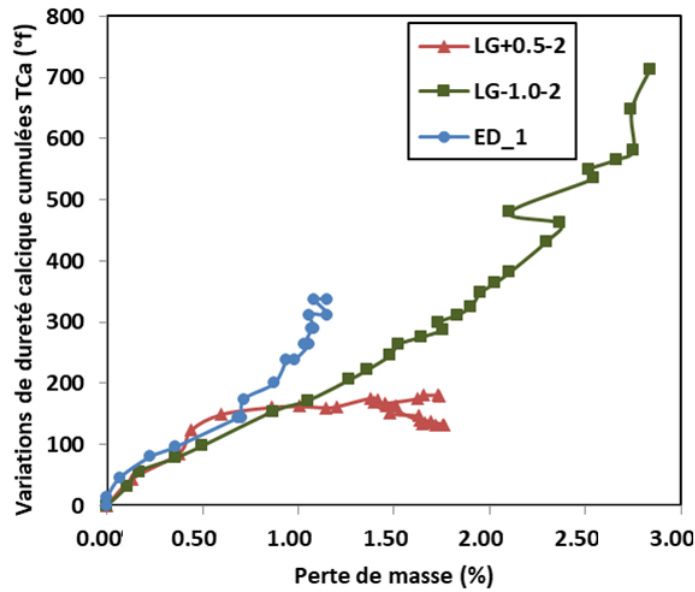


Figure 78. Variations cumulées de dureté calcique en fonction de la perte de masse durant l'essai de lixiviation avec les eaux minérales renouvelées chaque semaine et l'eau déminéralisée.

Les ions carbonates interviennent dans la précipitation du carbonate de calcium en étant consommés. Au cours de la lixiviation par de l'eau minérale, on s'attend à une diminution de la quantité d'ions carbonates présents dans l'eau. La Figure 79 représente la variation de TAC brute cumulée au cours du temps. Comme souligné précédemment, il est difficile d'analyser les ions carbonates à cause de la contribution de l'atmosphère. La présence de mortier dans l'eau peut également faire évoluer la solubilité des minéraux, elle-même influencée par l'effet tampon. Ainsi, même si on remarque une diminution nettement plus importante du TAC lors de la lixiviation par l'eau dure, il est impossible en l'état de conclure sur la précipitation de carbonate de calcium.

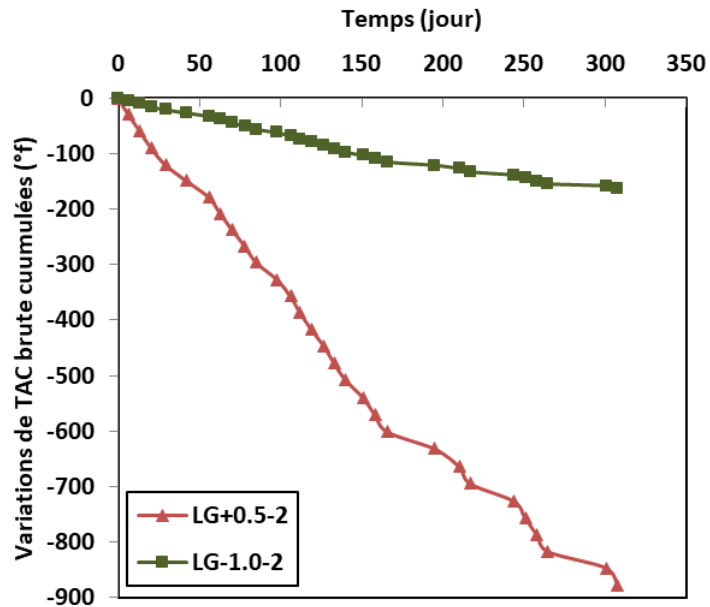


Figure 79. Variations de TAC brute cumulée au cours du temps.

De manière à avoir un point de vue global sur l'évolution de la composition des eaux pendant la lixiviation, l'analyse chimique des eaux, initiales et finales (juste avant un renouvellement), des eaux utilisées dans l'étude a été confiée au laboratoire de chimie Inovalys, et les résultats sont donnés dans le Tableau 26. Plusieurs quantités évoluent, dont le pH, les ions nitrates, le TAC, les ions calcium, les ions chlorures et les ions potassium. Les ions nitrates augmentent pendant l'essai, du fait de l'ajout d'acide nitrique pour réguler le pH à 7,0. Le pH des eaux initiales est supérieur, puisque ce sont les eaux initiales non modifiées (juste sorties de la bouteille) qui ont été testées. Le pH des eaux finales est légèrement supérieur à 7,0. Il a probablement augmenté dans le temps entre le prélèvement dans la cellule de régulation de pH et l'analyse au laboratoire extérieur Inovalys, du fait du contact avec l'atmosphère, comme expliqué précédemment. La concentration en calcium de l'eau augmente dans l'eau douce LG-1.0-2 (passant de 13 mg/l à 78 mg/l), alors qu'elle est stable pour l'eau dure LG+0.5-2. Les eaux analysées ont été prélevées à 140 jours, et correspondent au moment où la quantité de calcium cumulée dans l'eau LG+0.5-2 n'évolue plus (voir Figure 77). Les résultats obtenus par le laboratoire extérieur confirment donc les mesures effectuées régulièrement au cours de l'essai de lixiviation.

Tableau 26. Composition chimique des eaux initiales et finales (juste avant un renouvellement).

	<b>LG-1,0-2</b>		<b>LG+0,5-2</b>		<b>ED</b>
	Initiale	Finale	Initiale	Finale	Initiale
pH	7,5	7,3	7,8	7,3	6,2
Titre alcalimétrique complet TAC (°f)	6,77	0,948	30.000	3,11	INF 0,5
Calcium (mg/l)	13	78	220	220	INF 0,4
Nitrates (mg/l)	7,9	290.0	3,7	410.0	INF 0,5
Sulfates (mg/l)	8,95	8,88	385.00	396.00	INF 5
Magnésium (mg/l)	8,1	7,2	39.0	43.0	INF 0,2
Aluminium (µg/l)	INF 2	8	INF 2	22	3
Sodium (mg/l)	12.0	13.0	4,6	5.0	INF 0,4
Potassium (mg/l)	6,3	11.0	2,2	7,7	INF 0,2
Chlorures (mg/l)	16,3	19,5	7,97	12,3	INF 1,0
Carbonates (mg/l)	INF 3	INF 3	INF 3	INF 3	INF 3

### 3.5 Application de la méthodologie de découplage des phénomènes élémentaires

Les phénomènes élémentaires qui se produisent lors de la lixiviation ne sont pas directement accessibles par les indicateurs macroscopiques présentés dans la partie précédente. Une modélisation analytique préliminaire est développée (paragraphe 1 du chapitre IV), de manière à analyser les résultats expérimentaux dans ce sens.

#### 3.5.1 Optimisation du moindre carré

L'approximation des courbes expérimentales de variations de masse mesurées et calculées est faite via la calibration de paramètres, obtenue par résolution d'un problème de moindre carré (Figure 80). Ce graphe permet d'illustrer que l'évolution calculée permet de décrire correctement les résultats expérimentaux. Les cartes de densité permettant la sélection des meilleurs paramètres sont disponibles en Figure 81 et Figure 82. Les valeurs optimales des paramètres obtenues sont résumées dans le Tableau 27. La sélection des paramètres optimaux ne peut avoir lieu uniquement via l'étude des cartographies de densité, étant donné la manière dont ces dernières ont été obtenues. D'abord, des cinq-uplets sont testés. Lorsqu'ils correspondent à un moindre carré inférieur à 1, la densité des valeurs associées à chacun des cinq paramètres contenus dans le cinq-uplet est incrémentée. Une information est donc perdue lors de création des cartographies. Par exemple, si la cartographie présente  $f_{\text{poro}}$  comme étant optimal à une valeur égale à 0,1, on n'a pas la possibilité de connaître avec quels quatre autres paramètres il était associé pour obtenir un faible moindre carré. Ainsi, après avoir choisi les paramètres les plus probables, de façon indépendante, avec les cartographies, il est important de vérifier qu'ils donnent bien un moindre carré global minimal, en calculant à nouveau le moindre carré.

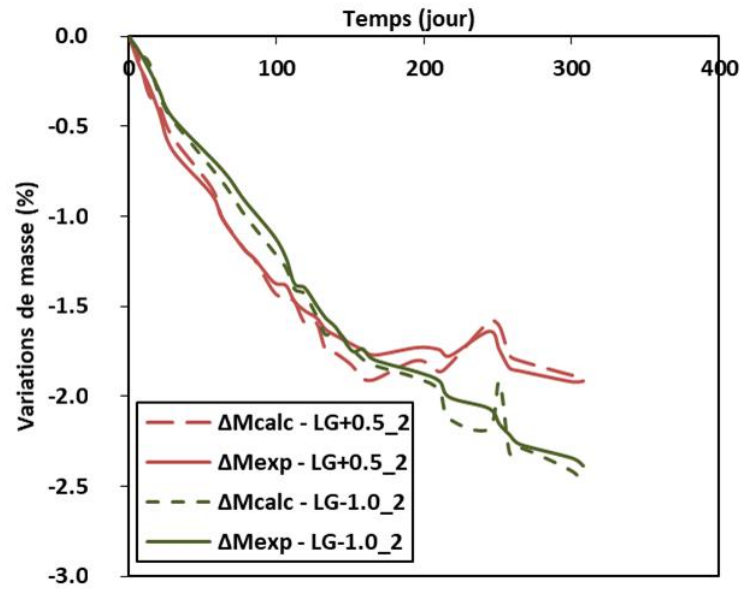


Figure 80. Variation de masse expérimentale et calculée des éprouvettes lixiviées par l'essai à pH constant dans les différentes solutions.  $\Delta M_{\text{calc}} - \text{LG}+0.5\_2$  (respectivement  $\Delta M_{\text{calc}} - \text{LG}-1.0\_2$ ) est la perte de masse calculée à l'aide du modèle pour LG+0.5\_2 (respectivement LG-1.0\_2).  $\Delta M_{\text{exp}} - \text{LG}+0.5\_2$  (respectivement  $\Delta M_{\text{exp}} - \text{LG}-1.0\_2$ ) est la perte de masse obtenue expérimentalement pour LG+0.5\_2 (respectivement LG-1.0\_2).

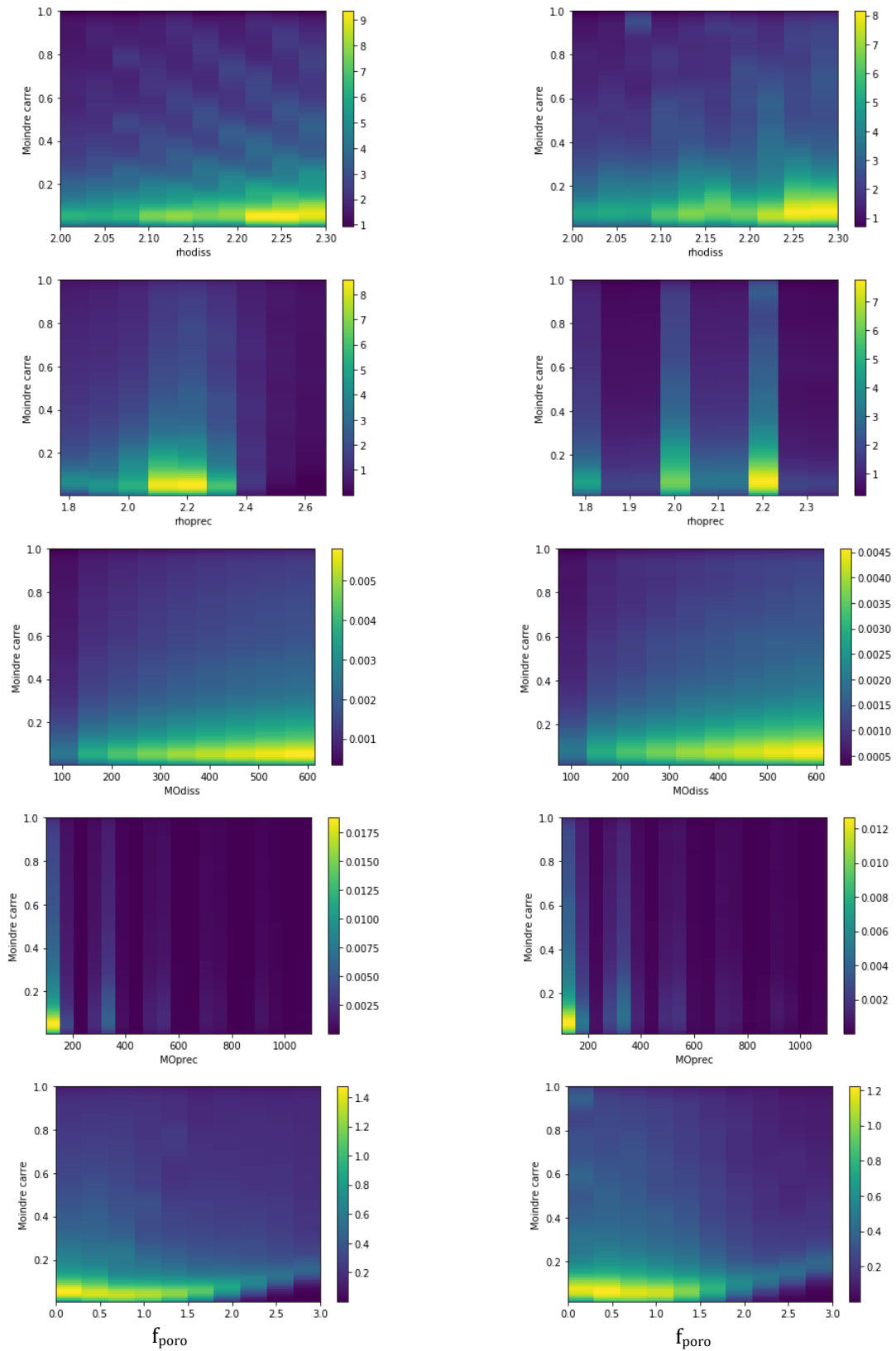


Figure 81. Cartes de densité de  $\rho_{diss}$ ,  $\rho_{prec}$ ,  $MO_{diss}$ ,  $MO_{prec}$  et  $f_{free.w}$  dans la solution LG+0.5\_2 selon la méthodologie de découplage.

Figure 82. Cartes de densité de  $\rho_{diss}$ ,  $\rho_{prec}$ ,  $MO_{diss}$ ,  $MO_{prec}$  et  $f_{free.w}$  dans la solution LG-1.0\_2 selon la méthodologie de découplage.



Tableau 27. Valeurs optimales des paramètres de la méthodologie de découplage des phénomènes.

	Eau dure LG+0.5 - 2	Eau douce LG-1.0 - 2
$\rho_{\text{diss}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,25	2,25
$\rho_{\text{prec}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,15	2,20
MO <sub>diss</sub> (g/mol)	550	450
MO <sub>prec</sub> (g/mol)	100	100
$f_{\text{poro}}$	0,30	0,20

Tableau 28. Propriétés physico-chimiques des minéraux cimentaires.

	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Masse molaire (g/mol)
Portlandite	2,24	74
Monosulfoaluminates	2,00	622
C-S-H1,6	2,32	196
Carbonate de calcium	2,70	100
Ettringite	1,70	1255

$\rho_{\text{diss}}$  représente la densité apparente des minéraux dissous. Sa valeur optimale calculée est 2,25 ce qui est proche de la densité de la portlandite (Tableau 28). C'est en accord avec la littérature, qui rapporte que la portlandite est le principal minéral dissout lors de la lixiviation (Moranville et al., 2004).  $\rho_{\text{prec}}$  est la densité apparente des minéraux précipités. Il est attendu que du carbonate de calcium et de l'ettringite précipitent, comme observé dans le chapitre précédent. La densité apparente est une combinaison linéaire des densités des deux minéraux (2.15 pour LG+0.5\_2 et 2.20 pour LG-1.0\_2). Le fait que la densité des minéraux précipités pour l'eau douce soit plus élevée corrobore l'hypothèse énoncée pour expliquer les résultats relatifs à la Figure 68. Ce résultat est aussi en accord avec les résultats numériques du chapitre précédent.

Lorsque la lixiviation a lieu, le calcium est propagé dans l'eau agressive, ce qui augmente la dureté calcique. La masse molaire des minéraux dissous est MO<sub>diss</sub>. Les différents minéraux dissous n'ont pas la même stœchiométrie. En effet, une mole d'ions calcium relarguée peut provenir soit d'une mole de portlandite dissoute, soit d'un quart de mole de monosulfoaluminate dissous, soit de 1/1,6 mole de C-S-H de molarité 1.6 dissous. Ainsi, l'influence de la dissolution des monosulfoaluminates et C-S-H sur MO<sub>diss</sub> est plus grande que celle de la portlandite, et donc ce n'est pas surprenant que la masse molaire apparente des minéraux dissous (550 g/mol pour l'eau dure et 660 g/mol pour l'eau douce) soit supérieure à celle de la portlandite (74 g/mol).

Concernant la masse molaire apparente des minéraux précipités (MO<sub>prec</sub>), la valeur optimale donnée par le calcul est égale à 100 g/mol. Ceci signifie que le carbonate de

calcium est le seul minéral ayant précipité, ce qui n'est pas en accord avec la densité apparente trouvée, qui laissait penser que d'autres minéraux précipitent.

Le paramètre  $f_{\text{poro}}$  est inclus dans la méthodologie pour intégrer le rôle de l'eau libre dans la variation de masse globale. Lors de la lixiviation du mortier, des mouvements d'eau libre ont lieu, liés notamment à l'augmentation ou la diminution de la porosité, ainsi qu'à la libération d'une certaine partie de la solution porale. Ces variations ne sont pas négligeables, puisqu'elles représentent 30 % pour l'eau dure et 20 % pour l'eau douce de la variation de volume totale.

### 3.5.2 Analyse des résultats du découplage des phénomènes

En s'appuyant sur les résultats expérimentaux présentés précédemment, la modélisation analytique rend possible de découpler les phénomènes élémentaires intervenant lors de la lixiviation. Les variations de masse dus aux différents phénomènes élémentaires sont disponibles en Figure 83 (dissolution et précipitation) et Figure 84 (décrochement des granulats et variation d'eau libre). Du fait de la méthodologie utilisée, les courbes de dissolution et de précipitation ont une allure opposée. Les précipitations et dissolutions, ayant lieu suite à la mise en contact avec l'eau dure (LG+0.5), augmentent pendant les 30 premiers jours. Ensuite, la précipitation s'arrête tandis que la dissolution continue, avec une cinétique plus faible cependant, pour finalement s'arrêter également après 130 jours de dégradation. La variation de masse due à l'eau libre diminue linéairement dans le temps. Etant donné la manière dont le décrochement des granulats est pris en compte, la perte de masse engendrée suit l'évolution de celle des minéraux dissous. Les allures de courbes sont différentes avec de l'eau douce (LG-1.0) et aucun phénomène n'atteint de plateau. Le fait que le front de lixiviation progresse davantage avec de l'eau douce qu'avec de l'eau dure (Tableau 24) est en lien avec ce résultat. Après 30 jours de lixiviation, les phénomènes de dissolution et précipitation continuent, avec une légère diminution de vitesse.

Ce modèle corrobore l'analyse précédente des mécanismes de lixiviation, obtenue par les variations dimensionnelles macroscopiques. Au début, l'eau dure produit plus de dégradations que l'eau douce et ensuite, l'effet s'inverse. Cependant, il est intéressant de voir que les courbes des différents indicateurs ne se croisent pas au même moment (croisement à 85 jours des variations de masse expérimentales, à 50 jours des variations de dureté calcique cumulées et à 70 jours des variations de masse dus au phénomène élémentaire de dissolution).

