

## Etude expérimentale et modélisation des attaques de sulfate dans les matériaux cimentaires

Emmanuel Rozière, Frédéric Grondin, Ahmed Loukili & Evangeline Wenger

*Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), UMR-CNRS 6183*

*Ecole Centrale de Nantes*

*1 rue de la Noé, BP 92101, 44321 Nantes cedex 3*

*Emmanuel.roziere@ec-nantes.fr*

### Résumé :

*Dans ce travail, on se propose d'étudier la durabilité des matériaux du génie civil dans leur environnement, et plus principalement aux problèmes liés à la dégradation des matériaux cimentaires soumis à des attaques de sulfate. Ce problème est sujet à de nombreuses interrogations sur l'origine de la dégradation des bétons dans de telles conditions. Nous nous intéressons à la formation d'ettringite lors de la réaction chimique entre une solution concentrée de sulfate de sodium et les constituants du mortier, développant une pression sur la surface des pores de la pâte de ciment. Lorsque cette pression dépasse la résistance en traction du matériau, on observe l'apparition de fissures dans la microstructure. On note alors que le comportement du matériau cimentaire est fortement lié à la compréhension fine de l'évolution des propriétés de la microstructure. Sur la base d'essais expérimentaux, une étude numérique est réalisée pour modéliser les attaques de sulfates dans des mortiers testés en laboratoire.*

### Abstract :

*In this work, we suggest to study the durability of the civil engineering materials in their environment and for instance to the problems involved in the degradation of cement-based materials subjected to sulphate attacks. This problem is prone to many interrogations on the origin of the degradation of concrete under such conditions. We are interested in the ettringite formation during the chemical reaction between aggressive agents and the components of the mortar, developing a pressure on the surface of the pores of the cement paste. When this pressure is higher than the material tensile strength, one observes the development of micro-cracks in the microstructure. It is noted whereas the behaviour of cement-based materials is strongly related to the fine comprehension of the evolution of the microstructure properties. Based on experimental tests, a numerical study is carried out to model the sulphate attacks in mortars tested in laboratory.*

### Mots-clefs :

**Attaques sulfatiques, modélisation, mortier**

### 1 Introduction

Les attaques sulfatiques externes recouvrent l'ensemble des phénomènes de dégradation du béton dans lesquels l'agent agressif est l'ion sulfate,  $\text{SO}_4^{2-}$  et provient du milieu environnant (eau de mer, sol riche en gypse, eaux souterraines par exemple). Selon le cation associé (sodium, calcium, sulfate) et les conditions d'exposition (pH, température, concentrations), le processus de dégradation peut varier. Cependant, il semble que l'une des différentes phases du ciment, l'aluminate tricalcique ( $\text{C}_3\text{A}$ ), joue un rôle prépondérant en tant que réactif dans la formation de produits expansifs, tels que le gypse et l'ettringite. En effet ces deux produits ont été mis en évidence dans de nombreux cas de dégradations (Neville, 2004) et observés par des

analyses de la microstructure de matériaux cimentaires dégradés (Irassar, 2003, Planel, 2006). Des essais de vieillissement accélérés existants, ou en cours de développement, permettent en effet d'évaluer les performances de liants pour bétons (ciments Portland, ciments composés, additions minérales) soumis à des attaques sulfatiques. Cependant, même pour des concentrations élevées en sulfates, de tels essais restent relativement longs : les normes associées donnent des critères à 6 mois ou 1 an (norme française NF P 18-837, norme américaine ASTM C 1012). L'approche de la norme sur la composition des bétons reste donc prescriptive, avec des limitations sur le choix des ciments – principalement leur teneur en  $C_3A$  – qui ne permettent pas de profiter des progrès technologiques en matière de composition des bétons. Dans ce contexte il serait donc intéressant de disposer de modèles fiables permettant de décrire correctement le processus de dégradation par les sulfates, afin de réduire la durée des essais et les contraintes liées, dans le but de passer à terme d'une obligation de moyens à une approche performantielle sur la durabilité des bétons (Rozière *et al.*, 2007).

