

Lixiviation des ouvrages hydrauliques en béton par de l'eau minéralisée : stratégie performantielle

POUYANNE-GAUTHIER Aliénor^{1,2}

¹ Ecole Centrale de Nantes, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), UMR-CNRS 6183, 1 rue de la Noë, BP 92101, F-44321 Nantes, France.

² Edycem, Rue du Fléchet, 85600 Boufféré, France

RESUME Les environnements chimiquement agressifs, y compris certaines eaux minéralisées, peuvent conduire à une dégradation rapide des structures. Le béton est un milieu réactionnel complexe en constante évolution. La connaissance approfondie des mécanismes physico-chimiques mis en jeu par l'environnement agressif est indispensable au bon dimensionnement des structures. Comment rendre compte de phénomènes chimiques microscopiques à l'aide de paramètres accessibles par des essais de laboratoire ? A l'aide d'une simulation numérique, ce travail développe une stratégie performantielle de découplage des phénomènes microscopiques. Cette dernière est appliquée à l'étude de la lixiviation par deux eaux minérales et s'attache à montrer qu'une conception d'ouvrage adaptée à son environnement doit reposer sur une étude complète des caractéristiques de l'eau agressive.

Mots-clefs lixiviation, mortier, durabilité, méthode performantielle, eau minérale

I. INTRODUCTION

Pour permettre une classification rapide des actions environnementales par les classes d'exposition définies dans la norme NF EN 206-1 (AFNOR 2012), de nombreuses simplifications ont été faites et il n'est pas rare d'observer des dégradations prématurées de structures dimensionnées avec ces prescriptions, notamment au contact d'eaux minéralisées. Ces dégradations sont problématiques car elles affectent des ouvrages de production d'eau potable. Le béton est un milieu réactionnel complexe en constante évolution. En particulier, la durabilité des matériaux cimentaires au contact d'eaux minéralisées met en jeu des phénomènes chimiques microscopiques encore partiellement connus, à l'origine de désordres mécaniques (Carde and François, 1997) (Le Bellégo et al., 2000), et souvent assimilés à ceux résultant de la lixiviation par une eau déminéralisée ou une attaque acide. Une approche performantielle est alors envisagée, souvent mise en œuvre sous forme d'un essai de dégradation permettant de comparer un matériau de référence bien connu et le matériau à qualifier. Cette approche pose la question de la représentativité de l'essais et des indicateurs performantiels. Ils doivent permettre d'obtenir un classement des différents matériaux testés et être représentatifs des mécanismes réels de dégradation. De ce fait la connaissance approfondie des mécanismes chimiques mis en jeu par l'environnement agressif est indispensable. Comment rendre compte de phénomènes chimiques

microscopiques à l'aide de paramètres facilement accessibles ? Cette étude s'attache à développer une méthode de découplage des phénomènes, permettant, à partir de paramètres simples, principalement macroscopiques, de suivre une dégradation mettant en jeu des mécanismes chimiques microscopiques. Dans un premier temps, un travail de simulation numérique est proposé, permettant de suivre l'évolution de paramètres non mesurables en laboratoire. Ensuite, une stratégie de découplage des phénomènes microscopiques est développée, s'appuyant sur un essai performantiel de lixiviation d'un mortier de ciment Portland par de l'eau minéralisée, et sur l'étude numérique. Enfin, l'approche développée est appliquée à l'étude de la lixiviation par deux eaux minérales. Elle s'attache à montrer qu'une conception d'ouvrage adaptée à son environnement doit reposer sur une étude complète des caractéristiques de l'eau agressive.

II. PROGRAMME EXPERIMENTAL

L'essai étudié (Figure. 1) a pour objectif de soumettre des échantillons de mortier à de la lixiviation par de l'eau minéralisée. Deux eaux minéralisées (EM1 et EM2), dont les compositions chimiques sont données dans le Tableau 1, sont testées en parallèle. Elles sont renouvelées chaque semaine. Dans chaque eau, trois éprouvettes de mortier sont immergées, avec des régulations en pH (7,0) et en température (20°C). Leurs évolutions sont comparées à des éprouvettes témoins, conservées dans une eau saturée en chaux, de manière à être capable de différencier les évolutions dues aux mécanismes chimiques de l'hydratation de celles liées à la lixiviation. Les éprouvettes de mortier sont cylindriques, de diamètre 2 cm et de hauteur 17 cm, de rapport eau sur ciment égal à 0,6. Elles sont réalisées avec un ciment Portland sans C₃A (produisant une grande proportion de portlandite, favorable à l'accélération de la dégradation) et un sable siliceux (0/2). Démoulées à trois jours, les éprouvettes sont ensuite conservées dans une eau saturée en chaux, à une température de 20°C, jusqu'à l'essai de lixiviation.