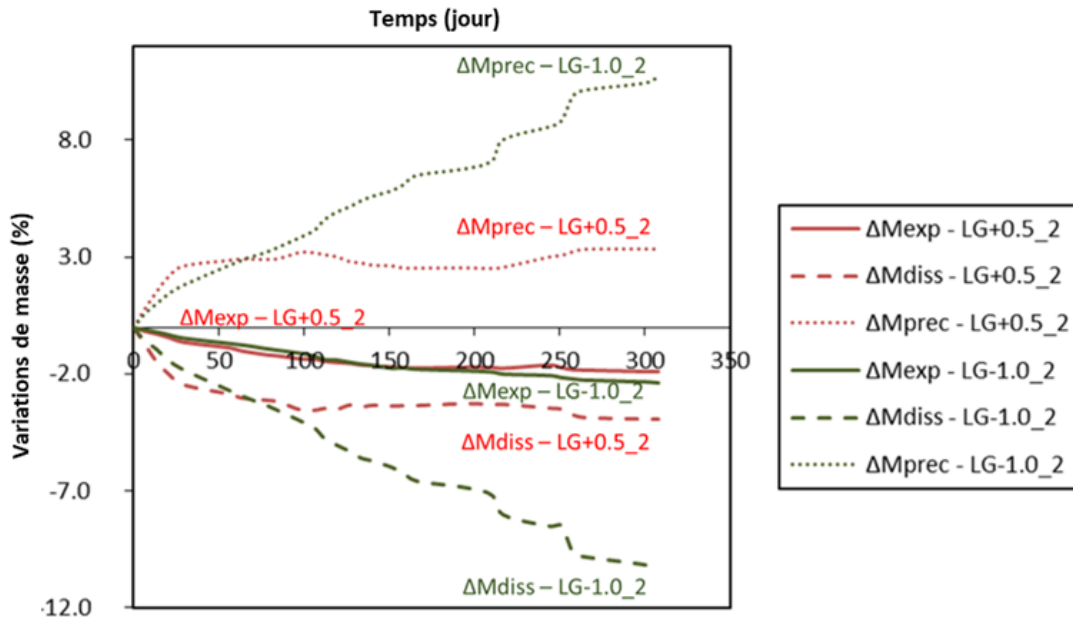


Figure 83. Variations de masse calculées dues aux phénomènes élémentaires de dissolution et précipitation et variations de masse expérimentales durant l'essai de lixiviation.

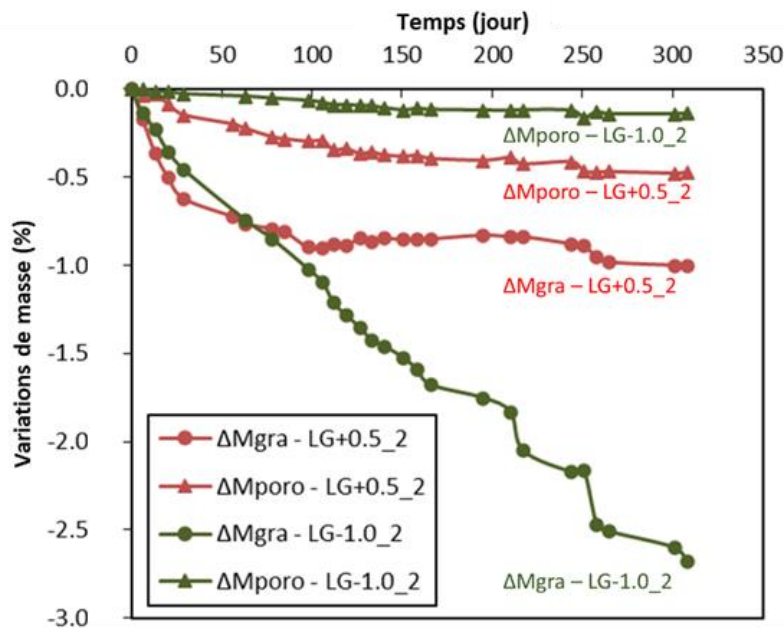


Figure 84. Variations de masse calculées dues aux phénomènes élémentaires de décrochement des granulats et de variations d'eau libre et variations de masse expérimentales durant l'essai de lixiviation.

Une interprétation est proposée dans ce qui suit (Figure 85). Dans un premier temps, pour les raisons proposées précédemment concernant l'eau dure (formation de carbonate de calcium jouant un rôle de pompe à ions calcium), l'eau dure induit plus de dissolution et donc plus de dégradation (perte de masse) que l'eau douce. Après 50 jours, la dissolution des minéraux calciques a libéré suffisamment d'ions calcium pour

augmenter la vitesse de précipitation du carbonate de calcium. La consommation des ions calcium est plus importante et donc la dureté calcique de l'eau cesse d'augmenter et un équilibre est atteint (période 2). Une fois que le carbonate de calcium est présent en quantité suffisante, le colmatage de la porosité débute (70 jours), ce qui diminue la vitesse de dissolution (période 3). Petit à petit, les minéraux précipités remplacent les minéraux dissous dans l'échantillon de mortier et la n'évolue plus (période 4).

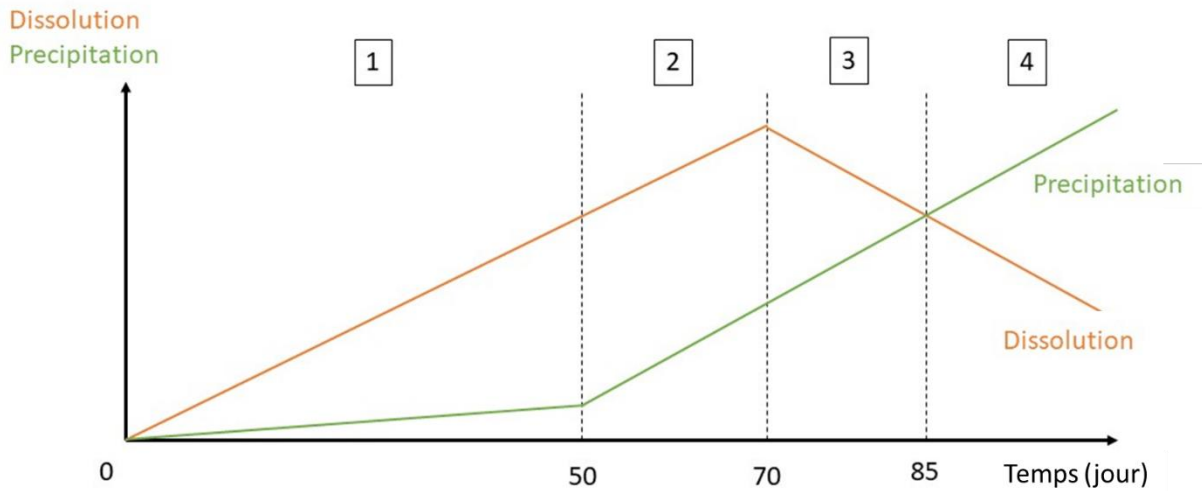


Figure 85. Schéma des vitesses de dissolution et précipitation de l'eau dure.

Les graphiques obtenus par application de la méthodologie soulignent l'effet opposé des différents phénomènes élémentaires en jeu lors de la lixiviation par une eau minérale. La perte de masse mesurée est le résultat d'un gain dû à la précipitation et d'une perte due à la dissolution, au décrochement des granulats et à la variation d'eau libre.

## 4 Bilan

Dans ce chapitre, la lixiviation de mortiers de ciment CEMI, induite par différentes eaux minérales et une eau déminéralisée sont étudiées. Grâce à des indicateurs expérimentaux de la dégradation, comme les variations dimensionnelles macroscopiques ou les variations d'ions calcium cumulées, une séparation des phénomènes élémentaires en jeu pendant la lixiviation a été possible. Elle permet une analyse plus approfondie du phénomène global et une meilleure compréhension des phénomènes physicochimiques. En plus des conclusions classiques, comme l'importance de la fréquence de renouvellement de la solution agressive sur la cinétique de la lixiviation, ou la perte de masse linéaire du mortier immergé dans de l'eau déminéralisée, plusieurs phénomènes ont pu être décrits et sont explicités ici.

- Il a notamment été observé que les différentes eaux minérales ne produisent pas les mêmes mécanismes chimiques de dégradation, étant donné que les minéraux en jeu ne sont pas exactement les mêmes. Il semblerait qu'une eau douce

induirait plus de dissolution de monosulfoaluminates, en plus de la portlandite, qu'une eau dure, qui verrait, elle, une précipitation de plus d'ettringite, en plus du carbonate de calcium.

- Plusieurs indices suggèrent que la formation de carbonate de calcium au bord du matériau joue un rôle de pompe à ions calcium, depuis la matrice cimentaire vers l'eau extérieure. Ce phénomène est ralenti quand suffisamment de carbonate de calcium est formé pour refermer la porosité de l'échantillon de mortier. Cela mènerait à la réduction des échanges entre l'environnement et la solution porale, et donc induirait une réduction de la dissolution des minéraux calciques
- Par ailleurs, on a pu observer que l'eau douce, et donc a priori la plus agressive, entraîne une plus grande perte de masse à long terme mais ne semble pas entraîner de différences dans la perte de volume. Ce résultat met en avant le couplage de ces indicateurs macroscopiques, qui dépendent de plusieurs phénomènes élémentaires microscopiques, et parfois complémentaires. La variation de calcium cumulée permet de rendre compte plus finement de la dissolution des minéraux calciques et de l'épaisseur dégradée.
- A long-terme, l'indice de Langelier apparait comme étant un indice d'agressivité intéressant. En effet, l'eau agressive (indice de Langelier égal à -1,0) a entraîné une perte de masse supplémentaire que l'eau entartrante (indice de Langelier égal à 0,5).

L'étude décrite dans ce chapitre a été menée sur un unique ciment CEM I, caractérisé par son taux en C3A nul, qualifié SR0. Il serait intéressant de vérifier que l'indicateur de variation de calcium cumulé permet bien de rendre compte des dégradations étudiées sur d'autres types de ciment, classiquement utilisés lors des constructions d'usines d'eau potable notamment, c'est-à-dire des ciments CEM III et CEM V. Il faudra aussi vérifier que c'est un indicateur sensible et donc qu'il permet bien un classement de matériaux et qu'il est représentatif du phénomène étudié. Pour ce faire, d'autres campagnes expérimentales ont été réalisées. L'une d'elle reprend le protocole expérimental en cours de normalisation pour la lixiviation proposé par le groupe de travail PERFDUB, dont les résultats seront comparés à ceux donnés par un autre essai, plus représentatif, présenté au chapitre V.



# Chapitre V - Vers une approche performantielle de la lixiviation par une eau minéralisée

---

## Introduction

Dans une station de traitement d'eau potable, le béton sert de contenant à l'eau en cours de traitement. Comme détaillé dans le premier chapitre, celle-ci peut provenir d'une nappe phréatique, d'une rivière ou d'un bassin tampon et subir différents traitements, au cours desquels sa composition chimique évolue, et peut prendre des valeurs singulières. Ainsi, le béton est en contact avec un flux d'eau continu, dont la composition chimique est variable, en fonction des propriétés de l'eau brute, et en fonction des traitements que l'eau a subi. L'essai de laboratoire, dit représentatif, à flux continu, reproduit le flux d'eau continu au contact du matériau cimentaire.

Comme détaillé dans le chapitre 2, grâce au flux continu d'eau et à la nécessité de préparer et stocker l'eau en amont, il est possible d'utiliser de l'eau du robinet en garantissant une certaine constance des conditions dans le temps. La solution EV-ag est issue d'une eau de robinet relativement peu modifiée. Le dispositif mis en place au laboratoire permet également de tester une seconde eau en parallèle. Pour compléter l'analyse du chapitre 3, un paramètre de composition chimique a été varié, la concentration en calcium. Ce paramètre ne figure pas dans les descriptions des classes d'exposition dans la norme. L'intérêt de cette deuxième eau est double. D'abord, observer expérimentalement l'effet de la concentration en calcium de la solution sur la lixiviation d'un béton. Pour ce faire, le ciment CEMI-1 SR0 est utilisé ici et les résultats sont présentés en première partie de ce chapitre. Le second intérêt est d'avoir deux solutions de compositions chimiques différentes, qui leur confèrent une agressivité différente d'après l'indice d'agressivité de Langelier. Etant donné que dans la réalité, le béton des ouvrages de station de traitement d'eau potable est en contact avec des eaux dont la composition chimique évolue au cours du temps, le béton doit pouvoir s'adapter à ces évolutions, et il est nécessaire d'utiliser un matériau cimentaire peu sensible à ces changements. Plusieurs ciments différents sont donc testés dans ce chapitre, et la comparaison de leurs évolutions avec les deux solutions devra donner des indices sur leur sensibilité à la variation de l'indice de Langelier. Ces résultats sont discutés dans la seconde partie du chapitre. L'objectif est aussi de vérifier que les mécanismes de dégradation discutés dans les chapitres précédents suite aux tendances de tests effectués avec un ciment particulier CEMI SR0, ne contenant pas de C<sub>3</sub>A, sont les mêmes avec des ciments plus classiquement utilisés dans le cadre d'ouvrages de station de traitement d'eau potable.

Les essais accélérés de durabilité en laboratoire ont pour avantages à la fois de donner des résultats rapidement, et de permettre souvent une caractérisation plus variée, et donc un meilleur suivi de la dégradation, et un plus grand contrôle. Il faudra cependant rester attentif à ce que les méthodes d'accélération choisies ne modifient pas les mécanismes de dégradation réels. Si la résistance de bétons à une action environnementale donnée est étudiée, il faut vérifier que le classement des bétons obtenu aurait été le même en réalité. Actuellement, si la norme donne la possibilité d'opter pour une approche performantielle pour la formulation d'un béton vis-à-vis de son environnement plutôt qu'une approche dite prescriptive, basée sur des retours d'expériences ayant donné lieu à des prescriptions en termes de proportions des constituants à mettre en œuvre et de résistance minimale à acquérir, aucun essai de lixiviation normalisé n'est proposé. Dans le cadre du projet national sur l'approche PERFormantielle de la DURabilité des ouvrages en Béton (PERFDUB), le groupe de travail en charge des essais de durabilité travaille donc sur un essai de lixiviation, en vue d'une harmonisation. Ce chapitre propose de comparer les résultats obtenus via cet essai et via un essai dit représentatif.

Dans tout ce chapitre, les valeurs de variations macroscopiques tracées sont le résultat de la variation moyenne des trois éprouvettes dégradées à laquelle a été soustraite la variation moyenne des trois éprouvettes de référence, conservées dans une eau saturée en chaux. Les variations représentées ne concernant que la lixiviation, puisqu'aux variations totales sont soustraites celles dues à l'hydratation à l'aide d'éprouvettes témoin. Le temps origine des graphiques correspond au lancement de l'essai de lixiviation.

## 1 Protocoles expérimentaux

### 1.1 Essai de lixiviation à flux continu

L'essai à flux continu a été créé pour ce travail de thèse, dans le but d'obtenir des conditions plus représentatives de la réalité. Il a été créé en s'inspirant de la réalité des usines d'eau potable : l'eau minéralisée circule en flux continu au contact des ouvrages en béton. Il permettra notamment de vérifier le classement des ciments donné par l'essai PERFDUB (section 3.4). Ainsi, les éprouvettes de mortier sont en contact avec un flux d'eau continu, en circuit ouvert (Figure 86 et Figure 87). Deux dispositifs sont en parallèle, ce qui permet de tester deux eaux en même temps. Les eaux testées sont fabriquées en amont et stockées dans des cuves d'un mètre cube. Ces dernières sont opaques de manière à éviter une prolifération algale. L'eau s'écoule depuis ces cuves jusqu'à des récipients contenant les éprouvettes de matériaux cimentaire, puis sortent du système, grâce à la présence de pompes péristaltiques. L'essai préliminaire nous a permis de déterminer qu'un flux d'un litre par heure est nécessaire pour que l'eau au contact des éprouvettes ait une composition chimique qui ne dépend pas de la présence



des éprouvettes. Le dispositif expérimental est placé dans une salle régulée à une température de 20°C. Les récipients contenant les éprouvettes de matériaux cimentaires sont de taille suffisante pour accueillir plus de trente éprouvettes. Plusieurs mortiers de ciments différents sont donc testés en même temps.

Une première campagne expérimentale est destinée à étudier l'influence du taux de calcium à indice de Langelier et pH constants et une deuxième prévoit d'étudier l'essai PERFDUB. De nombreuses méthodes de caractérisation différentes sont utilisées, lors de la première campagne notamment, de manière à sélectionner celle permettant une caractérisation de la dégradation. Elles seront discutées dans le chapitre V.

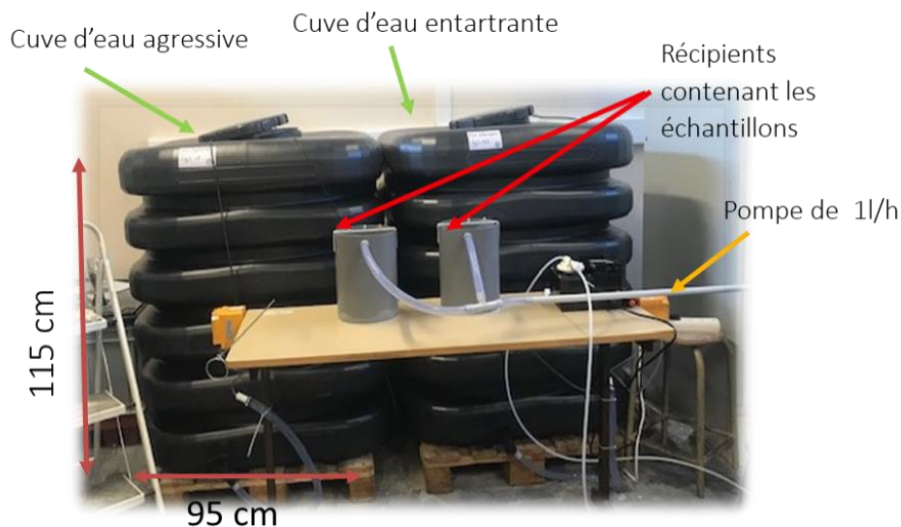


Figure 86. Photographies du montage de l'essai à flux continu.