Dans cette étude, ont été menés en parallèle une campagne expérimentale basée sur un essai de vieillissement accéléré, et un travail de modélisation du comportement. Les mortiers étudiés sont confectionnés à partir de deux ciments à teneurs différentes en  $C_3A$ , et deux valeurs du rapport Eau/Ciment (E/C) afin d'estimer la vulnérabilité du liant vis-à-vis de la compacité. Le travail de modélisation s'appuie sur le modèle de Tixier *et al.* (2003) qui tient compte de la diffusion des sulfates dans le matériau pour calculer la déformation et l'endommagement induits. La teneur en  $C_3A$  résiduel avant l'essai est déterminée par un calcul des volumes partiels des phases de la pâte de ciment au cours de son hydratation.

## 2 Etude expérimentale

Trois compositions de mortiers (Tab. 1) ont été soumises à l'essai de dégradation en eau à haute teneur en sulfates (0,312 mol/L). Le volume de pâte (eau et ciment) des 3 mortiers est gardée constant (pour faciliter la comparaison). Deux mortiers ont un rapport E/C = 0,5 identique et les deux ciments utilisés sont de type Portland : CEM I 52.5 R à teneur élevée en  $C_3A$  – 10,6 %, sachant qu'elle varie entre 2 et 11 % pour les ciments courants – et CEM I 52.5 PM ES, garanti résistant aux sulfates (ES), avec une teneur de 2,1 % en  $C_3A$ . Le troisième mortier est formulé à partir du ciment à teneur élevée en  $C_3A$  avec un rapport E/C = 0,65 plus élevé pour observer l'effet d'une compacité plus faible.

( $kg/m^3$ )	M2	M3	M9
Sable normalisé 0/2 mm	1494	1490	1490
Ciment :			
CEM I 52.5 R		497	420
CEM I 52.5 PM ES	498		
Eau	249	248	273
Rapport Eau/Ciment	0,50	0,50	0,65
Teneur en $C_3A$ du ciment (%)	2,1	10,6	10,6

Tab. 1 – Composition des mortiers.

Pour chaque composition de mortier, six éprouvettes de dimensions  $2x2x16\text{ cm}^3$  sont fabriquées lors de la même gâchée et démoulées après 24 heures. Elles sont ensuite conservées dans l'eau pendant 14 jours, puis séchées à  $40^\circ\text{C}$  pendant 14 jours. Après retour à la température d'essai ( $20^\circ\text{C}$ ), trois éprouvettes sont saturées en solution de sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), et trois éprouvettes sont saturées en eau du robinet, pour servir d'éprouvettes témoins. Le premier lot d'éprouvettes est alors immergé dans une solution à 30 g/L (0,312 mol/L) de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,

renouvelée tous les 30 jours. Le deuxième lot est immergé dans l'eau du robinet. La déformation des éprouvettes est déterminée à partir de mesures de longueur au déformètre.

### 3 Modélisation des attaques de sulfate

#### 3.1 Le modèle Sulfate2 de Tixier *et al.* (2003)

Nous avons retenu dans ce travail le modèle numérique Sulfate2, développé par Tixier *et al.* (2003), qui tient compte de la diffusion de la solution sulfatique dans le réseau capillaire du matériau cimentaire et de l'endommagement dû à la formation d'ettringite. Les équations de diffusivité sont retenues pour déterminer le front de propagation des ions  $SO_4^{2-}$  dans la porosité capillaire du matériau :

$$\frac{\partial U}{\partial T} = D \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} - kU \quad (1)$$

Où  $U$  représente la concentration en sulfate,  $D$  la constante de diffusion et  $k$  la vitesse de solubilité du sulfate.

La déformation volumique est calculée à partir de la détermination des variations volumiques des phases présentes dans la pâte de ciment :

$$\varepsilon_V^0 = C_{ar} \sum_P \left( \frac{\Delta V}{V} \right)_P \quad (2)$$

Où  $C_{ar}$  désigne la concentration de l'aluminate qui a réagi,  $P$  le produit. En considérant que l'ettringite se forme dans les pores capillaires, on suppose que la variation de volume de l'ettringite ne modifie pas la porosité tant que son volume est inférieur à celle-ci. La porosité capillaire est donnée par le modèle de Powers tel que :

$$\phi = \max \left( V_c \frac{e/c - 0.39\alpha}{e/c + 0.32}, 0 \right) \quad (3)$$

La déformation volumique totale s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\varepsilon_V^t = \varepsilon_V^0 - f\phi \quad (4)$$

Où  $f$  est la porosité capillaire remplie par l'ettringite.