Le suivi de la dégradation comprend plusieurs méthodes de caractérisation. Chaque semaine, des pesées dans l'air et dans l'eau permettent d'obtenir les variations de masse et de volume. Après chaque renouvellement, une analyse de la dureté de l'eau permet d'approcher la quantité de calcium relarguée lors de l'attaque chimique.

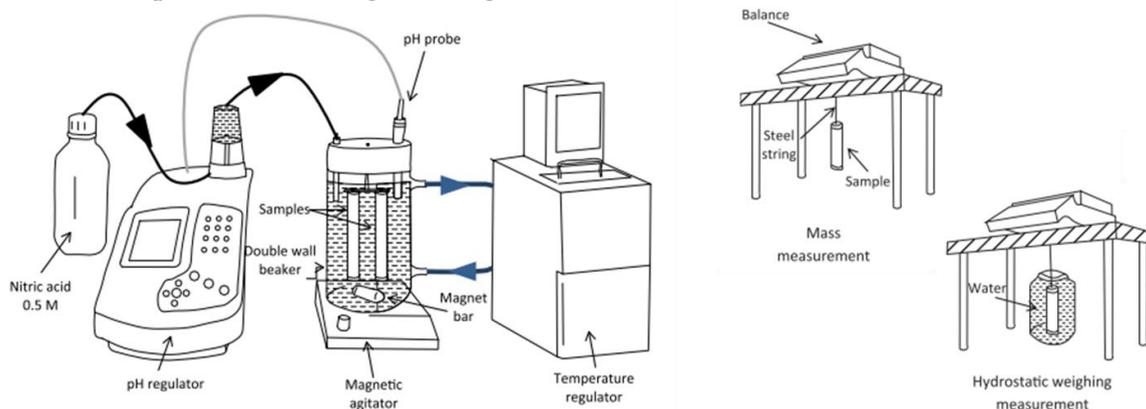


FIGURE 1. Montage expérimental pour la lixiviation des mortiers (à gauche) et les mesures macroscopiques (à droite) (d'après Massaad et al., 2016)

III. MODELE THERMODYNAMIQUE

Les simulations numériques ont été réalisées à l'aide d'un modèle de transport réactif appelé ToughReact, utilisant le module EOS9, conçu pour la simulation d'une unique phase aqueuse (Xu et al., 2012). Il s'agit d'un code géochimique utilisant la méthode des différences finies intégrales. L'équilibre thermodynamique est pris en compte via l'indice de saturation, les flux et transports sont modélisés via le principe de conservation de la masse et de l'énergie (1), où M_j représente la masse cumulée de l'espèce aqueuse j (kg) et F_j le flux massique de l'espèce chimique j (kg.m⁻².s⁻¹) (Tran et al., 2018). Les échantillons sont considérés totalement saturés donc le principal phénomène de transport est la diffusion des espèces chimiques. Ce modèle considère la solubilité des espèces chimiques par les constantes thermodynamiques associées mais ne prend pas en compte les cinétiques de dissolution et de précipitation. L'évolution de la porosité est prise en considération pendant la simulation.

$$\frac{\partial M_j}{\partial t} = -\nabla F_j \quad (1)$$

TABLEAU 1. Composition des eaux minéralisées testées expérimentalement, de la solution porale simulée et de l'eau minérale lixivante simulée (EM3)

Espèces chimiques primaires	Concentration molaire (mmol.l ⁻¹)			
	EM1	EM2	Solution porale simulée	EM3
Ca ²⁺	5,985	0,300	1.548	0,300
HCO ₃ ⁻	6,098	1,210	1,000×10 ⁻¹⁷	1,210
K ⁺	0,000	0,150	182.500	0,150
Mg ²⁺	1,728	0,330	3,34×10 ⁻⁶	0,330
Na ⁺	0,226	0,520	118,4	0,520
SO ₄ ²⁻	4,162	0,090	4,447	0,090
Cl ⁻	0,000	0,420	1,000×10 ⁻¹⁷	0,420
Al ³⁺	-	-	0,659	1,000×10 ⁻²⁰
pH	7,4	7,2	10,0	7,1