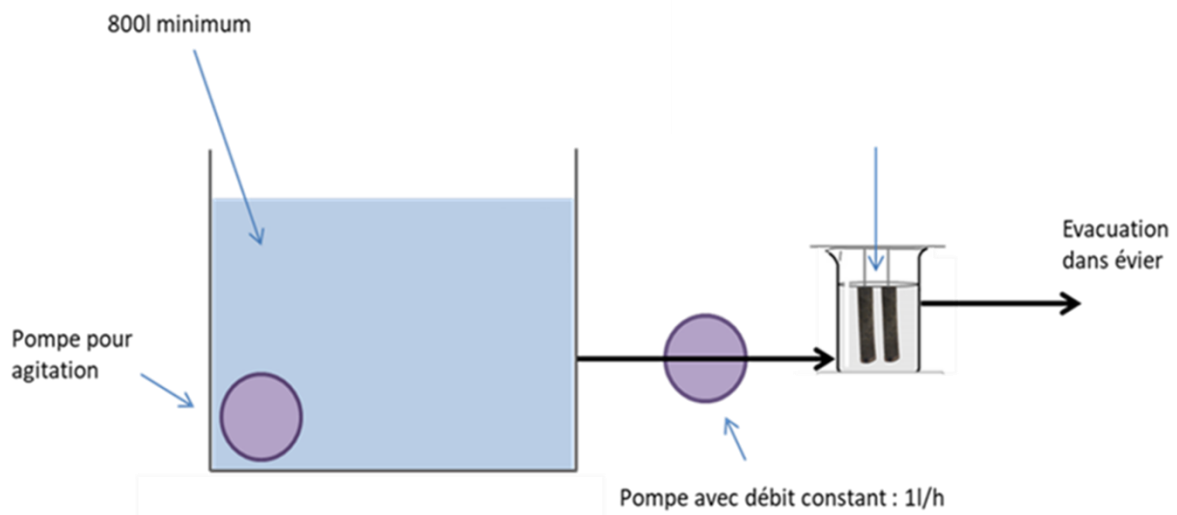
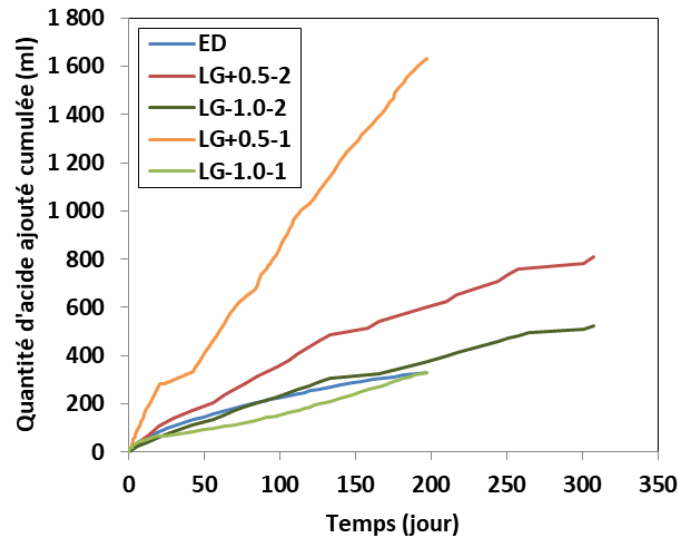


Figure 87. Schéma du montage de l'essai à flux continu.

## 1.2 Essai de lixiviation PERFDUB

Dans le cadre du projet national sur l'approche PERFormantielle de la DURabilité des ouvrages en Béton (PERFDUB), le groupe de travail en charge des essais de durabilité travaille sur un essai de lixiviation à pH constant, en vue d'une normalisation (mode opératoire original en

Annexe 4. Quantité d'acide ajouté pour maintenir le pH constant durant l'essai de lixiviation en fonction de l'eau lixiviante.



Annexe 5). Cet essai a un principe assez similaire à celui présenté en section 3.2, et demande l'utilisation du même matériel. Plusieurs paramètres diffèrent cependant, tels que le type de solution lixiviante, qui doit être de l'eau déminéralisée. Le protocole définit un pH à laquelle la solution lixiviante doit être maintenue, qui dépend de la classe d'exposition retenue :

- $5,5 \pm 0,1$  pour la classe XA1 ;
- $4,5 \pm 0,1$  pour la classe XA2 ;
- $4,0 \pm 0,1$  pour la classe XA3.

Dans notre cas, la classe XA2 est choisie, puisqu'elle est couramment utilisée pour la construction des ouvrages d'usine d'eau potable. L'acide nitrique est également choisi, avec une concentration plus faible égale à 0,25 mol/l.

Certaines consignes définies par le protocole PERFDUB n'ont pas pu être suivies pour des raisons pratiques d'équipement en laboratoire. Alors que le protocole PERFDUB conseille de réaliser l'essai à une température égale à  $30 \pm 1$  °C, nous avons réalisé l'essai à une température de 20 °C. Les deux corps d'épreuve devraient être immergés dans un volume minimal de quatre litres d'eau déminéralisée alors qu'en laboratoire il a fallu réduire la quantité à 1,8 litre, pour des questions matérielles. Ainsi, le rapport entre le volume des éprouvettes de mortier et le volume d'eau déminéralisée est deux fois plus important dans notre cas. Pour compenser, alors que la préconisation est d'effectuer un renouvellement après 60 ml d'acide ajouté, il a été choisi de renouveler la solution après 30 ml.

## 2 Influence du taux de calcium

Le chapitre précédent a permis de mettre en avant un indice d'agressivité : l'indice de Langelier. Dans le paragraphe 1.2.3 du chapitre II, une analyse a montré que le paramètre le moins cerné lors de l'approche prescriptive de la durabilité est le taux de calcium de l'eau lixiviante. Ainsi, afin d'analyser l'impact de la concentration en ions calcium de la solution agressive sur la lixiviation du béton, deux solutions de même pH sont comparées : une eau avec une concentration élevée en calcium (EV-ent) et une eau avec une concentration en calcium proche d'une eau de robinet (EV-ag). Le pH des eaux est abaissé à 7,0.

## 2.1 Variations macroscopiques

Pour suivre l'évolution de la dégradation produite par la mise en contact avec ces solutions, les variations dimensionnelles macroscopiques des éprouvettes de mortier sont suivies au cours du temps (Figure 88 et Figure 89). Elles permettent de mettre en évidence deux phénomènes distincts et opposés en fonction de la concentration en ions calcium dans la solution lixiviante. La solution contenant une concentration en ions calcium élevée entraîne un gain de masse (0,3 % en 200 jours) tandis que la solution naturellement minéralisée en ions calcium entraîne une perte de masse (0,5 % en 200 jours). Il est intéressant de constater que les deux solutions fabriquées sont pourtant à pH et titres alcalimétriques égaux. Dans la solution entartrante, la masse et le volume des minéraux précipités sont supérieurs à ceux des minéraux dissous. C'est l'inverse dans la solution agressive. L'hypothèse qui peut être formulée à ce stade est que la différence provient principalement de la formation de carbonate de calcium, plus importante dans l'éprouvette de mortier immergée dans la solution entartrante. Classiquement, on peut imaginer que la portlandite est en revanche dissoute avec les deux solutions.

On peut s'interroger sur le fait d'obtenir un gain de masse avec la solution entartrante EV-ent, alors qu'une perte de masse avait été observée dans le chapitre précédent, quand une éprouvette de mortier similaire avait été immergée dans l'eau minérale entartrante LG+0.5. En fait, les concentrations en ions calcium de ces solutions lixiviantes sont différentes : 600 mg/l pour la solution EV-ent et 220 mg/l pour l'eau LG+0.5. EV-ent a donc une concentration en ions calcium bien supérieure à celle de LG+0.5, ce qui a pu favoriser la formation de carbonate de calcium, qui a pu, non seulement compenser la perte de masse due à la lixiviation des minéraux calciques tels que la portlandite, mais même engendrer un gain de masse.

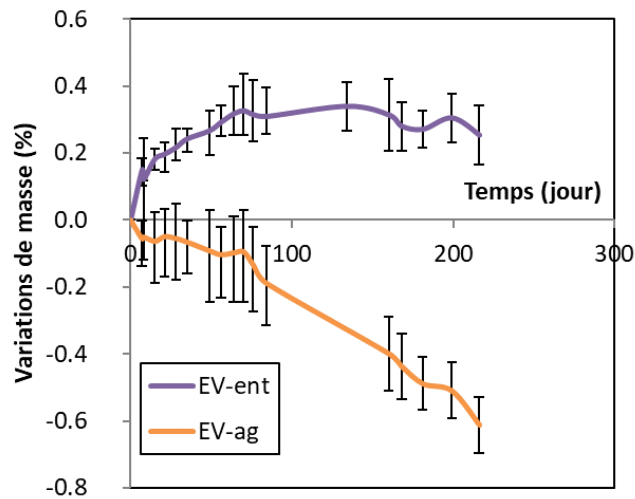


Figure 88. Variations de masse des éprouvettes de CEMI-1 au cours de l'essai à flux continu.

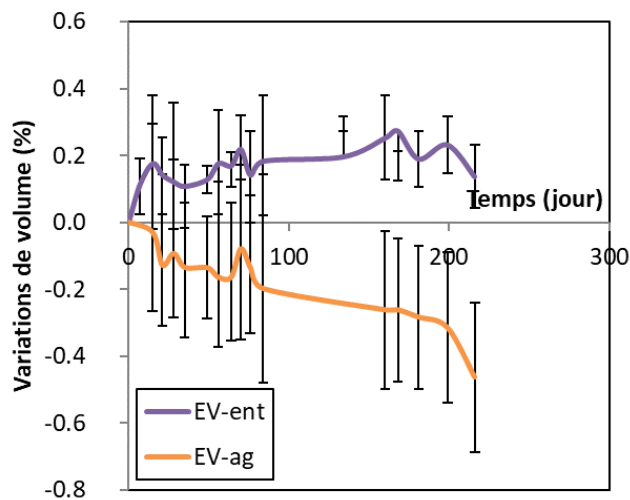


Figure 89. Variations de volume des éprouvettes de CEMI-1 au cours de l'essai à flux continu.

En faisant l'hypothèse que la hauteur des éprouvettes ne varie pas, on peut suivre l'évolution de la perte de section équivalente au cours du temps (Figure 90). A ces résultats, l'évolution due à l'hydratation n'a pas été soustraite car on suppose que les produits d'hydratation ne se forment pas sur la surface. La solution dite agressive EV-ag entraîne une perte de section relative égale à 60  $\mu\text{m}$  après 200 jours, alors que la section des éprouvettes de mortier immergées dans la solution entartrante EV-ent n'évolue pas. Ces résultats confortent la signification de l'indice de Langelier. La solution agressive (EV-ag) a un indice de Langelier négatif, qui laissait présager une agressivité et a, en effet, conduit à la détérioration de l'éprouvette. Tandis qu'EV-ent a un indice de Langelier nul, et est donc a priori neutre. L'évolution de section nulle va dans ce sens.

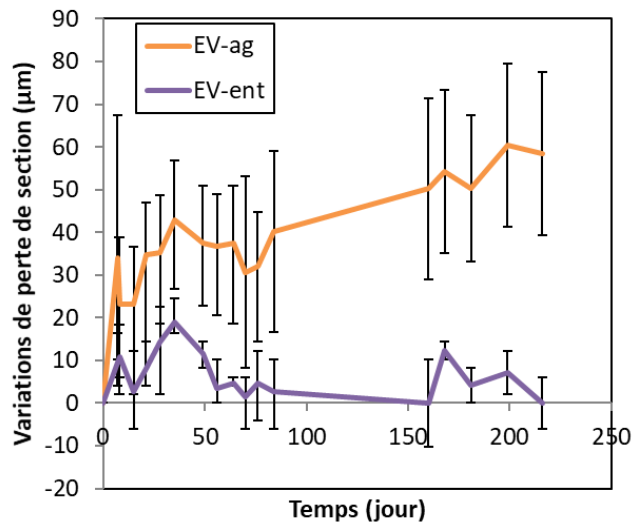
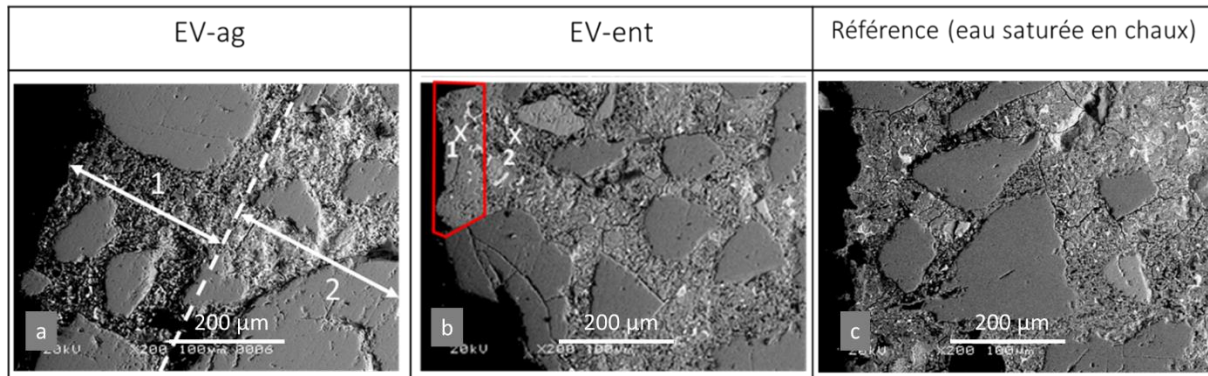


Figure 90. Perte de section "brute" d'après la variation de volume des éprouvettes de CEMI-1 au cours de l'essai à flux continu.

## 2.2 Variations microscopiques

De manière à vérifier les hypothèses émises suite à l'observation des évolutions dimensionnelles, des analyses microscopiques sont effectuées à l'aide d'un MEB (Tableau 29). Les nuances de gris au sein de chaque image renseignent sur l'évolution de la porosité dans un même échantillon. En revanche, les images prises pour chaque échantillon ont des paramètres différents de luminosité et contraste. Ainsi, aucune comparaison n'est possible entre eux. La comparaison des nuances de gris doit se faire au sein de chaque image. La couleur noire représente la résine époxy. On peut voir un gradient de gris sur l'image de l'échantillon immergé dans la solution agressive (EV-ag), le bord de l'éprouvette étant plus sombre et le cœur étant plus clair. Cette évolution signifie que la porosité de l'échantillon est plus importante au bord qu'au centre, et donc que l'échantillon a perdu de la matière. Cette observation est corroborée par les évolutions de masse et de volume négatives discutées précédemment. A l'opposé, l'échantillon immergé dans la solution entartrante (EV-ent) semble plus dense au bord. De la matière aurait ainsi été gagnée, remplissant la porosité de l'échantillon sur environ 70 µm. Là encore, ce constat va dans le sens de l'analyse des évolutions dimensionnelles. Aucune évolution de porosité n'a été constatée sur l'échantillon de référence.

Tableau 29. Images MEB de tronçons d'échantillons après 200 jours d'immersion. a) EV-ag. b) EV-ent. c) eau saturée en chaux.



Ainsi, un gain de masse et de volume a été observé sur l'éprouvette de mortier immergée dans la solution entartrante, alors qu'une perte de masse et volume est apparue pour celui dans la solution agressive. L'hypothèse énoncée précédemment est que la dissolution de portlandite a lieu avec les deux solutions lixiviantes et que la différence de dimensions macroscopiques provient principalement de la formation de carbonate de calcium, qui serait plus importante avec la solution entartrante. Pour vérifier cette hypothèse, des analyses ATG ont été effectuées sur les éprouvettes de mortier après 216 jours d'immersion dans les solutions (deux par éprouvettes) (Figure 91). Ces résultats confirment la présence de carbonate de calcium dans les échantillons de mortier immergés dans les deux solutions, mais la quantification ne permet pas de différencier les deux solutions lixiviantes. En revanche, les résultats montrent que la quantité de portlandite présente dans le mortier immergé dans la solution entartrante est plus faible que celle obtenue pour la solution agressive. Ce résultat est en accord avec les conclusions du chapitre 3. La formation de carbonate de calcium comme pompe à ions calcium et donc accélérateur de la dissolution de la portlandite avait été montré. Il se pourrait que la formation de carbonate de calcium soit supérieure dans le mortier immergé dans la solution entartrante par rapport à la solution agressive, ce qui aurait pu entraîner une dissolution de portlandite supérieure dans le cas de la solution entartrante, qui ne compense pas le gain de masse. En effet, les variations massiques et volumiques mesurées sont faibles.

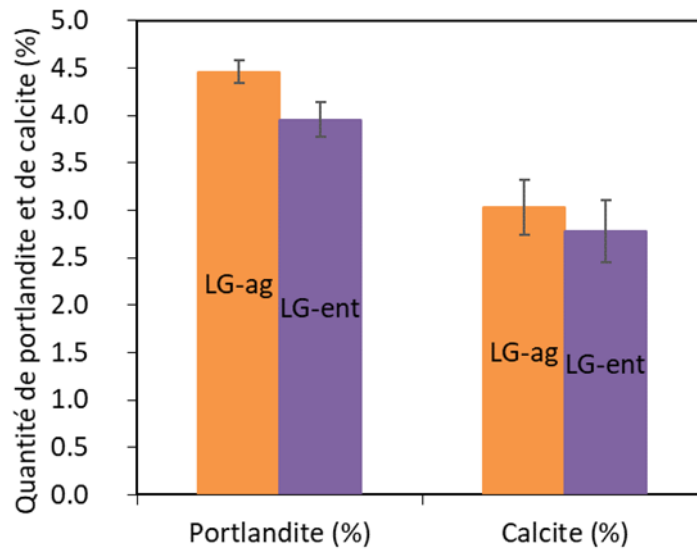


Figure 91. Quantités de portlandite et carbonate de calcium présent dans matériaux, obtenue par analyse thermogravimétrique, après 210 jours de dégradation.

### 2.3 Conclusion intermédiaire

L'étude expérimentale porte sur deux solutions fabriquées avec des pH et titres alcalimétriques égaux. Ainsi, tous paramètres égaux par ailleurs, la concentration en calcium a une influence sur la lixiviation du mortier. Une concentration élevée en ions calcium a permis d'observer des gains de masse et de volume alors qu'un taux faible a entraîné des pertes de masses et de volume. Ce paramètre est pourtant absent des normes de définition des actions environnementales sur le béton, et notamment de la norme NF EN 206/CN. L'indice de Langelier apporte, à ce niveau, des informations intéressantes.

## 3 Influence du changement de composition chimique de l'eau

La deuxième campagne de l'essai à flux continu a pour objectif d'étudier la sensibilité d'un ciment à un changement de composition chimique de l'eau. En effet, il est nécessaire de se rappeler le contexte dans lequel les matériaux cimentaires seront utilisés. Ils serviront de contenant pour des eaux en cours de traitement en vue de potabilisation. Les eaux peuvent provenir de réserves souterraines mais aussi de rivières, ou même parfois de bassin tampon, et donc leurs compositions chimiques sont amenées à évoluer avec le temps, en fonction des conditions météorologiques notamment. La conductivité, le pH et la turbidité de l'eau a été suivie à différents points dans une station de traitement d'eau potable (Annexe 6, Annexe 7 et Annexe 8). Ces mesures témoignent de la variabilité de la composition chimique de l'eau. Ainsi, la conductivité de l'eau en arrivée de la station de traitement oscille entre 200 et 640  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . A cet endroit, le pH peut être égal à 6,7 comme 9,5, et enfin la turbidité varie de 0



à plus de 140 NFU. Ainsi, un même ouvrage en béton ne sera pas toujours en contact avec une eau de même composition chimique. Il convient alors de se demander s'il ne serait pas préférable, dans ce cas, d'avoir un ciment qui soit insensible à ce changement. En effet, si, avec l'évolution des compositions chimiques de l'eau, le béton était amené à subir en alternance les mécanismes de lixiviation d'une eau entartrante et puis les mécanismes de lixiviation par une eau agressive. Il se pourrait qu'il soit, à terme, plus affecté (Helmer, 2018).

Le comportement de mortiers à base de ciments différents : CEMI, CEMIII et CEMV est comparé, face à de la lixiviation par deux solutions différentes. La composition des ciments étudiés est donnée au chapitre 2. Le rapport eau sur ciment adopté est égal à 0,5, contrairement à paragraphe 2. Les deux solutions ont été fabriquées de la même façon que dans le paragraphe précédent, de manière à avoir une solution agressive, avec un indice de Langelier négatif, et une solution entartrante.

### 3.1 Résultats et discussions

Les évolutions induites par les deux solutions pour les différentes éprouvettes sont comparées pour en déduire leur sensibilité au changement de composition chimique de l'eau environnante. Pour ce faire, la distance quadratique moyenne entre les variations de masse induites par les deux solutions à un instant donné est utilisée :

$$d = \sqrt{\Delta M_{ent}^2 + \Delta M_{ag}^2} \quad \text{Eq. 49}$$

Les distances sont représentées au cours du temps en fonction des différents ciments utilisés. Cet indicateur a pour avantage de ne pas perdre l'information sur l'écart à l'origine des points de perte de masse. L'analyse de ces résultats doit tenir compte du type de ciment utilisé.