Dans ce modèle l'endommagement est pris en compte dans la détermination de la diffusivité du matériau cimentaire. On suppose deux zones dans le matériau : une zone endommagée ( $D(w)$ ) et une zone saine ( $D_2$ ). Tixier *et al.* (2003) ont supposé une régression linéaire de la variable d'endommagement sous la forme :

$$D(w) = w(D_1 - D_2) + D_2 \quad (5)$$

Où  $D_1$  est la diffusivité maximale et est choisie égale à 10 fois la valeur de  $D_2$ .

Les deux paramètres les plus importants du modèle Sulfate2 sont  $f$ , la porosité capillaire remplie par l'ettringite, et la teneur en  $C_3A$  dans le ciment au moment de l'attaque sulfatique.

#### 3.2 Calcul du volume de $C_3A$ résiduel après hydratation du ciment

Les nombreuses expériences réalisées sur les attaques aux sulfates dans les bétons ont permis de noter le rôle dominant du  $C_3A$  sur leur dégradation (Sahmaran *et al.*, 2007). En effet, le  $C_3A$  réagit avec le gypse ( $C\bar{S}H_2$ ) et l'eau pour former de l'ettringite ( $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ ) selon la relation suivante :



Pour pouvoir déterminer la quantité d'ettringite formée durant cette phase, il est important de savoir quelles sont les quantités de  $C_3A$  et de  $C\bar{S}H_2$  présentes dans la pâte de ciment.

Dans un premier temps, on calcule le volume résiduel ( $V_X$ ) de  $C_3A$  après hydratation de la pâte de ciment, avant l'infiltration des sulfates (Bernard et al., 2003) tel que :

$$V_X(t) = V_{C_0} f_X (1 - \xi_X(t)) \quad (7)$$

où  $V_{C_0}$  est le volume initial de ciment et  $f_X$  la fraction volumique initial du clinker. Dans les premières heures de l'hydratation, le  $C_3A$  réagit avec le gypse, présent initialement dans le ciment, selon la relation (6). On note alors la formation d'ettringite primaire autour des clinkers de  $C_3A$  jusqu'à épuisement du gypse. Cette ettringite est très compacte et isole ainsi le  $C_3A$  des autres composants du ciment et de l'eau. L'hydratation du  $C_3A$  est alors stoppée. Dans le même temps, du  $C_3(A,F)H_6$  se forme jusqu'à l'arrêt de l'hydratation du  $C_3A$  (9). Puis à partir de 24h, l'ettringite se transforme en monosulfate ( $C_4A\bar{S}H_{12}$ ) tout en isolant les particules résiduelles de  $C_3A$  (5).



Lors de l'attaque sulfatique, le gypse initial a déjà été consommé. Mais, les ions  $SO_4^{2-}$  (S) contenus dans la solution sulfatique réagissent avec la portlandite (CH) et forment du gypse selon la relation suivante :



La nouvelle formation d'ettringite va ensuite générer des pressions importantes dans la porosité du béton. On parle alors de « pression de cristallisation d'ettringite ». L'approche micromécanique développée ici est basée sur un calcul du volume des phases du ciment après hydratation, et notamment la teneur en  $C_3A$ . Ces calculs nous permettent d'alimenter le modèle Sulfate2 en ce qui concerne cette teneur.

#### 4 Résultats et discussion

Nous présentons les résultats obtenus pour le calcul de la déformation équivalente des mortiers en comparaison avec les mesures expérimentales réalisées sur les mortiers présentés plus haut (Fig. 1). Le calcul du module d'élasticité du matériau endommagé est aussi présenté (Fig. 2).