TABLEAU 2. Composition minéralogique de la pâte de ciment du mortier simulé

Minéraux	Proportion volumique
Calcite	0.0
Monosulfoaluminates	0.02664
Portlandite	0.06462
C-S-H 1.6	0.117

Une composition chimique réaliste de la solution porale et de la composition minéralogique ont été choisies (Tableau 1 et 2), en considérant un rapport eau sur ciment égal à 0,6. Seuls les principaux minéraux qui évoluent lors de la lixiviation par de l'eau minérale sont modélisés, c'est-à-dire la portlandite, la calcite, les monosulfoaluminates et les C-S-H. Cependant, l'évolution des C-S-H ne peut pas être quantifiée correctement à l'aide de ce modèle. En effet, la base de données thermodynamiques utilisée n'inclut pas des C-S-H qui auraient une proportion de calcium diminuée progressivement et ainsi la dissolution des C-S-H n'est pas reproduite de manière réaliste (Hilloulin, 2015). La tortuosité a été déterminée à l'aide de (2), où ϕ est la porosité (0,1), D_e le coefficient de diffusion effectif (1.84E-12m².s⁻¹) et $D_{j,w}$ le coefficient de diffusion dans l'eau (1E-9m².s⁻¹). Le pas de temps maximal a été fixé à l'aide de la condition de Neumann ($2D_p\Delta t/\Delta x^2 \ll 1$), où D_p est le coefficient de diffusion, Δx est la taille des cellules et Δt est le pas de temps.

$$D_e = \tau \times \phi \times D_{j,w} \quad (2)$$

L'échantillon de mortier modélisé mesure 2 mm de profondeur. La surface au contact de l'eau minéralisée mesure 1 mm de haut et 5 mm de largeur. L'échantillon est maillé en une dimension via 200 cellules de même taille. 5 autres cellules représentent l'eau minéralisée, dont le facteur

volumique s'étend de 10^5 à 10^8 , de manière à simuler un volume d'eau minéralisée renouvelé. La composition chimique de l'eau minéralisée simulée (EM3) est donnée dans le Tableau 1.

IV. RESULTATS ET INTERPRETATION

1- Résultats expérimentaux

Le suivi de l'évolution de la masse (Figure. 2) des éprouvettes immergées dans les différentes eaux permet de suivre l'évolution macroscopique globale de ces dernières. Elles sont le résultat de différentes évolutions chimiques élémentaires microscopiques, telles que la dissolution de minéraux, la précipitation de minéraux, les mouvements d'eau libre ou encore le décrochement de matières solides telles que les granulats. Ainsi, deux mêmes évolutions de masse peuvent être le fruit de mécanismes de dégradation différents. Les eaux minérales testées au travers de cette étude expérimentale conduisent à une évolution de masse semblable, avec une perte de masse d'environ 1,80% après 150 jours de dégradation.