#### 3.1.1 Cas des ciments CEMI

Les ciments de type CEMI sont ceux qui ont subi le plus d'écart entre les variations induites par les deux solutions (Figure 92). En effet, les éprouvettes CEMI-1 et CEMI-2 ont subi une perte de masse avec EV-ag (Figure 93) et un gain de masse avec la solution EV-ent (Figure 94). On peut déduire de cette comparaison que les ciments CEMI sélectionnés pour notre étude ont une sensibilité importante au changement de composition chimique de l'eau environnante.

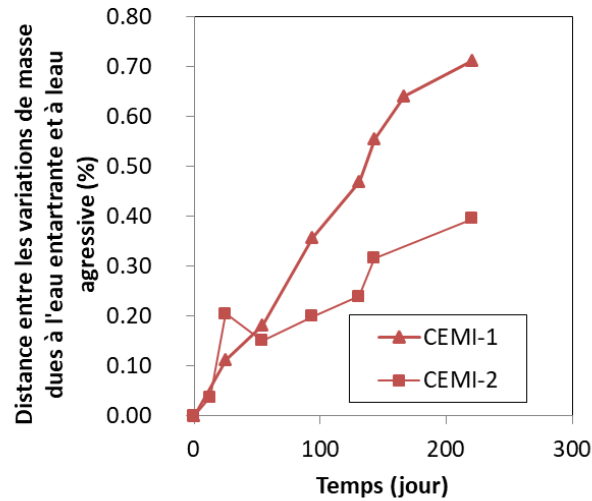


Figure 92. Distance quadratique entre les variations de masse induites par la solution entartrante et par la solution agressive (cas des CEMI).

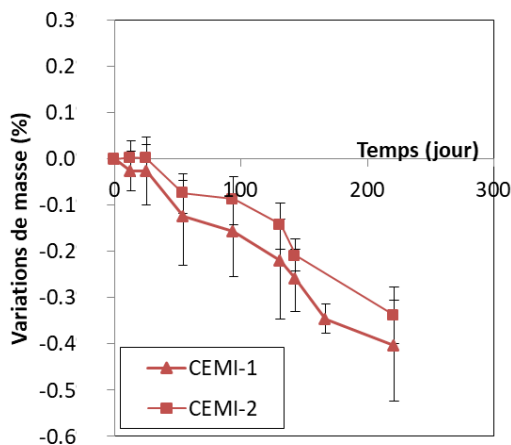


Figure 93. Variations de masse des éprouvettes CEMI immergées dans la solution agressive (EV-ag).

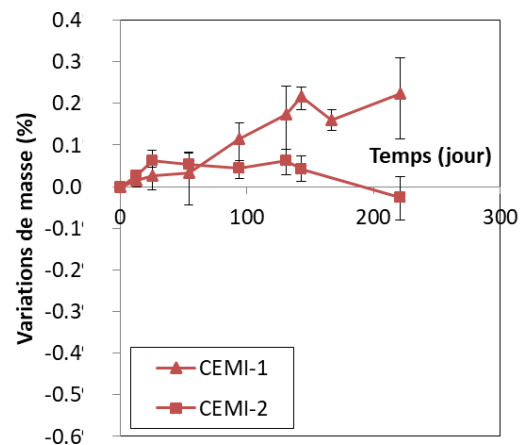


Figure 94. Variations de masse des éprouvettes CEMI immergées dans la solution entartrante (EV-ent).

### 3.1.2 Cas des ciments composés

Les ciments CEMIII et CEMV ont un comportement semblable aux CEMI, avec des amplitudes de variations plus faibles (Figure 95). Ils présentent une perte de masse dans les deux solutions, qui s'avère plus importante avec la solution agressive EV-ag (Figure 96 et Figure 97). Leur sensibilité au changement d'eau est donc globalement moins importante que les CEMI. Ce résultat peut s'expliquer par la présence de laitier. Une fois hydraté, celui-ci diminue proportionnellement la quantité de portlandite formée par rapport à un ciment classique. Etant donné que la portlandite est un des principaux minéraux dissous pendant la lixiviation, le fait pour un ciment d'en contenir moins en

proportion, engendre une moins grande sensibilité à la lixiviation par des eaux naturelles. De plus, le laitier hydraté a pour effet de réduire le coefficient de diffusion de la matrice cimentaire. Ainsi, les ions agressifs et lixiviés circulent moins rapidement et les échanges entre la solution porale et la solution lixivante sont plus lents. La présence de laitier entraîne donc une moins grande sensibilité à l'indice de Langelier.

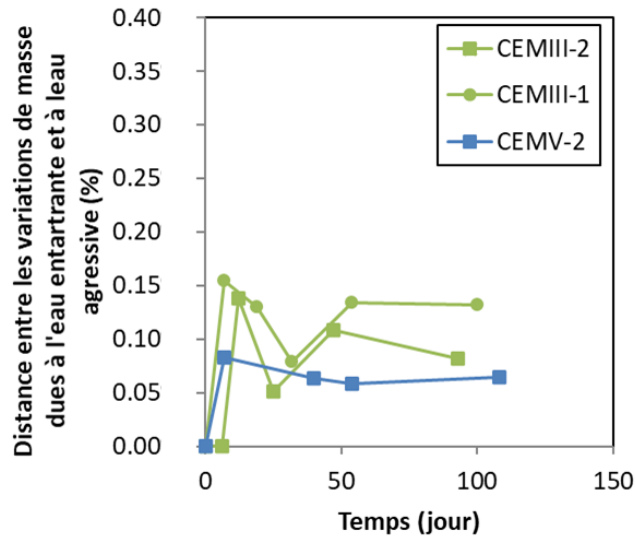


Figure 95. Distance quadratique entre les variations de masse induites par la solution entartrante et par la solution aggressive (cas des ciments composés).

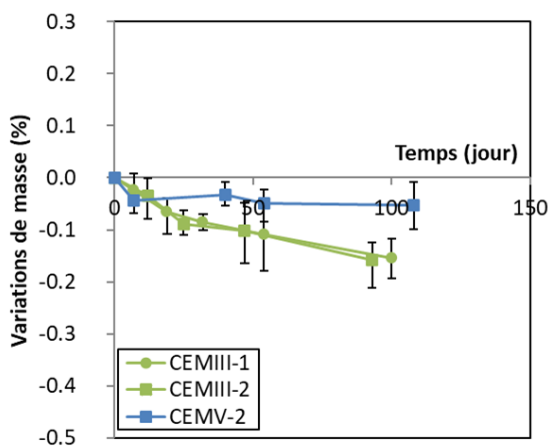


Figure 96. Variations de masse des éprouvettes CEMIII et CEMV immergées dans la solution aggressive (EV-ag).

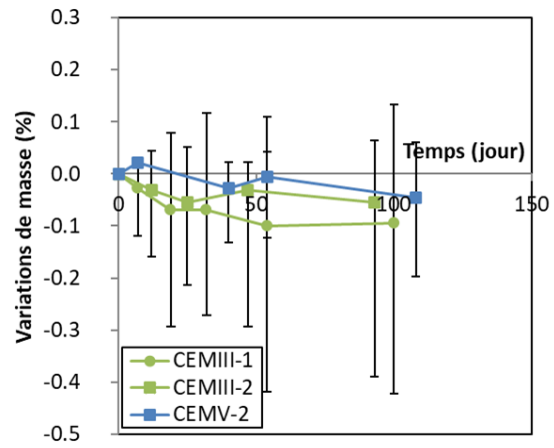


Figure 97. Variations de masse des éprouvettes CEMIII et CEMV immergées dans la solution entartrante (EV-ent).

## 3.2 Conclusion intermédiaire

L'intérêt de cet indicateur est de montrer la sensibilité d'un ciment à la composition de l'eau et donc à l'indice de Langelier. On remarque que les ciments composés ont un avantage sur les ciments CEMI, probablement du fait de leur moindre proportion de portlandite.

## 4 Vers un essai performantiel normalisé

### 4.1 Essai de lixiviation PERFDUB

Dans le cadre du projet national sur l'approche PERFormantielle de la DURabilité des ouvrages en Béton (PERFDUB), le groupe de travail en charge des essais de durabilité travaille sur un essai de lixiviation à pH constant, en vue d'une normalisation. Plusieurs ciments ont été étudiés conformément au protocole expérimental de cet essai. Différents mortiers ont été immergés en parallèle, dans une eau déminéralisée, régulée à un pH égal à 4,5 et renouvelée lorsque 30 ml d'acide est ajouté.

Juste après un renouvellement, l'eau a une forte agressivité, représentée par un indice de Langelier négatif. Au fur et à mesure de la lixiviation du mortier, l'agressivité diminue. Il reste cependant toujours en dessous de -4 °f. Ainsi, l'éprouvette est en contact avec une eau dont l'agressivité évolue au cours du temps. Ici, l'agressivité est liée à la faible présence d'ions carbonates et au pH égal à 4,5, puisque les ions calcium sont rapidement apportés par la dissolution en surface de la matrice cimentaire.

#### 4.1.1 Variations macroscopiques

Les variations de masse (Figure 98) et de volume (Figure 99) des différentes éprouvettes sont suivies au cours de l'essai. Après 50 jours, des tendances commencent à se dessiner et on peut d'ores et déjà conclure que le CEMI est plus sensible à la lixiviation que le CEMV. Ce résultat n'est pas surprenant, étant donné que le CEMI est plus riche en portlandite que le CEMV, en proportion, et que la portlandite est connue pour être le principal minéral lixivié. Les ciments CEMIII et CEMV contiennent des laitiers de hauts-fourneaux qui, en plus de permettre une diminution en proportion de la quantité de portlandite dans la matrice cimentaire hydratée, ont un coefficient de diffusion faible, et donc permettent de ralentir les échanges d'ions entre la matrice cimentaire et l'eau déminéralisée. Cependant, la perte de masse du ciment CEMIII ne se distingue pas encore, vues les barres d'erreur des mesures.

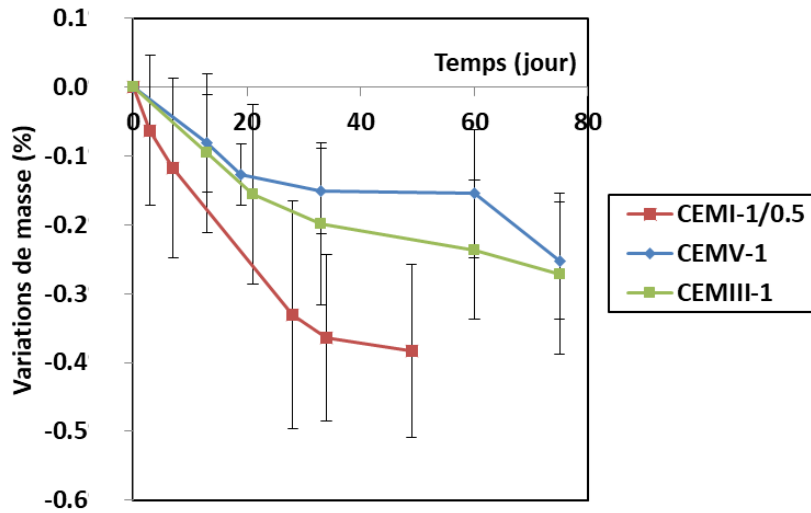


Figure 98. Variations de masse des éprouvettes de mortier pendant l'essai de lixiviation dit PERFDUB.

Les variations de volume des éprouvettes des trois ciments sont présentées à la Figure 99. Ici encore, à 50 jours, les résultats montrent que le CEMI étudié est plus sensible à la lixiviation que les deux autres ciments. Dans les premiers soixante jours d'immersion, les CEMIII et CEMV testés réagissent de la même manière en termes de perte de volume. A court terme en tous cas, la présence de cendres volantes dans le CEMV ne semble pas influencer le comportement. Il se pourrait que ce soit dû à leur faible vitesse d'hydratation. Après 60 jours de lixiviation, les éprouvettes sont âgées de 100 jours, et donc, en théorie l'hydratation des cendres volantes est encore largement incomplète.

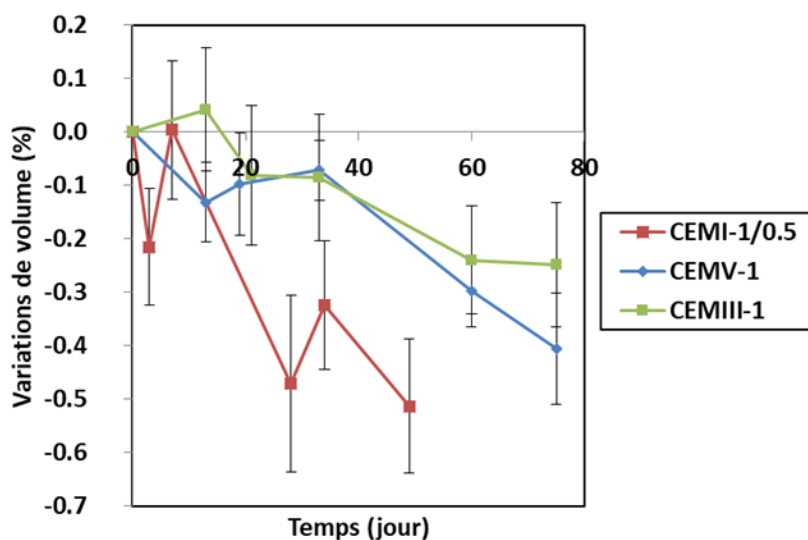


Figure 99. Variations de volume des éprouvettes de mortier pendant l'essai de lixiviation dit PERFDUB.

#### 4.1.2 Variations de la composition chimique de l'eau

La variation de dureté calcique de l'eau entre chaque renouvellement est suivie et cumulée en Figure 100. Elle rend compte de la quantité de minéraux dissouts induite par la lixiviation. Etant donné que l'eau lixiviante est de l'eau déminéralisée, le carbonate de calcium n'est théoriquement pas créé en surface de l'éprouvette de mortier, et donc les ions calcium ne sont pas consommés au fur et à mesure qu'ils sont relargués dans l'eau. Le système est en contact avec l'atmosphère, il est donc possible qu'une faible quantité de carbonates soient tout de même présents dans l'eau. La formation de carbonate de calcium est considérée comme étant négligeable dans notre analyse.

Cet indicateur distingue clairement d'un côté le CEMI qui subit une dissolution importante de son calcium, avec une augmentation de 252 °f en 50 jours de lixiviation, et de l'autre les CEMIII et CEMV, avec une augmentation d'environ 150 °f pour la même période.

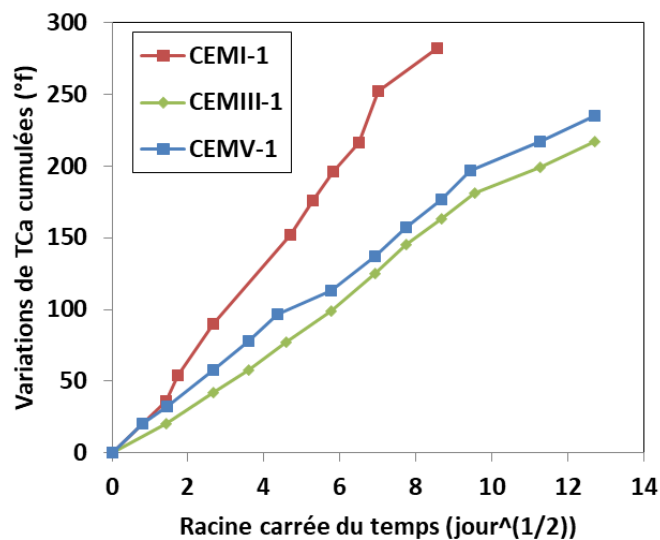


Figure 100. Variations de dureté calcique cumulée des eaux lixiviantes pour chaque éprouvette de mortier.

La variation de dureté calcique cumulée est tracée en fonction de la racine carrée du temps en Figure 100. Les courbes obtenues sont des droites, de pentes différentes. Le coefficient directeur de celle du CEMI testé est égal à 3,7 °f/jour<sup>0,5</sup> alors que celui du CEMIII est égal à 1,6 °f/jour<sup>0,5</sup> et 1,4 °f/jour<sup>0,5</sup> pour le CEMV. Le fait d'avoir des droites signifie que le phénomène est diffusif et que le coefficient de diffusion n'est pas modifié au cours de la dégradation. La plus faible pente obtenue avec les ciments CEMIII et CEMV peut être attribuée à la présence de laitiers de haut-fourneaux qui induisent un coefficient de diffusion plus faible et entraînent une réduction, en proportion, de la quantité de portlandite formée par l'hydratation du ciment.

La quantité d'acide nitrique ajouté pour maintenir un pH égal à 4,5 pendant la lixiviation est disponible en Figure 101. La quantité d'ions hydroxyles dans l'eau lixiviante augmente dans l'eau lixiviante lorsque de la portlandite, des monosulfoaluminates ou des C-S-H sont dissous. Etant donné que la stœchiométrie n'est pas la même entre les ions calcium et hydroxyles, il est possible que les courbes permettant de suivre l'évolution de la dureté calcique cumulée et d'acide ajouté cumulé ne soient pas identiques. La quantité d'acide nécessaire la plus importante est obtenue pour le CEMI, et a consisté en un ajout de 450 ml d'acide en 50 jours d'essai. Au même moment, elle représentait 240 ml pour le CEMV et 170 ml pour le CEMIII. Ces courbes permettent de différencier la lixiviation de CEMIII et CEMV. Alors qu'ils semblaient relarguer autant de calcium, ils ne relarguent pas autant d'ions OH<sup>-</sup>.

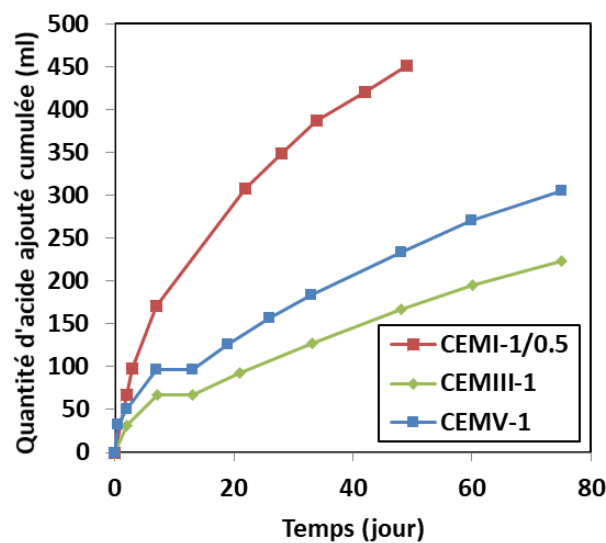


Figure 101. Quantité d'acide ajouté pour réguler le pH à 4,5 pour chaque éprouvette de mortier pendant l'essai de lixiviation dit PERFDUB.

#### 4.1.3 Conclusion intermédiaire

Cet essai accéléré permet d'observer des variations macroscopiques plus importantes qu'avec l'essai à flux continu. L'intérêt de cet essai réside également dans la possibilité de suivre les échanges d'ions ayant lieu entre les éprouvettes de mortier et la solution lixiviante. De ce fait, en un temps relativement court (à partir de deux mois), il est possible de commencer à distinguer les matériaux cimentaires présentant une bonne résistance à la lixiviation et ceux qui y sont très sensibles. Le CEMI testé (CEMI-1/0,5) appartient à la deuxième catégorie. D'ailleurs, sa sensibilité est si importante qu'elle a aussi pu être mise en évidence avec l'essai, non accéléré, à flux continu, discuté dans le paragraphe précédent. De façon à être capable de distinguer le CEMIII et le CEMV testé, il faudra cependant prolonger l'essai PERFDUB au-delà des deux mois préconisés.