Les évolutions des déformations axiales calculées par le modèle Sulfate2 sont en bonne corrélation avec les mesures expérimentales. Il est tout de même important de noter que ces résultats nécessitent un calage de la fraction de la porosité capillaire remplie par l'ettringite (4). Ce paramètre joue un rôle important dans le calcul des déformations (Tixier *et al.*, 2003b). Les calculs du module d'Young au cours du temps n'ont pu être comparés à des mesures expérimentales. On observe sur la figure 2 la perte de rigidité du matériau. Seulement, des études expérimentales ont permis d'observer que l'apport d'eau supplémentaire, lors de l'infiltration des sulfates, entraîne l'hydratation de certaines phases de la pâte de ciment qui n'avaient pas encore hydratées et donc permet une cicatrisation du matériau endommagé (Granger *et al.*, 2007). Ce qui a pour effet une reprise de rigidité du matériau.

Des développements sont actuellement en cours afin de coupler le modèle Sulfate2 avec une approche micromécanique pour le calcul de la rigidité équivalente d'un matériau cimentaire au cours de l'hydratation (Bouasker *et al.*, 2007). Cette approche nous permettra de prendre en compte la reprise de rigidité citée plus haut.

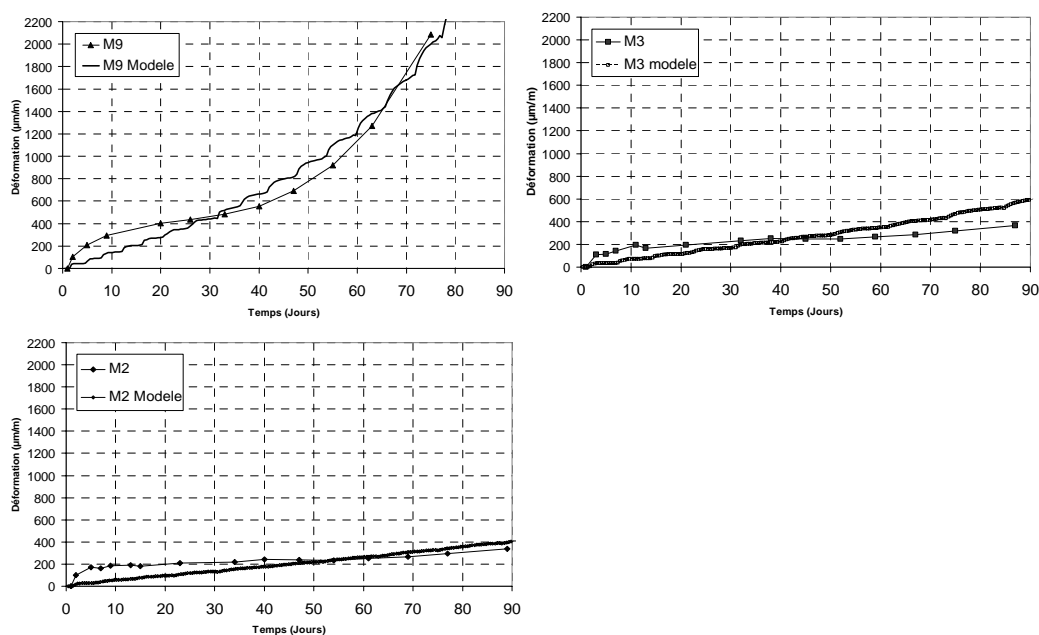


Fig. 1 – Comparaison entre le modèle et les essais pour les évolutions des déformations axiales des mortiers M2, M3 et M9.

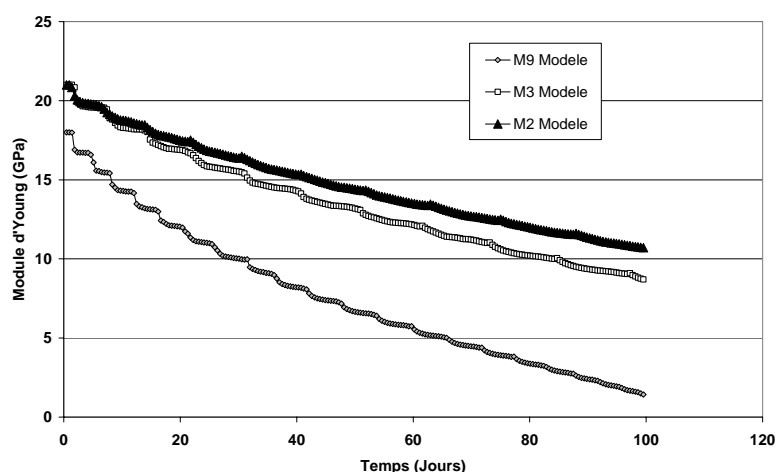


Fig. 2 – Evolution du module d'Young calculé pour les trois mortiers endommagés.