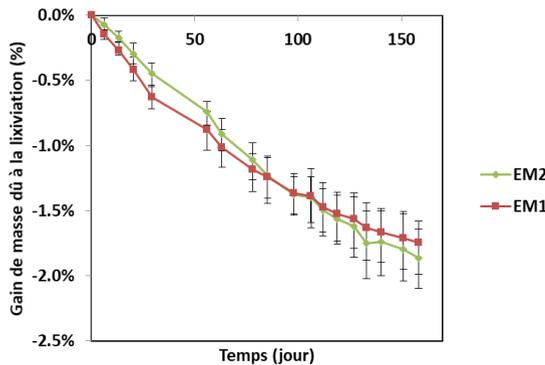


FIGURE 2. Gain de masse dû à la lixiviation

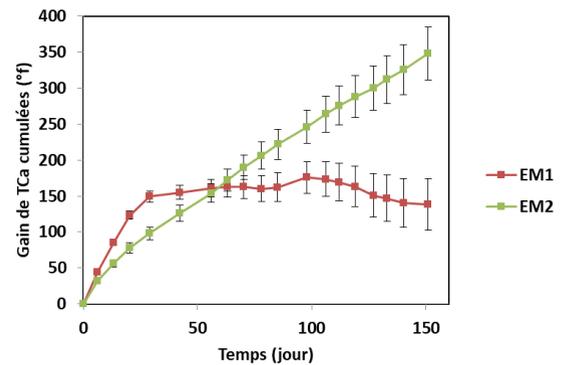


FIGURE 3. Gain de TCa cumulée au cours du temps

Un autre indicateur, le gain de dureté calcique cumulé au cours du temps (Figure. 3), permet de suivre la dégradation de manière plus fine. La dureté calcique traduit la quantité d'ions calcium en solution. Les réactions chimiques ayant lieu lors de la lixiviation par de l'eau minérale mettent en jeu des ions calcium, tels que la dissolution de la portlandite et de monosulfoaluminates, ainsi que la précipitation de calcite (Kamali et al., 2008) (Matschei et al., 2007). Là encore, cet indicateur global est la somme relative de différents phénomènes chimiques : la précipitation de minéraux tels que la calcite, consommatrice d'ions calcium, et la dissolution de minéraux tels que la portlandite et les monosulfoaluminates, qui relarguent des ions calcium a contrario. Dans notre cas de figure, cet indicateur microscopique met en relief des comportements différents entre les deux eaux minérales. Tandis que EM1 ne voit pas une évolution univoque de la quantité en ions calcium, EM2 a une augmentation de concentration en ions calcium nette et quasi linéaire dans les 150 premiers jours d'immersion d'éprouvettes de mortier.

2- Résultats numériques

Une simulation numérique de mise en contact d'un mortier avec une eau minérale EM3 a été réalisée à l'aide d'un logiciel de géochimie. L'évolution des proportions volumiques des minéraux selon la profondeur de l'échantillon après six mois est disponible en Figure. 4. L'évolution de la porosité peut être décrite suivant trois zones distinctes : une zone saine dans laquelle la porosité est la même qu'initialement définie dans le modèle (10%), une zone intermédiaire où la porosité

est accrue (environ 16%) et une zone de surface plus dense (jusqu'à 8% de porosité). Cette évolution peut être directement mise en rapport avec les évolutions des minéraux. La zone intermédiaire est majoritairement marquée par une disparition totale de la portlandite et une diminution progressive des monosulfoaluminates tandis que la précipitation de calcite n'a pas lieu en proportion significative. La densification de la zone en surface s'explique ici par la formation de calcite, remplaçant la portlandite et les monosulfoaluminates, totalement dissous. (Kamali et al., 2008) avait décrit, à l'aide d'un Microscope à Balayage Electronique, la même évolution de porosité lors d'une expérience de lixiviation d'une pâte de ciment Portland par de l'eau minéralisée, en expliquant également la densification en surface par la précipitation de calcite. Dans cette simulation numérique, on note que la formation de calcite ne vient pas fermer la porosité et créer une barrière imperméable après six mois de lixiviation.

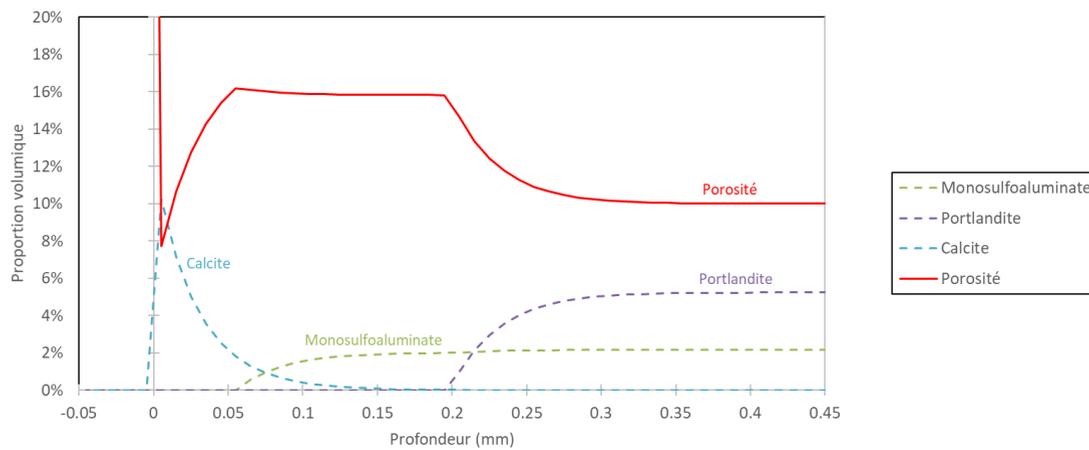


FIGURE 4. Variation des proportions volumiques des minéraux selon la profondeur dans l'échantillon de mortier, déterminées à partir du modèle géochimique après six mois de lixiviation dans l'eau EM3