## 4.2 Comparaison avec l'essai à flux continu

Cet essai est réalisé avec une eau déminéralisée, qui ne favorise pas la création de carbonate de calcium en surface. Etant donné les conclusions des parties précédentes concernant les conséquences de la formation de carbonate de calcium sur la cinétique de la lixiviation, il faut vérifier que le classement obtenu est le même avec un essai plus représentatif, utilisant de l'eau minéralisée notamment. Le graphique en Figure 102 montre les variations de masse au cours du temps des éprouvettes CEMI-1/0,5 et CEMIII-1 lors de l'essai PERFDUB et l'essai à flux continu dans la solution EV-ag. Les barres d'erreur sont importantes par rapport aux écarts de variations de masse observées entre les deux essais. On estime que les pertes de masse ont été globalement plus importantes avec l'essai PERFDUB (de -0,27 % à -0,38 %) qu'avec l'essai à flux continu (-0,15 % à -0,16 %). L'essai PERFDUB permet de distinguer les éprouvettes de mortier CEMI-1/0,5 des autres, contrairement à l'essai à flux continu. La sensibilité de ce ciment à la lixiviation a été exacerbée par le protocole expérimental utilisé pour l'essai PERFDUB, qui permet bien une accélération de la dégradation. Le faible pH utilisé lors de l'essai PERFDUB (4,5) a très probablement participé à l'accélération de la dégradation (pH égal à 7,0 lors de l'essai à flux continu). Le fait que la fréquence de renouvellement dépende de la quantité d'acide ajouté a probablement également joué un rôle d'accélération. Plus une éprouvette subit de la lixiviation, plus de l'acide doit être ajouté pour avoir une régulation du pH à 4,5, plus la fréquence de renouvellement est importante. Or la fréquence de renouvellement est également un paramètre d'accélération de la lixiviation. Ainsi, les ciments non-résistants à la lixiviation sont rapidement mis en évidence par l'essai PERFDUB. Il faudrait cependant poursuivre l'essai à flux continu, pour vérifier que la solution minéralisée EV-ag est vraiment plus agressive pour le CEMI-1/0,5 que pour les deux autres mortiers. En effet, les chapitres précédents ont montré que la formation de carbonate de calcium, possible avec de l'eau minéralisée, pouvait avoir un effet sur la cinétique de la lixiviation de la portlandite notamment, en accélérant sa dissolution, en particulier lorsque peu d'ions sont également présents dans l'eau lixiviante. La continuation de l'essai à flux continu permettra de vérifier que les mécanismes de lixiviation sont les mêmes avec différents types de ciments. Par ailleurs, il est possible que plusieurs phénomènes élémentaires se soient compensés, en termes de variations de masse, lors de l'essai à flux continu, puisqu'une solution minéralisée est utilisée. La formation de carbonate de calcium a pu compenser de la dissolution de minéraux de la matrice cimentaire, potentiellement de façon plus importante pour certains ciments que pour d'autres. Il faudrait tester ces ciments avec l'essai à pH constant présenté dans le chapitre précédent, de manière à pouvoir appliquer la modélisation analytique proposée, et donc à pouvoir distinguer les évolutions de masse dues aux différents phénomènes élémentaires.



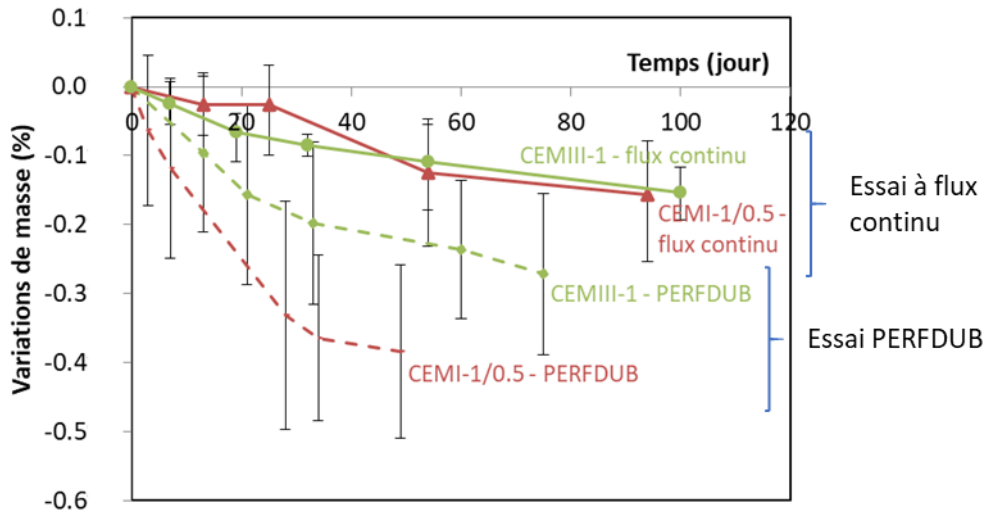


Figure 102. Variations de masse des éprouvettes CEMI-1/0,5, CEMIII-1 et CEMV-1 obtenues lors de l'essai PERFDUB et l'essai à flux continu avec la solution agressive (EV-ag).

## 5 Bilan

Dans la première partie de ce chapitre, la résistance d'un mortier de ciment CEMI SR0 à la lixiviation par une eau naturelle est testée à l'aide d'un essai de laboratoire considéré comme représentatif, à flux continu. Deux eaux sont comparées, l'une avec un indice de Langelier négatif est agressive, et entraîne une perte de masse et de volume, et l'autre a un indice de Langelier positif avec un caractère entartrant confirmé par les mesures. Elle induit à la fois la formation de carbonate de calcium et de portlandite, puisqu'elle a une concentration en ions calcium supérieure à celle de la solution porale des matériaux cimentaires. Ainsi, tous paramètres égaux par ailleurs, la concentration en calcium a une influence sur la lixiviation du mortier. Une concentration élevée en ions calcium a permis d'observer des variations de masse et de volume alors qu'une concentration faible a entraîné des pertes de masses et de volume. Ce paramètre est pourtant absent des normes de béton, et notamment de la norme NF EN 206/CN. L'indice de Langelier apparaît donc pertinent dans ce sens.

A travers l'essai à flux continu, la sensibilité d'un ciment au changement de composition chimique de l'eau lixiviante à son contact est testée. Il apparaît que les ciments CEMI sélectionnés pour notre étude ont une sensibilité importante au changement de composition chimique de l'eau environnante. Les ciments CEMIII et CEMV, du fait de la présence de laitiers de hauts-fourneaux, ont un comportement semblable avec les deux eaux lixiviantes. En effet, la présence de laitiers a une influence sur deux paramètres. D'une part, une fois hydraté, le laitier diminue proportionnellement la quantité de portlandite formée par rapport à un ciment ne contenant pas de laitier. D'autre part, le laitier hydraté a pour effet de réduire le coefficient de diffusion de la matrice cimentaire (Moon et al., 2006).

L'essai à flux continu est surtout un essai conçu pour un laboratoire de recherche, mais ne serait pas exploitable dans le cadre d'une approche performantielle en phase de conception ou de qualification d'un béton. Ces constats mettent en avant l'intérêt d'avoir un essai de lixiviation en laboratoire qui soit accéléré, et c'est dans ce cadre que l'essai PERFDUB est utilisé pour trois ciments (un CEMI, un CEMIII et un CEMV). Cet essai a permis dans un temps relativement court (deux mois) de classer la résistance à la lixiviation des trois ciments. Le ciment CEMI SR0 subit clairement les modifications les plus importantes, tandis que les ciments CEMIII et CEMV testés ont des comportements relativement similaires. Cependant, il est nécessaire de vérifier que l'utilisation d'une eau déminéralisée, au lieu d'une eau minérale, ne modifie pas les mécanismes de dégradation et n'entraîne pas une modification du classement des ciments vis-à-vis de la lixiviation par une eau naturelle, même faiblement minéralisée. Il faudrait, pour cela, tester ces ciments avec l'essai à pH constant présenté dans le chapitre précédent, de manière à pouvoir appliquer la modélisation analytique de découplage des phénomènes élémentaires.



## Conclusions et perspectives

---

Le nombre de cas de dégradations prématurées d'ouvrages en béton de station de traitement d'eau potable, augmente ces dernières années et conduit souvent à des litiges. Ce constat a motivé ce travail de thèse sur l'étude des mécanismes de lixiviation par de l'eau naturelle. La principale différence entre la lixiviation par une eau déminéralisée, bien documentée dans la littérature scientifique, qui consiste surtout en la dissolution des minéraux calciques de la matrice cimentaire, et celle par une eau naturelle, réside notamment dans la formation d'une couche de carbonate de calcium à la surface du matériau cimentaire. L'impact de cette couche de carbonate de calcium, sur la cinétique de lixiviation, est complexe et ambigu, parce qu'elle intervient dans un milieu réactionnel complexe et en constante évolution.

Dans le **premier chapitre** de cette thèse, une étude bibliographique a montré l'importance de l'équilibre calcocarbonique de l'eau dans la définition de l'agressivité d'une solution. Plusieurs outils de caractérisation de cet équilibre, et ces travaux mettent en évidence la complexité de la qualification de l'agressivité d'une eau ainsi que l'interconnexion des différents paramètres. Cette complexité met en relief l'importance du choix du protocole expérimental dans une étude de durabilité. L'indice de Langelier, qui compare le pH de l'eau réel au pH à laquelle l'eau est à l'équilibre calcocarbonique, est apparu comme étant complémentaire aux indicateurs de définition de l'agressivité d'un effluent présents dans la norme de durabilité des bétons.

Un **deuxième chapitre** précise les choix liés à la composition et à la fabrication des éprouvettes de mortier destinées aux essais de durabilité et à la composition des solutions lixiviantes. Il montre aussi comment les travaux expérimentaux et de modélisation numérique ou analytique s'articulent autour du même objectif.

Une simulation numérique, qui a pu être validée par une comparaison à une expérimentation simple en laboratoire, est présentée dans le **troisième chapitre**. L'analyse d'eaux modèles a permis de simplifier le problème. L'impact de différents paramètres, tels que la présence des ions carbonate et calcium, a pu être analysé, et s'est révélé instructif étant donné que la difficulté de cette étude réside notamment dans l'interdépendance des différents paramètres et surtout des ions de la solution environnante. Les résultats donnent des éléments de compréhension sur la formation de carbonate de calcium, et en particulier sur la temporalité et la localisation du phénomène. Ils confirment aussi l'aspect diffusif des différents phénomènes étudiés. Si la surface dégradée n'est pas retirée par une intervention extérieure, l'épaisseur dégradée, qui est à relier directement aux conséquences mécaniques, évolue en racine carrée du temps. Pour conclure, le modèle numérique utilisé paraît prometteur. Il

nécessite malgré tous des améliorations, sur les aspects temporels notamment, et aussi sur le coefficient de diffusion pris en compte dans le modèle, probablement sous-estimé dans l'étude présentée.

Plusieurs procédures expérimentales ont été développées dans le cadre de cette thèse. L'essai dit à pH constant, qui consiste à mettre en contact des éprouvettes de mortier avec une eau minérale régulée en pH, renouvelée périodiquement, est présenté dans le **quatrième chapitre**. Il a permis de faire apparaître l'indice de Langelier comme un indicateur d'agressivité en amont qui est intéressant. En filigrane, il a aussi permis une prise de recul sur les indicateurs de dégradation. Le suivi des indicateurs classiques comme la perte de masse ou de volume, qui sont expérimentaux et macroscopiques, conduit à se demander si la formation de carbonate de calcium ne pouvait pas agir comme une pompe à ions calcium, dans un premier temps, avant de colmater la porosité dans un second temps et donc de diminuer les échanges entre la matrice cimentaire et l'extérieur. Il est important de noter que cette analyse est probablement très dépendante de la vitesse du flux, et donc dans le cas de notre essai, de la fréquence de renouvellement de l'eau et de la vitesse d'agitation. Les variations macroscopiques donnent des indications sur la dégradation, mais ne permettent pas de suivre l'épaisseur dégradée des matériaux immergés dans de l'eau naturelle, à cause de la formation de carbonate de calcium qui entraîne, a contrario des autres phénomènes élémentaires, un gain de masse et de volume. Pour réussir à observer les épaisseurs dégradées, il a fallu passer par une technique d'analyse microscopique : l'imagerie par microtomographie aux rayons X. Les contraintes de mise en œuvre associées à cette technique ont empêché le suivi en continu de l'état de l'éprouvette, et certaines évolutions ponctuelles dans le temps peuvent donc passer inaperçues. Ce type de techniques présente aussi le désavantage de ne réaliser qu'une analyse locale. L'indicateur de dégradation, qu'est le cumul des variations de dureté calcique de l'eau lixiviante, paraît être un indicateur prometteur. C'est notamment un indicateur sensible et rapide, puisqu'il permet de distinguer des différences après un mois d'immersion dans un environnement agressif. Son augmentation signifie directement que des minéraux calciques de la matrice cimentaire ont été dissous. Malgré tout, il reste lui aussi influencé par plusieurs phénomènes élémentaires, puisqu'il augmente quand il y a dissolution de minéraux calciques et décroît avec la précipitation de ceux-ci. Cet indicateur peut donc cacher des évolutions qui se compensent. Ces indicateurs classiques ont malgré tout permis de déceler des différences dans les mécanismes des dégradations induites par les différentes eaux minérales utilisées. Par contre, les méthodes classiques d'analyse, globales et macroscopiques comme la perte de masse et de volume, ou locales et microscopiques comme la microtomographie, ne permettent pas d'observer ce que les différentes eaux minérales induisent comme différences dans l'évolution de la microstructure. En effet les phénomènes élémentaires sont couplés, et donc la majorité des indicateurs expérimentaux est influencée par plusieurs de ces phénomènes. Ce constat nous a amené à travailler à une modélisation analytique de découplage des

phénomènes élémentaires. Nous sommes capables, à partir des suivis expérimentaux présentés, de proposer une modélisation analytique de la lixiviation, permettant de découpler les phénomènes élémentaires. Un bilan massique est établi séparant l'influence, dans l'évolution de la masse, de la dissolution des minéraux de la matrice cimentaire, du décrochement de particules solides, de la précipitation de minéraux et de la variation d'eau libre. L'application de cette méthodologie aux résultats expérimentaux, obtenus dans les campagnes d'essais de lixiviation à pH constant, confirme bien que les phénomènes élémentaires se compensent en termes d'évolutions macroscopiques, mais que leur amplitude est liée à la nature de la solution.

Le **cinquième chapitre** présente un nouvel essai, à flux continu. L'objectif premier est de vérifier que le renouvellement périodique utilisé dans l'essai accéléré, présenté dans le chapitre précédent, n'engendre pas de modifications sur les phénomènes de lixiviation par rapport à un flux continu. A travers la réalisation d'une première campagne expérimentale de l'essai à flux continu, il a pu être montré que, tous paramètres égaux par ailleurs, le taux de calcium dans l'eau lixiviante a un effet sur la lixiviation. On peut noter que ce paramètre n'est pas pris en compte dans les normes françaises et européennes de durabilité et pourrait permettre d'affiner la définition de l'agressivité d'un effluent. Un ciment Portland CEM I SR0, particulier du fait de sa proportion nulle de  $C_3A$ , a été utilisé pour la plupart des campagnes expérimentales de cette thèse. Lors d'une deuxième campagne expérimentale de l'essai à flux continu, une comparaison a été faite avec d'autres ciments, plus couramment utilisés dans la construction d'ouvrages de stations de traitement d'eau potable, c'est-à-dire des CEM III et CEM V. Une comparaison de la sensibilité des ciments au changement de la composition chimique de la solution lixiviante à leur contact a été effectuée. La présence de laitier de haut fourneau dans la composition des ciments semble être un avantage. Les ciments CEM III et CEM V étudiés conduisent à des sensibilités moins importantes que les CEM I. Dans le cadre du projet national sur l'approche PERFormantielle de la DURabilité des ouvrages en Béton (PERFDUB), un essai de lixiviation à pH constant est actuellement en cours d'harmonisation. Il nous semblait alors intéressant de le mettre en application dans le cadre de cette thèse.

Cet essai performantiel a permis, dans un délai relativement court (deux mois), de distinguer les comportements induits par les trois ciments étudiés. C'est donc un essai relativement rapide et discriminant de lixiviation de matériaux cimentaires. De plus, l'existence d'un essai performantiel de lixiviation dans la norme répond à un réel besoin des acteurs du domaine. Cependant, l'utilisation d'une eau déminéralisée pose question, étant donné que les phénomènes élémentaires induits par ce type d'eau ne sont pas les mêmes qu'avec une eau naturelle, la précipitation de carbonate de calcium n'ayant pas lieu. Le principe de ce test accéléré se fonde sur l'hypothèse que le cas de l'eau déminéralisée et acide est le cas défavorable pour ce qui est de la lixiviation d'un matériau cimentaire. Les résultats de simulation numérique obtenus dans cette thèse

semblent interroger ce postulat. Il faudrait vérifier qu'une eau avec des taux de calcium et carbonates élevés d'un côté, et une faible concentration d'autres ions d'un autre côté, n'engendrerait pas une plus grande dissolution des minéraux constituant la matrice cimentaire.

### **Perspectives de recherche**

Par ailleurs, il est nécessaire de rappeler le contexte dans lequel les ciments seront utilisés : ils serviront de contenant pour des eaux en cours de traitement en vue de potabilisation. Les eaux peuvent provenir de réserves souterraines mais aussi de rivières, ou même parfois de bassin tampon, et donc leurs compositions chimiques sont amenées à évoluer avec le temps, en fonction des conditions météorologiques notamment. Ses évolutions peuvent faire passer une eau agressive en une eau entartrante et vice versa. Ainsi, un même ouvrage en béton ne sera pas toujours en contact avec une eau de même composition chimique. La question de la sensibilité d'un matériau à une alternance entre une eau agressive et une eau entartrante, phénomène réellement subit par les ouvrages de traitement de l'eau, n'est pas étudiée via l'essai performantiel en cours d'harmonisation. Un travail sur l'élaboration d'un essai performantiel complémentaire, pour le cas d'ouvrages particuliers tels que ceux des stations de traitement d'eau potable, serait intéressant, et pour ce faire, l'étude des mécanismes de lixiviation induits par de l'eau naturelle devra se poursuivre. En parallèle, un essai in-situ pourra offrir des données comparatives et permettre de valider la représentativité des essais menés en laboratoire.

Il serait également intéressant d'étudier les conséquences mécaniques et physicochimiques de l'évolution de la composition chimique de l'eau extérieure, voire de l'alternance entre caractère agressif et entartrant de l'eau. En effet, il se pourrait que le matériau cimentaire soit, à terme, plus affecté dans ces conditions (Helmer, 2018). L'explication pourrait éventuellement résider dans l'action de la formation de carbonate de calcium sur l'accélération de la dissolution de la portlandite de la matrice cimentaire, rendue possible, a priori, à court terme après la mise en contact avec une eau à caractère entartrant, avant que la précipitation de carbonate de calcium ne colmate les pores. Les phénomènes locaux de création de porosité ou de précipitation engendrent également des évolutions des propriétés macroscopiques (résistance et module). Le phénomène global de lixiviation peut alors amener à un phénomène de microfissuration, déjà observés lors d'une étude expérimentale (lixiviation par du nitrate d'ammonium) et numérique (Rougelot et al., 2010). Ainsi, l'alternance des mécanismes de lixiviation par une eau entartrante et une eau agressive pourrait amener à une aggravation des conséquences physicochimiques et mécaniques. Ces questions mettent en avant l'intérêt, à la fois de développer un essai accéléré capable de soumettre les éprouvettes de mortier à une alternance d'eaux d'indices de Langelier opposés (agressif et entartrant),

et à la fois de coupler la modélisation physicochimique commencée dans cette thèse avec l'aspect mécanique de la dégradation.