## 5 Conclusions

L'étude de la durabilité des matériaux cimentaires soumis à des attaques sulfatiques est très longue (de 6 mois à 1 an). La détermination de l'évolution des déformations et du module de rigidité sous ces conditions est coûteuse en temps car elle nécessite des mesures régulières sur les échantillons de béton (ou de mortier). Il apparaît donc nécessaire de développer un outil numérique permettant de calculer les propriétés des bétons sous attaques sulfatiques afin d'avoir une première estimation des résultats recherchés.

Dans ce travail, nous avons présenté une première approche du calcul de ces propriétés. Les résultats obtenus avec le modèle Sulfate2 (Tixier et Mobasher, 2003) sont assez satisfaisants mais ce modèle nécessite la détermination de la fraction de la porosité capillaire dans laquelle la solution sulfatique peut circuler. Le modèle ne prend pas en compte non plus la

reprise de rigidité du matériau qui peut se réhydrater avec l'apport d'eau de la solution. Toutefois, il permet d'évaluer les déformations axiales du matériau loin dans le temps. Ce qui est relativement difficile expérimentalement.

Dans l'objectif de prendre en compte la reprise de rigidité et de calculer la fraction capillaire accessible aux sulfates, un modèle est actuellement en cours de validation. Ce modèle, basé sur les techniques d'homogénéisation, permet de calculer le module de rigidité en fonction de l'hydratation du ciment.

## Références

- Bernard, O., Ulm, F.J. & Lemarchand, E. 2003 A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* **33**, 9, 1293-1309.
- Bouasker, M., Grondin, F., Mounanga, P. & Khelidj, A. 2007 Analyse multi-échelles du retrait endogène des matrices cimentaires au jeune âge. Congrès Français de Mécanique, 27-31 Août, Grenoble, France.
- Granger, S., Loukili, A., Pijaudier-Cabot, G. & Chanvillard, G. 2007 Experimental characterization of the self-healing of cracks in ultra high performance cementitious material: Mechanical tests and acoustic emission analysis. *Cement and Concrete Research*. In press.
- Irassar, E.F., Bonavetti, V.L. & Gonzalez, M. 2003 Microstructural study of sulphate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature. *Cement and Concrete Research*. **33**, 31-41.
- Neville, A. 2004 The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research*. **34**, 1275-1296.
- Planel, D., Sercombe, J. Le Bescop, P., Adenot, F. & Torrenti, J.-M. 2006 Long term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack: Kinetics and size effect. *Cement and Concrete Research*. **36**, 137-143.
- Rozière, E., Loukili, A., Pijaudier-Cabot, G. & Cussigh, F. 2007 The equivalent performance concept applied to carbonation of concrete, CONSEC'07, 4-6 juin, Tours, France.
- Sahmaran, M., Kasap, O., Duru, K. & Yaman, I.O. 2007 Effects of mix composition and water-cement ratio on the sulfate resistance of blended cements. *Cement and Concrete composites*. **29**, 159-167.
- Snyder, K.A. & Clifton, J.R. 1995 4sight manual: a computer program for modelling degradation of underground low level waste concrete vaults. NISTIR 5612, NIST.
- Tixier, R. & Mobasher, B. 2003a Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack. I: Formulation. *Journal of materials in civil engineering*. **15**, 4, 305-313.
- Tixier, R. & Mobasher, B. 2003b Modeling of damage in cement-based materials subjected to external sulfate attack. II: Comparison with experiments. *Journal of materials in civil engineering*. **15**, 4, 314-322.