## Références

---

- Adenot, F., 1992. Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment, thèse de doctorat. Université d'Orléans.
- Adenot, F., Buil, M., 1992. Modelling of the corrosion of the cement paste by deionized water. *Cem. Concr. Res.* 22, 489–496.
- AFNOR, 2016. FD P 18-011 Béton Définition et classification des environnements chimiquement agressifs - Recommandations pour la formulation des bétons 011.
- AFNOR, 2012. NF EN 206/CN Spécification, performance, production et conformité — Complément national à la norme.
- Alexander, M., Bertron, A., Belie, N. De, 2013. Performance of Cement-Based Materials in Aggressive Aqueous Environments State-of-the-Art Report.
- Badouix, F., 2000. Modélisation de l'altération à long terme des bétons : prise en compte de la carbonatation, thèse de doctorat. ENS Cachan.
- Badouix, F., Adenot, F., Le Bescop, P., Mazoin, C., 1998. Apport de la dégradation accélérée à la prédiction du comportement à long terme du béton.
- Barcelo, L., Moranville, M., Clavaud, B., 2005. Autogenous shrinkage of concrete: A balance between autogenous swelling and self-desiccation. *Cem. Concr. Res.* 35, 177–183.
- Baroghel-Bouny, V., 2004. Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages.
- Baron, J., Ollivier, J.-P., 1992. La durabilité des bétons.
- Barret, P., Bertrandie, D., Beau, D., 1983. Calcium hydrocarboaluminate, carbonate, alumina gel and hydrated aluminates solubility diagram calculated in equilibrium with CO<sub>2</sub>g and with Na<sup>+</sup>aq ions 13, 789–800.
- Berthomier, M., 2020. Etude de la lixiviation de l'aluminium de matériaux cimentaires à base de CEM III utilisés dans les canalisations d'eau potable : approche expérimentale et numérique, thèse de doctorat. INSA de Toulouse.
- Bertron, A., 2004. Durabilité des matériaux cimentaires soumis aux acides organiques. Cas particulier des effluents d'élevage, thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse.
- Blanc, P., Lassin, A., 2007. Thermoddem: a database devoted to waste minerals. BRGM, Orléans, Fr. <http://thermoddem.brgm.fr/>.
- Boudache, S., Rozière, E., Loukili, A., Colina, H., 2018. Attaque sulfatique externe : performances des ciments composés, in: Conférence Internationale Francophone NoMaD 2018 Liège Université.
- Carde, C., François, R., 1997. Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties. *Cem. Concr. Res.* 27, 539–550.
- Chen, J., Sorelli, L., Vandamme, M., Ulm, F.-J., Chanvillard, G., 2011. A coupled nanoindentation /

- SEM-EDS study on low water / cement ratio Portland cement paste : Evidence for C-S-H / Ca (OH)<sub>2</sub> nanocomposites. HAL Arch.
- Cherki El Idrissi, A., 2017. Géopolymérisation et activation alcaline des coulis d'injection: structuration, micromécanique et résistance aux sollicitations physico-chimiques, thèse de doctorat. Ecole Centrale de Nantes.
- Cherki El Idrissi, A., Rozière, E., Darson-Balleur, S., Loukili, A., 2019. Resistance of alkali-activated grouts to acid leaching. *Constr. Build. Mater.* 228, 116681.
- Cohen, M.D., Mather, B., 1991. Sulfate attack on concrete: research needs. *Mater. J.* 88, 62–69.
- Consoglobe, 2020. La production mondiale de béton [WWW Document].
- Damidot, D., Le Bescop, P., 2008. Chapitre 4 : La stabilité chimique des hydrates et le transport réactif dans les bétons, in: *La Durabilité Des Bétons Bases Scientifiques Pour La Formulation de Bétons Durables Dans Leur Environnement*.
- Davidovits, J., 2014. Ciments géopolymères 33.
- De Belie, N., Monteny, J., Beeldens, A., Vincke, E., Van Gemert, D., Verstraete, W., 2004. Experimental research and prediction of the effect of chemical and biogenic sulfuric acid on different types of commercially produced concrete sewer pipes. *Cem. Concr. Res.* 34, 2223–2236.
- De Belie, N., Verselder, H.J., De Blaere, B., Van Nieuwenburg, D., Verschoore, R., 1996. Influence of the cement type on the resistance of concrete to feed acids. *Cem. Concr. Res.* 26, 1717–1725.
- Diamond, S., 1971. A critical comparison of mercury porosimetry and capillary condensation pore size distributions of portland cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 1, 531–545.
- Double, D.D., 1983. New Developments in Understanding the Chemistry of Cement Hydration [and Discussion]. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Sci.* 310, 53–66.
- El Hachem Ibrahim, R., 2010. Etude multi-critères de la dégradation des matériaux cimentaires par l'attaque sulfatique externe, thèse de doctorat. Ecole Centrale de Nantes.
- El Hachem Ibrahim, R., Rozière, E., Grondin, F., Loukili, A., 2012. Multi-criteria analysis of the mechanism of degradation of Portland cement based mortars exposed to external sulphate attack. *Cem. Concr. Res.* 42, 1327–1335.
- Escadeillas, G., Hornain, H., 2008. Chapitre 12: La durabilité des bétons vis-à-vis des environnements chimiquement agressifs, in: *La Durabilité Des Bétons Bases Scientifiques Pour La Formulation de Bétons Durables Dans Leur Environnement*.
- Faucon, P., 1997. Durabilité du béton : physico-chimie de l'altération par l'eau, thèse de doctorat. Université de Cergy Pontoise.
- Faucon, P., Adenot, F., Jacquinot, J.F., Petit, J.C., Cabrillac, R., Jorda, M., 1998. Long-term behaviour of cement pastes used for nuclear waste disposal : review of physico-chemical mechanisms of water degradation. *Cem. Concr. Res.* 28, 847–857.
- Faucon, P., Le Bescop, P., Adenot, F., Bonville, P., Jacquinot, J.F., Pineau, F., Felix, B., 1996. Leaching of cement: Study of the surface layer. *Cem. Concr. Res.* 26, 1707–1715.

- Gartner, E.M., Young, J.F., Damidot, D.A., Jawed, I., 2002. Structure and Performance of Cements Chapter 3 : Hydratation of Portland cement.
- Gauffinet, S., Finot, É., Lesniewska, E., Nonat, A., 1998. Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique. Comptes Rendus l'Academie Sci. - Ser. Ila Sci. la Terre des Planetes 327, 231–236.
- Gerbolet, C., Olive, P., n.d. Les grandes familles d' eaux embouteillées [WWW Document]. URL <http://www.hydrologie.org/MISC/gest/eauenb.htm> (accessed 9.1.20).
- Granger, S., 2006. Caractérisation expérimentale et modélisation du phénomène d'auto-cicatrisation des fissures dans les bétons, thèse de doctorat. Ecole Centrale de Nantes.
- Guillon, E., 2004. Durabilité des matériaux cimentaires: modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles, thèse de doctorat. Ecole Normale Supérieure de Cachan.
- Haga, K., Sutou, S., Hironaga, M., Tanaka, S., Nagasaki, S., 2005. Effects of porosity on leaching of Ca from hardened ordinary Portland cement paste. Cem. Concr. Res. 35, 1764–1775.
- Hartwich, P., Vollpracht, A., 2017. Influence of leachate composition on the leaching behaviour of concrete. Cem. Concr. Res. 100, 423–434.
- Helmer, C., 2018. Maitriser les interactions eau-matériaux pour préserver le patrimoine enterré et la qualité de l'eau produite, in: Salon de l'eau. Rennes.
- Herisson, J., 2012. Biodétérioration des matériaux cimentaires dans les ouvrages d'assainissement – Etude comparative du ciment d'aluminate de calcium et du ciment Portland, thèse de doctorat. Université Paris-Est.
- Hilloulin, B., 2015. Méthodes avancées et analyses multi-échelles pour l'étude de l'auto-cicatrisation des fissures dans les matériaux cimentaires, thèse de doctorat. Ecole Centrale de Nantes.
- Hughes, J.J., Trtik, P., 2004. Micro-mechanical properties of cement paste measured by depth-sensing nanoindentation: A preliminary correlation of physical properties with phase type. Mater. Charact. 53, 223–231.
- Jebli, M., Jamin, F., Pelissou, C., Malachanne, E., Garcia-Diaz, E., El Yousoufi, M.S., 2018. Leaching effect on mechanical properties of cement-aggregate interface. Cem. Concr. Compos. 87, 10–19.
- Jebli, M., Mielniczuk, B., Jamin, F., Pelissou, C., Yousoufi, M.S. El, 2015. Étude expérimentale de la lixiviation du béton à l'échelle de l'interface pâte de ciment-granulats 1–8.
- Kamali, S., Gérard, B., Moranville, M., 2003. Modelling the leaching kinetics of cement-based materials - Influence of materials and environment. Cem. Concr. Compos. 25, 451–458.
- Kamali, S., Moranville, M., Garboczi, E.J., Prene, S., Gerard, B., 2017. Influence of hydrate dissolution by water on the Young's modulus of cement-based materials, in: International Conference on Fracture Mechanics of Concrete and Concrete Structures.
- Kamali, S., Moranville, M., Leclercq, S., 2008. Material and environmental parameter effects on the leaching of cement pastes: Experiments and modelling. Cem. Concr. Res. 38, 575–585.
- Langelier, W.F., 1936. The analytical control of anti-corrosion water treatment. J. Am. Water

Work. Assoc.

- Larson, T.E., Buswell, A.M., 1942. Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations. *Water* 34, 1667–1684.
- Leemann, A., Loser, R., 2012. Accelerated sulfate resistance test for concrete - chemical and microstructural aspects. 2nd Int. Conf. Microstruct. Durab. Cem. Compos. 1–12.
- Leemann, A., Lothenbach, B., Siegrist, H., Hoffmann, C., 2010. Influence of water hardness on concrete surface deterioration caused by nitrifying biofilms in wastewater treatment plants. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 64, 489–498.
- Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G., Glasser, F.P., 2008. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cem. Concr. Res.* 38, 1–18.
- Maché, A., 1935. *Ciments et mortiers*, Librairie. ed.
- Mainguy, M., Tognazzi, C., Torsæter, M., Adenot, F., 2000. Modelling of leaching in pure cement paste and mortar. *Cem. Concr. Res.* 30, 83–90.
- Massaad, G., 2016. Stratégie performantielle d'évaluation de la résistance des matériaux cimentaires à l'attaque sulfatique externe, thèse de doctorat. Ecole Centrale de Nantes.
- Massaad, G., Rozière, E., Loukili, A., Izoret, L., 2016. Advanced testing and performance specifications for the cementitious materials under external sulfate attacks. *Constr. Build. Mater.* 127, 918–931.
- Massaad, G., Rozière, E., Loukili, A., Izoret, L., 2015. Attaque sulfatique externe : nouvelle spécification performantielle 1–10.
- Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P., 2007. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. *Cem. Concr. Res.* 37, 1379–1410.
- Matteo, E.N., Huet, B., Jové-Colón, C.F., Scherer, G.W., 2018. Experimental and modeling study of calcium carbonate precipitation and its effects on the degradation of oil well cement during carbonated brine exposure. *Cem. Concr. Res.* 113, 1–12.
- Messad, S., 2009. 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 de Toulouse III - Paul Sabatier.
- Moon, H.Y., Kim, H.S., Choi, D.S., 2006. Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes. *Constr. Build. Mater.* 20, 725–732.
- Moranville, M., Kamali, S., Guillon, E., 2004. Physicochemical equilibria of cement-based materials in aggressive environments - Experiment and modeling. *Cem. Concr. Res.* 34, 1569–1578.
- Nachbaur, L., Mutin, J.C., Nonat, A., Choplin, L., 2001. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. *Cem. Concr. Res.* 31, 183–192.
- Nonat, A., 2008. Chapitre 2 : L'hydratation des ciments, in: *La Durabilité Des Bétons Bases Scientifiques Pour La Formulation de Bétons Durables Dans Leur Environnement*.

- Nonat, A., 2004. The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cem. Concr. Res.* 34, 1521–1528.
- Olivier, K., 2016. Etude expérimentale et modélisation de l'auto-cicatrisation des matériaux cimentaires avec additions minérales, thèse de doctorat. Université de Sherbrooke et Université de Paris-Saclay.
- Ollivier, J.-P., Torrenti, J.-M., 2008. Chapitre 3 : La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert, in: *La Durabilité Des Bétons Bases Scientifiques Pour La Formulation de Bétons Durables Dans Leur Environnement*.
- Pavlík, V., 1994. Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids. *Cem. Concr. Res.* 24, 551–562.
- Peycelon, H., Adenot, F., Le Bescop, P., Richet, C., Blanc, V., 2001. Long-Term Behaviour of Concrete: development of operational model to predict the evolution of its containment performance Application to cemented waste packages.
- Phung, Q.T., Maes, N., Jacques, D., Perko, J., De Schutter, G., Ye, G., 2016. Modelling the evolution of microstructure and transport properties of cement pastes under conditions of accelerated leaching. *Constr. Build. Mater.* 115, 179–192.
- Planel, D., 2002. Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons, thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée.
- 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. *Cem. Concr. Res.* 36, 137–143.
- Pouyanne, A., Hilloulin, B., Rozière, E., Loukili, A., Tran, V.Q., 2020. Leaching of cement-based mortar : sensibility to calcium and carbonate ions, in: *FIB. Paris*.
- Provis, J.L., 2016. Alkali-activated materials. *Cem. Concr. Res.*
- Quennoz, A., Scrivener, K.L., 2012. Hydration of C3A-gypsum systems. *Cem. Concr. Res.* 42, 1032–1041.
- Reardon, E.J., 1990. An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems. *Cem. Concr. Res.* 20, 175–192.
- Revertegat, E., Richet, C., Gégout, P., 1992. Effect of pH on the durability of cement pastes. *Cem. Concr. Res.* 22, 259–272.
- Richardson, M.G., 2008. The calcium silicate hydrates. *Cem. Concr. Res.* 38, 137–158.
- Rougelot, T., Burlion, N., Bernard, D., Skoczylas, F., 2010. About microcracking due to leaching in cementitious composites: X-ray microtomography description and numerical approach. *Cem. Concr. Res.* 40, 271–283.
- Rozière, E., 2007. Etude de la durabilité des bétons par une approche performantielle. Ecole Centrale de Nantes.
- Rozière, E., Loukili, A., El Hachem Ibrahim, R., Grondin, F., 2009. Durability of concrete exposed to leaching and external sulphate attacks. *Cem. Concr. Res.* 39, 1188–1198.
- Saito, H., Nakane, S., Ikari, S., Fujiwara, A., 1992. Preliminary experimental study on the

- deterioration of cementitious materials by an acceleration method. Nucl. Eng. Des. 138, 151–155.
- Schéma de potabilisation de l'eau – SIVOM Rive Gauche du Cher [WWW Document], n.d. URL <http://www.sivom-rivegaucheducher.fr/eau-potable/attachment/potab-eau/> (accessed 6.20.18).
- Schmitt, E., n.d. Essai de lixiviation dynamique Leachcrete.
- Soive, A., Rozière, E., Loukili, A., 2016. Parametrical study of the cementitious materials degradation under external sulfate attack through numerical modeling. Constr. Build. Mater. 112, 267–275.
- Soive, A., Tran, V.Q., 2017. External sulfate attack of cementitious materials: New insights gained through numerical modeling including dissolution/precipitation kinetics and surface complexation. Cem. Concr. Compos. 83, 263–272.
- Souchu, P. (Lerm S., 2014. Liants hydrauliques, hydraulité, hydratation : l'eau aux commandes [WWW Document]. URL <http://doc.lerm.fr/liants-hydrauliques-hydraulicite-hydratation-deau/> (accessed 4.6.18).
- Suez, n.d. Traitement de l'eau - Méthode de détermination du pHs - Degremont® [WWW Document]. URL <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/processus-elementaires-du-genie-physico-chimique-en-traitement-de-l-eau/neutralisation-remineralisation/methodes-de-determination-du-pHs> (accessed 1.29.18).
- Tran, V.Q., 2016. Contribution à la compréhension des mécanismes de dépassivation des armatures d'un béton exposé à l'eau de mer : théorie et modélisation thermochimique, thèse de doctorat. Ecole Centrale de Nantes.
- Vollpracht, A., Lothenbach, B., Snellings, R., Haufe, J., 2016. The pore solution of blended cements: a review. Mater. Struct. 49, 3341–3367.
- Xu, T., Spycher, N., Sonnenthal, E., 2012. TOUGHREACT User's Guide: A Simulation Program for Non-isothermal Multiphase Reactive Transport in Variably Saturated Geologic Media, version 2.0. Lawrence Berkeley ... 1–5.

## Annexes

## Annexe 1. Composition chimique du ciment CEMI-2.



## FICHE TECHNIQUE CIMENT PERFORMAT

CIMENT

FTXE2.1722 Mise à jour : 31/01/2017 Page 1/1	Produit : CEM I 52,5 N CE CP2 NF Usine : Xeuilley (54)
--	---

## Caractéristiques physiques et mécaniques

	Masse Volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Finesse Blaine (cm <sup>2</sup> /g) / Diamètre médian (µm)	Clarté L*	Demande en eau (%)	Temps de début de prise (min)	Expansion (mm)	Chaleur σ' hydratation à 41h (J/g)	Résistance en compression (MPa)			
								1j	2j	7j	28j
Moyenne	3,16	4200/ 11,5	62,3	28,3	150	1,0	340	18	31	49	62
Ecart type	*	170 / 0,6	*	0,6	30	0,5	25	1,8	1,5	1,9	1,9
Limites	CE	*	*	*	≥ 40	≤ 10	*	*	≥ 18	*	≥ 50
	NF	*	*	*	≥ 60	≤ 10	*	*	≥ 18	*	≥ 50

## Caractéristiques chimiques

(%)	Moyenne	Ecart type	Limites	
			CE	NF
Alcalins eq. actifs (Na <sub>2</sub> O eq. actifs)	0,78	0,04	*	*
Perte au feu 950°C	1,79	*	≤ 5,0	≤ 5,0
SO <sub>3</sub>	3,51	*	≤ 4,5	≤ 4,5
Cl <sup>-</sup>	0,06	*	≤ 0,10	≤ 0,10
S <sup>2-</sup>	0,00	*	*	≤ 0,2
Résidu insoluble	0,36	*	≤ 5,0	≤ 5,0

## Composition hors gypse et caractéristiques des constituants

Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques (%)			
		C <sub>S</sub>	C <sub>S</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>AF</sub>
Clinker	97	C <sub>S</sub>	C <sub>S</sub>	C <sub>A</sub>	C <sub>AF</sub>
		55,2	18,3	9,4	9,9
Calcaire	*	*	*	*	*
Laitier	*	*	*	*	*
Constituants Secondaires	3	*	*	*	*

## Certificat CE et Marque NF-LH

Certificat CE	N° 0333-CPR-3402
Marque NF-Liant Hydraulique	N°34.57 du 09.03.2016

Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par les normes.  
Le succès des travaux entrepris avec ce ciment reste naturellement conditionné par le respect des règles de bonne pratique en matière de préparation, de mise en œuvre et de conservation des mortiers et bétons.  
Le ciment contient un agent réducteur de chrome hexavalent soluble afin de satisfaire à la réglementation en vigueur.

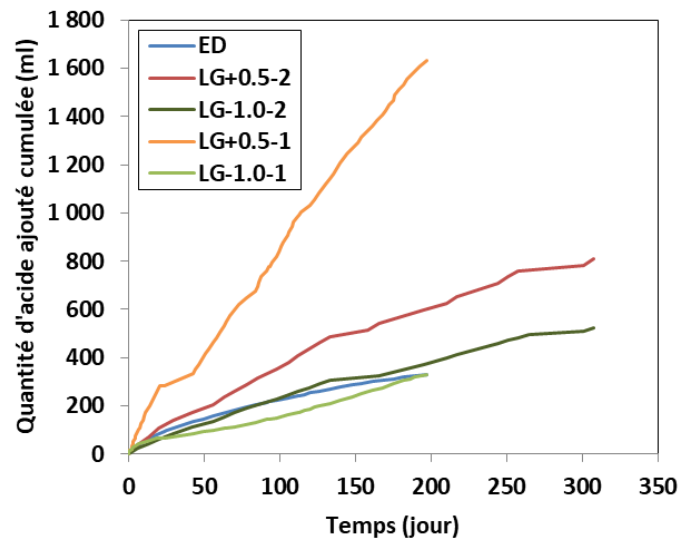
VICAT - DIRECTION COMMERCIALE CIMENT - 4, RUE ARISTIDE BERGÈS - BP 137 - LES TROIS VALLONS  
38081 L'ISLE D'ABEAU CEDEX TEL : +33 (0)4 74 18 41 00 - FAX : +33 (0)4 74 18 40 18







Annexe 4. Quantité d'acide ajouté pour maintenir le pH constant durant l'essai de lixiviation en fonction de l'eau lixiviante.



Annexe 5. Mode opératoire originale de l'essai PERFDUB.

Ce document est à usage exclusif des membres du P.N. Perfdub

Projet National  
**PERFDUB**  
approche *PER*Formantielle de  
la *DUR*abilité des ouvrages en  
Béton

Site internet : [www.perfdub.fr](http://www.perfdub.fr)  
Plateforme collaborative : [www.omnispac.fr/perfdub](http://www.omnispac.fr/perfdub)

Groupe de travail : GT1 – Essai de durabilité |  
Titre du document : Essai de lixiviation à pH constant |  
[]

- Essai de lixiviation à pH constant -

Ce document est à usage exclusif des membres du Projet National Perfdub.  
Il est mis à votre disposition dans le cadre des travaux du Projet National.  
La mise en réseau en dehors de la plateforme collaborative du Projet National, la reproduction et la rediffusion sous quelque forme que ce soit, même partielle, sont strictement interdites.

INDICE	INTITULE	DATE
1	Lixiviation à pH constant	04/11/2019

## 0 Avant propos

L'essai décrit permet de caractériser le comportement de bétons vis-à-vis d'attaques acides. Il peut être utilisé pour une approche performantielle de la durabilité.

## 1 Domaine d'application

Le présent document décrit une méthode d'essai permettant de caractériser le comportement de bétons et de mortiers vis-à-vis d'attaques chimiques associées à la présence d'acides formant des sels de calcium solubles ou d'eaux faiblement minéralisées telles que définies dans la norme NF EN 206/CN et dans le fascicule de documentation FD P 18-011. Le domaine d'application ne couvre pas les autres attaques chimiques résultant, par exemple, de la présence de sulfates.

Une liste des acides les plus courants formant des sels de calcium solubles est donnée dans le tableau 1.

Il est recommandé de considérer les autres acides au cas par cas, en fonction de la solubilité de leurs sels (voir annexe 3).

Tableau 1 : Liste des acides les plus courants formant des sels de calcium solubles.

	Inclus dans le domaine d'application	Hors du domaine d'application
Acides forts	Acide nitrique, chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, perchlorique	Phosphorique, sulfurique, fluorhydrique
Acides faibles	formique, acétique, butyrique, iso-butyrique, valérique, iso-valérique, lactique, gluconique, fumarique	citrique, oxalique, malique, tartrique, succinique

Note : les cinétiques de lixiviation inhérentes aux différents acides peuvent être différentes de la cinétique de lixiviation par l'acide nitrique utilisé dans l'essai.

## 2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

NF EN 206/CN : Béton – Spécification, performance, production et conformité.

FD P 18-011 : Béton - Définition et classification des environnements chimiquement agressifs - Recommandations pour la formulation des bétons

NF EN 12390-2, Essai pour béton durci — Partie 2 : Confection et conservation des éprouvettes pour essais de résistance.

NF EN 12390-7 : Essai pour béton durci – Partie 7 : Masse volumique du béton

NF EN ISO 7980 : Qualité de l'eau - Dosage du calcium et du magnésium - Méthode par spectrométrie d'absorption atomique

NF EN ISO 14911 : Qualité de l'eau - Dosage par chromatographie ionique, des ions Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> et Ba<sup>2+</sup> dissous - Méthode applicable pour l'eau et les eaux résiduaires

NF EN ISO 11885 : Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma couplé par induction (ICP-OES)

NF EN ISO 17294-2 : Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments

2

\*

### 3 Principe

L'essai consiste à immerger des corps d'épreuve en béton dans une solution chimiquement agressive et à mesurer sa dégradation en fin d'essai.

Les corps d'épreuve en béton, latéralement recouverts d'un mastic époxy, sont immergés dans une solution d'eau déminéralisée et d'acide nitrique.

Le pH de la solution dépend de la classe d'exposition retenue :

pH =  $5,5 \pm 0,1$  pour la classe XA1 ;

pH =  $4,5 \pm 0,1$  pour la classe XA2 ;

pH =  $4,0 \pm 0,1$  pour la classe XA3.

Les ions calcium et hydroxyde, provenant des hydrates de la matrice cimentaire et des granulats, sont lixiviés, ce qui entraîne une augmentation de la valeur du pH de la solution. La valeur du pH est maintenue constante par des ajouts répétés d'acide nitrique de concentration 0,25 mol/l.

L'épaisseur dégradée est mesurée à partir de la quantité de calcium lixiviée.

### 4 Réactifs

acide nitrique pour analyse ;

mastic époxy résistant aux environnements acides pendant toute la durée de l'essai ;

azote de qualité industrielle ;

eau déminéralisée ;

hydroxyde ou oxyde de calcium.

### 5 Appareillage

réacteur double paroi d'au moins 4 l avec couvercle, permettant la suspension des échantillons, l'addition d'acide nitrique, l'arrivée d'azote, l'immersion de l'électrode pour la mesure du pH, l'utilisation du système de pompage ;

système d'agitation magnétique, de préférence sans moteur pour éviter le dégagement de chaleur ;

entonnoir ;

baguette de verre, fil en nylon, tubulures en plastique ;

deux flacons laveurs pour la purification et l'arrivée d'azote et une bouteille en verre pour l'acide nitrique de concentration 0,25 mol/l ;

cryostat maintenu à  $30 \pm 1$  °C ;

système de pompage ;

balance avec une précision de 0,1 g ;

système régulateur de pH indiquant le pH à 0,1 unité près ;

filtre de 0,45 mm ;

électrode pH étalonnée ;

bécher d'au moins 4l.

### 6 Corps d'épreuve

Deux corps d'épreuve sont testés simultanément dans un réacteur.

Les corps d'épreuve sont issus d'un cylindre en béton de  $80 \pm 5$  mm de diamètre et d'au minimum 100 mm de hauteur. Le cylindre est soit issu d'une éprouvette moulée de diamètre  $80 \pm 5$  mm ou soit prélevé par carottage à partir d'une éprouvette de béton ou d'un produit préfabriqué.

Le cylindre est conservé dans de l'eau saturée en chaux à une température de  $20 \pm 2$  °C pendant 28 jours au minimum.

À l'issue de la période de conservation, fixer le fil en nylon autour du cylindre, à mi-hauteur.

Appliquer le mastic époxy à la surface du cylindre sur une épaisseur d'au moins 2 mm en recouvrant le fil de nylon.

Après durcissement du mastic, le jour du démarrage de l'essai, prélever le corps d'épreuve d'une épaisseur de  $30 \pm 5$  mm par sciage. Une attention particulière est à porter lors du sciage pour obtenir une bonne qualité de la surface sciée.

La planification conseillée pour le lancement d'un essai est présentée en annexe A.

## 7 Mode opératoire

### 7.1 Préparation et mise en place de l'essai

Préparer le système d'agitation magnétique et le récipient double paroi.

Préparer les flacons laveurs avec 500 ml d'eau déminéralisée et 5 g d'hydroxyde ou d'oxyde de calcium dans le premier flacon (D) et 500 ml d'eau déminéralisée dans le second (C). Utiliser des tubulures en plastique appropriées pour connecter les éléments comme illustré en Figure 1.

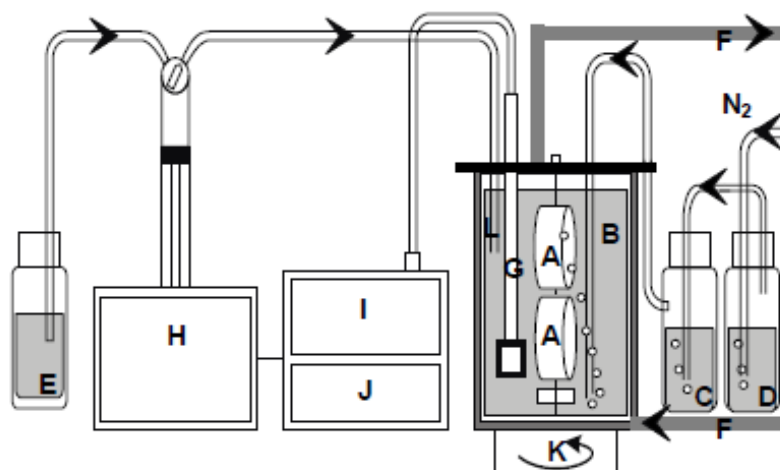


Figure 1 – Schéma du dispositif d'essai

- A Corps d'épreuve disposés verticalement
- B Solution d'essai
- C Eau déminéralisée
- D Solution d'hydroxyde ou d'oxyde de calcium
- E Acide nitrique à une concentration de 0,25 mol/l
- F Circulation du cryostat maintenue à  $30 \pm 1$  °C
- G Electrode de pH
- H Système régulateur de pH
- I Indicateurs des valeurs de pH et de température

J	Indicateur de la valeur du volume d'acide nitrique ajouté
K	Système d'agitation magnétique
L	Canne d'injection plongeante

Connecter avec des tubulures appropriées le cryostat maintenu à  $30 \pm 1$  °C et le récipient double paroi comme illustré en Figure 1.

Préparer le système régulateur de pH connecté à la bouteille d'acide nitrique de concentration 0,25 mol/l comme illustré en Figure 1.

Préparer 3000 ml d'une solution eau déminéralisée / acide nitrique au pH requis.

## 7.2 Démarrage de l'essai

Immerger les corps d'épreuve dans la solution eau déminéralisée / acide nitrique.

Connecter le système de courant d'azote (N<sub>2</sub>) comme illustré en Figure 1.

Mettre en service le système de courant continu d'azote.

Connecter la tubulure destinée aux ajouts d'acide nitrique.

Immerger l'électrode de pH.

Mettre en service le système d'agitation magnétique.

Mettre en service le système régulateur de pH.

Noter la date et l'heure correspondant au début d'essai.

## 7.3 Déroulement de l'essai

Enregistrer, au moins une fois par jour, le volume d'acide nitrique ajouté et l'heure.

La solution d'essai est renouvelée lorsque 80 ml d'acide nitrique au maximum ont été ajoutés.

### 7.3.1 Renouvellement de la solution d'essai

Préparer 3000 ml de solution eau déminéralisée / acide nitrique au pH requis.

Arrêter le système régulateur de pH et noter l'heure. Arrêter le système d'agitation magnétique. Arrêter le système de courant continu d'azote. Pomper la totalité de la solution et la peser.

Il est possible alors de procéder à l'étalonnage de la sonde pH et d'effectuer si besoin une purge des tubulures du système de régularisation du pH et d'arrivée d'acide nitrique (à faire en-dehors du réacteur double paroi).

Ajouter les 3000 ml de la nouvelle solution eau déminéralisée / acide nitrique au pH requis. Mettre en route le système de courant continu d'azote.

Immerger l'électrode de pH. Mettre en route le système d'agitation magnétique. Mettre en route le système régulateur de pH. Noter l'heure du redémarrage.

### 7.3.2 Mesure de la concentration en calcium

Filtrer au minimum 100 ml de la solution pompée puis verser le filtrat dans un flacon approprié et ajouter environ 0,2% du volume filtré d'acide nitrique concentré. Noter la quantité d'acide nitrique concentré ajoutée. Agiter le flacon et noter dessus la date, l'heure et le numéro de renouvellement. Conserver le flacon à la température de  $6 \pm 3$  °C jusqu'à la mesure de la concentration en calcium par spectroscopie d'absorption atomique ou une autre méthode équivalente (par exemple chromatographie ionique ou ICP). Les normes d'essai NF EN ISO 7980, NF EN ISO 14911, NF EN ISO 11885, NF EN ISO 17294-2 peuvent être prises en référence.

### 7.3.3 Fin de l'essai



La durée de l'essai est de 60 jours (hors arrêt éventuels).

Après 60 jours d'essai, pomper la dernière solution d'essai.

Rincer les parois du réacteur et de l'échantillon à l'aide d'eau déminéralisée puis recueillir les eaux de rinçage et les mélanger à la dernière solution d'essai.

Peser la solution puis appliquer les modalités du paragraphe 7.3.2.

## 8 Expression des résultats

Un indicateur est quantifié : l'indicateur  $I_{Ca}$ , exprimé en mm, correspondant à :

$$I_{Ca} = 1000 \times Ca_{\text{lixivié}} / Ca_{\text{initial}}$$

où :

$Ca_{\text{lixivié}}$ , exprimée en mol/m<sup>2</sup>, est la quantité totale d'ions calcium lixiviés pendant l'essai, rapportée à la surface exposée de béton

$Ca_{\text{initial}}$ , exprimée en mol/m<sup>3</sup>, est la quantité de calcium initialement présente dans les corps d'épreuve en béton

$$Ca_{\text{initial}} = (10 \times mv_{\text{béton}} \times \%Ca) / M_{Ca}$$

$mv_{\text{béton}}$  : masse volumique du béton durci en l'état de réception selon NF EN 12390-7, (en kg/m<sup>3</sup>)

$M_{Ca}$  : Masse molaire du calcium soit 40,08 g/mol

$\%Ca$  : teneur en calcium du béton en l'état de réception (en %)

La grandeur  $\%Ca$  est soit calculée si la teneur en calcium de chaque constituant est connue (ainsi que la formulation du béton), soit mesurée sur un échantillon de béton sain.

La mesure de la teneur en calcium des constituants ou du béton lui-même pourra se faire par fluorescence de rayons X ou bien par dissolution puis dosage des ions calcium par spectroscopie d'absorption atomique ou une autre méthode équivalente.

La valeur de  $\%Ca$  peut être calculée par la formule :

$$\%Ca = \Sigma (\%Ca_{\text{constituant } i} \cdot \text{Dosage constituant } i) / mv_{\text{béton}}$$

## 9 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit contenir les informations suivantes :

le lieu de l'essai, le laboratoire d'essai et la personne responsable de l'essai ;

la date et l'heure de début d'essai

la classe d'exposition retenue ;

la composition du béton exprimée en kg/m<sup>3</sup> si connue ;

l'âge du béton au démarrage de l'essai ;

l'identification de l'échantillon ;

le nombre de renouvellements de la solution d'essai effectués ;

la date et l'heure de fin d'essai ;

l'aire de la surface de béton exposée  $A$  exprimée en m<sup>2</sup> à 10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup> près ;

la valeur de  $Ca_{\text{lixivié}}$  exprimée en mol/m<sup>2</sup> ;

la valeur de  $Ca_{\text{initial}}$  exprimée en mol/m<sup>3</sup> ;

la valeur de  $l_{c\kappa}$  exprimée en mm à 0,01 mm près ;  
l'épaisseur du corps d'épreuve exprimée en mm à 0,1 mm près ;  
éventuellement des photos des surfaces de béton ;  
tout écart par rapport à la méthode d'essai normalisée.

## 10 Fidélité

Les informations sur la fidélité résultent d'une campagne d'essais à laquelle ont participé 4 laboratoires. Un béton à base de ciment CEM III/A-S incorporant des granulats calcaires a été fabriqué par un laboratoire et a été testé pendant 60 jours à une température de 30°C et un pH de 4,5.

	Moyenne (mm)	Ecart-type (mm)	Coef. de variation (%)
$l_{c\kappa}$	0,36	0,05	12

Tableau 2

## **Annexe A**

### **Planification conseillée pour le démarrage de l'essai**

L'expérience montre que de nombreux renouvellements sont à prévoir la première semaine de l'essai. Pour cette raison, il est conseillé de démarrer l'essai en début de semaine, tel que décrit ci-après :

La planification conseillée consiste à conditionner les corps d'épreuve et à préparer le dispositif d'essai afin de pouvoir démarrer l'essai un lundi matin (semaine n) :

- **Vendredi (semaine n-1)** :
  - o sortir le cylindre en béton de l'eau de chaux
  - o Enduire le cylindre de mastic
  - o Application du paragraphe 7.1 Préparation et mise en place de l'essai
  
- **Week-End**
  - o Séchage du mastic dans un dessiccateur muni d'une substance desséchante
  
- **Lundi matin (semaine n)**
  - o Obtention des corps d'épreuve par découpe du cylindre
  - o Rincer sommairement le corps d'épreuve scié à l'eau déminéralisée si la découpe a été effectuée à l'eau.
  - o Application du paragraphe 7.2 Démarrage de l'essai

**Annexe B**

**L'annexe est vide**

## Annexe C

### Solubilité des sels d'acide

L'essai de lixiviation est utilisable pour l'évaluation de la durabilité des bétons dans des environnements aqueux agressifs composés d'acides faibles ou forts générant des mécanismes de dégradations de la matrice cimentaire similaires à ceux de l'acide nitrique.

La nature de ces mécanismes est notamment liée à la solubilité des sels d'acide issus de la réaction entre l'anion de l'acide et les cations issus de la dissolution des phases hydratées et anhydres de la matrice cimentaire.

Parmi les cations de la matrice cimentaire susceptibles d'être libérés au cours des réactions (calcium, magnésium, aluminium, fer, sodium, potassium...), l'ion calcium, majoritaire, peut être considéré, dans de nombreux cas, comme celui qui va conditionner les mécanismes de dégradation.

Si le sel de calcium est soluble (cas du nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dont la solubilité dans l'eau est de 121 g/100g à 20°C), celui-ci n'a aucun effet protecteur sur la matrice cimentaire et les réactions se traduisent par la dissolution des phases hydratées (C-S-H, portlandite, ettringite...) et anhydres ( $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$  en fonction du pH) du fait du départ, notamment, des ions calcium. La porosité de la matrice cimentaire augmente. La zone dégradée est constituée d'un gel de silice contenant de l'aluminium et du fer (retrouvé notamment dans les  $\text{C}_4\text{AF}$  résiduels) [1-6].

Si le sel de calcium est peu soluble à insoluble, dans des conditions adéquates de concentrations et pH, le sel se forme. On distingue deux cas :

- le sel de calcium est protecteur (acide oxalique, tartrique). Il se forme en périphérie de la matrice (100 à 200 premiers  $\mu\text{m}$ ), vraisemblablement dans la porosité, et protège, au moins partiellement, l'échantillon contre les dégradations ultérieures [7,8].
- le sel de calcium n'est pas protecteur (acide citrique) [7,8] voire il accentue les dommages de la matrice cimentaire (cas du sulfate de calcium, gonflant).

Dans les deux cas, la formation du sel combine une partie du calcium libéré par la matrice. Le critère  $I_{\text{Ca}}$  utilisé dans la méthode (concentration en calcium de la solution) n'est alors plus représentatif du niveau de dégradation de la matrice. Dans le cas d'un sel protecteur, l'essai avec l'acide nitrique conduirait à largement surestimer les dégradations engendrées sur le béton par le milieu agressif réel.

Les acides organiques, dont les sels de calcium sont solubles (tableau 3) et/ou pour lesquels les mécanismes des dégradations engendrées sur la matrice cimentaire s'apparentent à ceux causés par l'acide nitrique [1,4-6], sont les acides formique, acétique, butyrique<sup>1</sup>, iso-butyrique<sup>1</sup>, valérique<sup>1</sup>, iso-valérique<sup>1</sup>, lactique. Aucune étude ne semble avoir été publiée sur l'effet des acides gluconique et fumarique sur les matrices cimentaires, mais les solubilités de leurs sels de calcium et aluminium respectifs (tableau 3 et [10]) les font entrer dans le domaine d'application de la méthode.

Notons que, parmi les acides forts, l'acide chlorhydrique (HCl) est également inclus dans le domaine d'application de la méthode. En effet, les mécanismes de dégradation observés sont similaires (solubilité dans l'eau du  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 27.9 g/100g), même si l'anion de cet acide,  $\text{Cl}^-$ , a une interaction avec la matrice cimentaire et forme des sels de Friedel ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) en petite quantité [2]. En outre, les sels d'acides bromhydrique<sup>2</sup> (HBr), iodhydrique<sup>2</sup> (HI), perchlorique<sup>2</sup> ( $\text{HClO}_4$ ) sont très solubles dans l'eau, ce qui permet d'inclure ces acides dans le domaine d'application de la méthode.

En revanche, les acides citrique, oxalique, malique, tartrique, succinique... aboutissent, dans les conditions d'essais réalisés par [7,8] notamment, à la formation de sels de calcium.

Par ailleurs, parmi les acides forts, les acides phosphorique, fluorhydrique (toxique) et sulfurique sortent également du domaine d'application de la méthode.

<sup>1</sup> Acides malodorants

<sup>2</sup> Voir les domaines d'utilisation de ces acides

## Annexes

Tableau 3: Solubilité des sels de calcium de certains acides organiques (g/100 ml) [9,10].

**Domaine d'application de la méthode**

Acides	Acétique	Formique	Propionique	Butyrique	Isobutyrique	Lactique	Fumarique	Gluconique	
Formule	$\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{HCO}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaC}_4\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Se ls de Ca	Sol. Eau froide (T°C)	37.4 (0°C)	16.1 (0°C)	4.9 (0°C)	5	20	3.1 (0°C)	2.11 (30°C)	3.3 (15°C)
	Sol. Eau chaude (T°C)	29.7 (100°C)	17.1 (40°C)	55.8 (100°C)	fs	fs	7.9 (30°C)	-	-

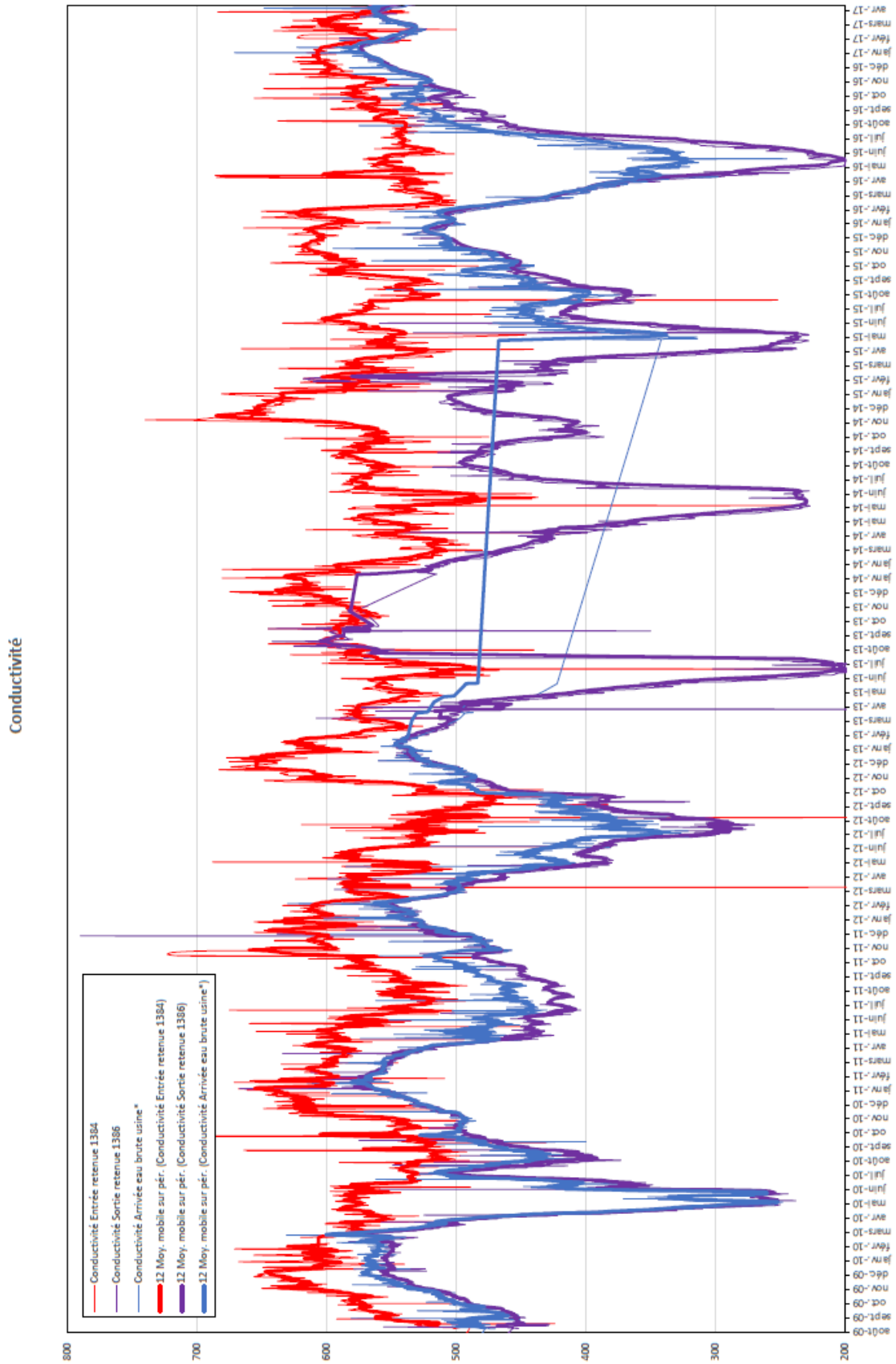
**Hors du domaine d'application de la méthode**

Acides	Citrique	Oxalique	Malique	Tartrique	Succinique		
Formule	$\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4$ / $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
Se ls de Ca	Sol. Eau froide (T°C)	0.085 (18°C)	0.00067 (18°C) / i	0.321 / 0.821 (0°C)	0.0266 (0°C)	0.193 (0°C)	fs: faiblement soluble, i: insoluble
	Sol. Eau chaude (T°C)	0.096 (23°C)	0.0014 (95°C) / i	0.451 / 1.224 (37.5°C)	0.0689 (37.5°C)	0.89 (30°C)	

### Quelques références

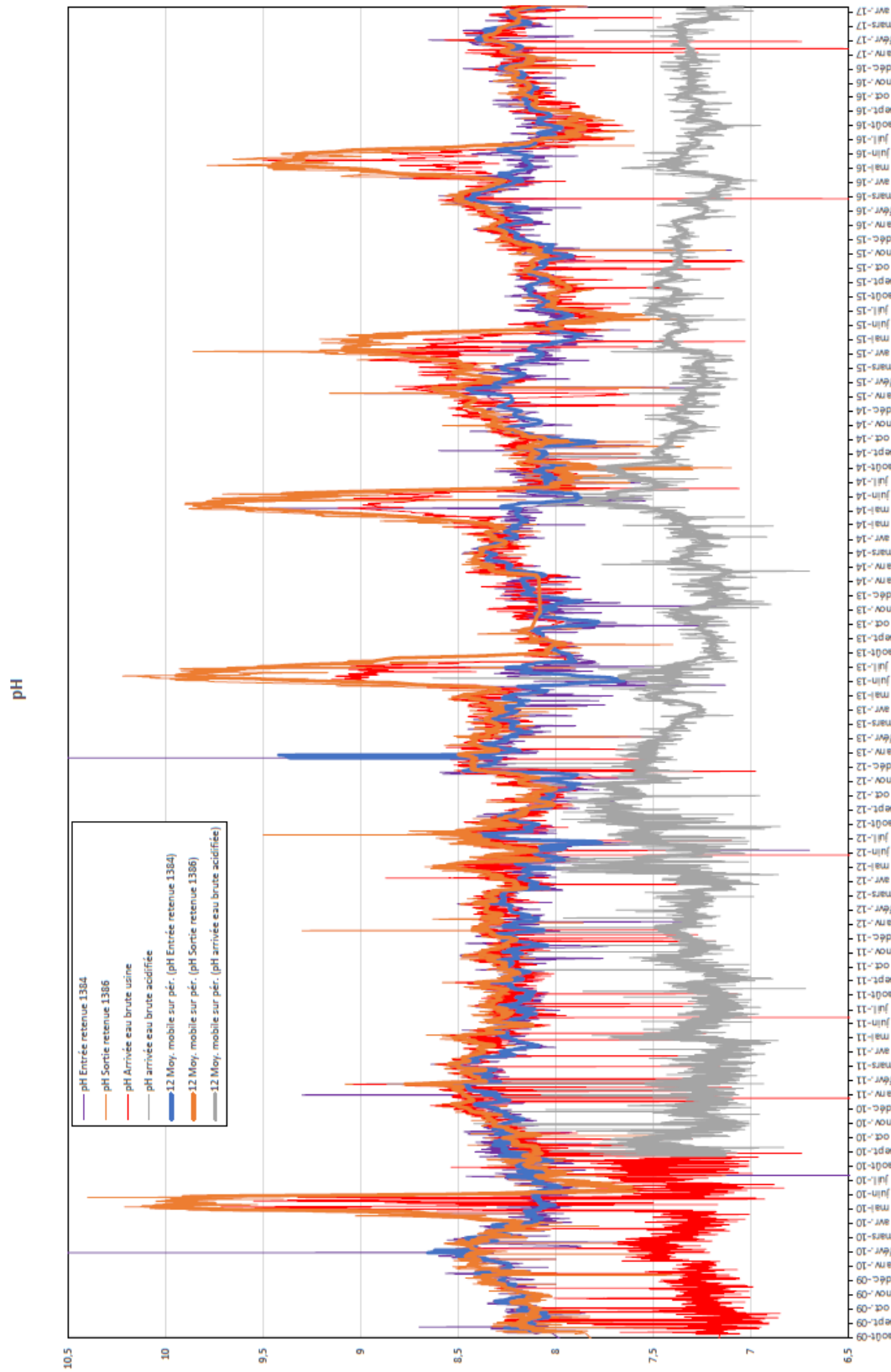
- [1] Pavlík V., Corrosion of hardened cement paste by acetic and nitric acids part II: Formation and chemical composition of the corrosion products layer, *Cement and Concrete Research*, 1994, 24, 8, pp. 1495-1508.
- [2] Israel D., Macphee D.E., Lachowski E.E., Acid attack on pore-reduced cements, 1997, *Chemistry and Materials Science*, 32, 15, pp. 4109-4118.
- [3] Moudilou E, Cinétiques et mécanismes de relargage des métaux lourds présents en traces dans les matériaux cimentaires, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2000.
- [4] Bertron A, Duchesne J, Escadeillas G. Accelerated tests of hardened cement pastes alteration by organic acids: Analysis of the pH effect. *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, N°1, 2005, pp. 155-166.
- [5] Bertron A, Duchesne J, Escadeillas G, Degradation of cement pastes by organic acids, *Materials and Structures*, 2007, 40, 3, 341-354.
- [6] Bertron A, Duchesne J, Attack of cementitious materials by organic acids in agricultural and agrofood effluents – A review, in *Proceedings of RILEM TC 211-PAE Workshop*, Ghent U., Belgium, Sept. 2007, (Ed. N. De Belie, 2008), 11-24.
- [7] Bertron A, Larreur-Cayol S, Le TMT, Escadeillas G, Degradation of cementitious materials by some organic acids found in agroindustrial effluents, in *Proceedings of RILEM TC 211-PAE Final Conference, Concrete in Aggressive Aqueous Environments*, 2009, Toulouse, France (Ed. Alexander MG, Bertron A), 96-107.
- [8] Données LMDC non encore publiées.
- [9] Weast RC, Astel MJ, Beyer WH. *CRC handbook of chemistry and Physics*. 67th edition, 1986-1987. CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1986.
- [10] Lide DR. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 72nd edition, 1991-1992.

Annexe 6. Evolution de la conductivité de l'eau d'une station de traitement d'eau potable entre août 2009 et avril 2017, à différents endroits (entrée de la retenue, sortie de la retenue, arrivée à la station de traitement) en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

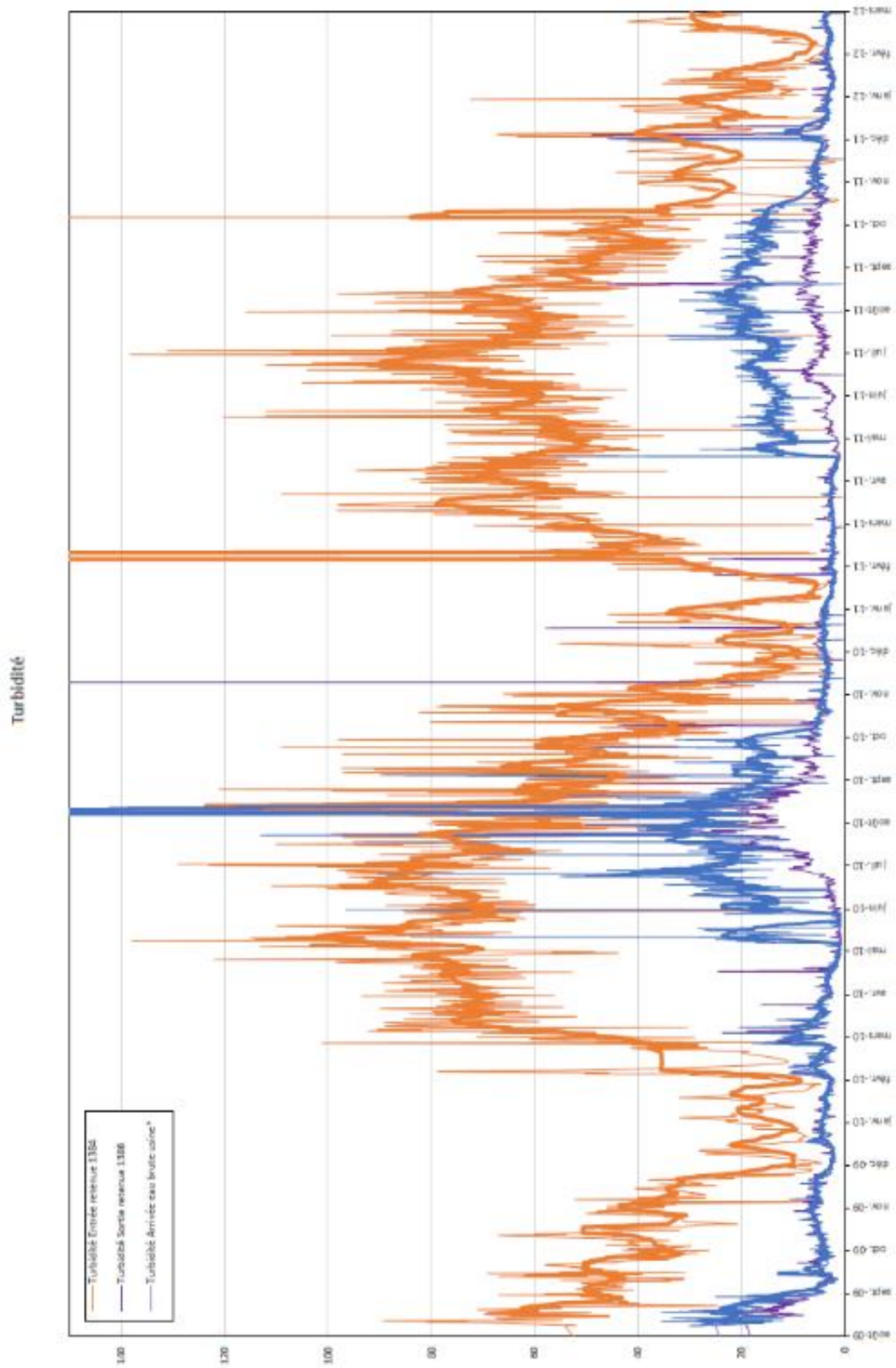




Annexe 7. Evolution du pH de l'eau d'une station de traitement d'eau potable entre août 2009 et avril 2017, à différents endroits (entrée de la retenue, sortie de la retenue, arrivée à la station de traitement).



Annexe 8. Evolution de la turbidité de l'eau d'une station de traitement d'eau potable entre août 2009 et mars 2012, à différents endroits (entrée de la retenue, sortie de la retenue, arrivée à la station de traitement).



---

Approche expérimentale et modélisation de la lixiviation des ouvrages de traitement d'eau potable en béton exposés à des eaux agressives

**Mots clés :** lixiviation, ciment, approche performantielle, eau minéralisée, indice de Langelier, durabilité

**Résumé :** Lors du processus de potabilisation, l'eau subit différents traitements faisant évoluer sa composition chimique, et il n'est pas rare d'observer des dégradations prématurées de réservoirs, construits en béton. La lixiviation consiste principalement en la dissolution d'une partie des hydrates du matériau cimentaire, lorsqu'il est en contact avec une eau agressive. La formation de carbonate de calcium en surface, qui est la différence majeure entre la physico-chimie de la lixiviation par une eau déminéralisée et par une eau minéralisée, mène à des conséquences ambiguës. Des essais de lixiviation par une solution minéralisée ont donc été conduits. Face aux difficultés d'analyse des résultats expérimentaux, des outils d'analyse,

numérique d'une part et fondé sur de la modélisation analytique d'autre part, ont été développés. Plusieurs indices suggèrent que la formation de carbonate de calcium au bord des échantillons joue d'abord un rôle de pompe à ions calcium, avant de permettre un ralentissement des échanges entre l'environnement et la solution porale. Il a été possible de montrer que tous paramètres égaux par ailleurs, la concentration en calcium a une influence sur la lixiviation du mortier. Ce paramètre est pourtant absent des normes de béton, et notamment de la norme NF EN 206/CN. L'indice d'agressivité, dit de Langelier apparait donc complémentaire.

---

**Title:** Numerical approach and modelling of leaching of concrete parts of drinking water treatment plants exposed to aggressive waters

**Keywords:** leaching, cement, performantial approach, mineralized water, Langelier index, durability

**Abstract:** During the potabilization process, several treatments are applied to the water making its chemical composition evolve, and it is not uncommon to observe premature deteriorations on concrete-made water tanks. Leaching mainly consists in the dissolution of one part of the cementitious materials hydrates, when it is in contact with an aggressive water. Calcium carbonate formation on the edge, which is the main difference between physicochemical of leaching by unmineralized water and mineralized water, leads to ambiguous consequences. Leaching tests using a mineralized solution have been conducted. To tackle experimental results analysis difficulties,

analysis tools, a numerical one in one hand and an analytical model-based one in the other hand, were developed. Several clues are suggesting that calcium carbonate formation on the edge of the samples can first act as a calcium ions pump, before it slows exchanges between the environment and the pore solution. It was also shown that, all other factors been equal, calcium concentration has an influence on mortar leaching. Still this parameter is not in the durability concrete standards, like the NF EN 206/CN standard. Then, the aggressiveness index, called Langelier, appears to be complementary.