3- Stratégie de découplage des phénomènes

Une stratégie de découplage est développée, adaptée d'une étude de l'attaque sulfatique externe (Massaad et al., 2016). L'attaque chimique est le résultat de plusieurs phénomènes élémentaires : la dissolution de minéraux, le décollement de particules solides ainsi que la précipitation d'autres minéraux (Figure. 5).

Deux types de particules solides se détachant de la matrice cimentaire sont considérés : les granulats et les minéraux non dissous. Ces derniers se dissolvent ensuite dans le bécher, dans le cadre de l'essai performantiel, et seront alors pris en compte via la mesure de la dureté calcique. Ainsi, dans la suite, les amas de minéraux décrochés sont comptés avec les minéraux dissous. D'après la Figure 4 obtenue par simulation numérique, on fait l'hypothèse que la porosité initiale est ouverte et reste ouverte au cours de l'attaque.

Les minéraux dissous ainsi que les granulats décollés sont considérés comme étant remplacés par de l'eau libre. La précipitation remplace les volumes occupés par l'eau libre (porosité initiale et porosité nouvelle due à la dissolution des minéraux). Les variations de masse dans l'eau et dans l'air s'écrivent comme ci-après (4 et 5), avec ΔV_{diss} la variation de volume due à la dissolution des minéraux, ΔV_{gra} la variation de volume due au décollement des granulats, ΔV_{prec} la variation de volume due à la précipitation des minéraux, q_{eau} la masse volumique de l'eau, q_{diss} la masse volumique des minéraux dissous et q_{prec} la masse volumique des minéraux précipités.

$$\Delta M = \Delta V_{diss} \times \rho_{diss} + \Delta V_{gran} \times \rho_{gran} + \Delta V_{prec} \times \rho_{prec} \quad (4)$$

$$\Delta P = \Delta V_{diss} \times (\rho_{diss} - \rho_{eau}) + \Delta V_{gran} \times (\rho_{gran} - \rho_{eau}) + \Delta V_{prec} \times (\rho_{prec} - \rho_{eau}) \quad (5)$$

Dans le cas de la lixiviation par de l'eau minérale, les minéraux dissous sont principalement la portlandite et les monosulfoaluminates et les minéraux précipités sont de la calcite et de l'ettringite (Planel et al., 2006) (Kamali et al., 2008). Ainsi, la masse volumique des minéraux dissous (respectivement précipités) peut s'écrire comme une combinaison linéaire de celle de la portlandite et celle des monosulfoaluminates (respectivement la calcite et l'ettringite). Le détachement des granulats de la matrice cimentaire a probablement lieu lorsque les minéraux au contact ont été dissous. Ainsi, on fait l'hypothèse que le volume de granulats décollés est proportionnel à celui des minéraux dissous.

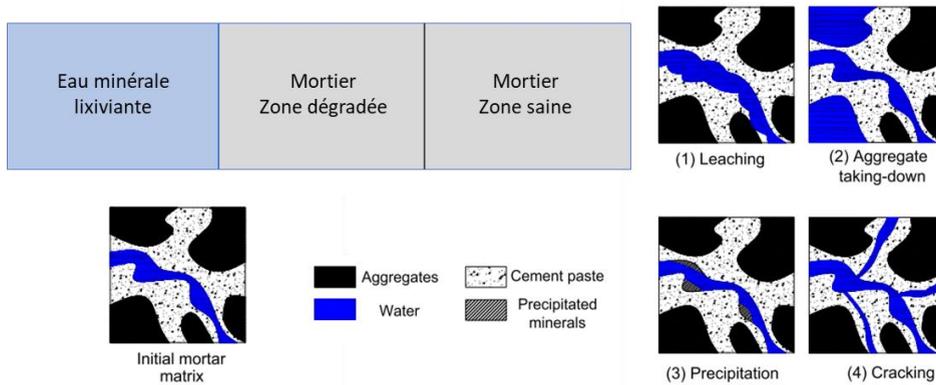


FIGURE 5. Schéma de définition des phénomènes élémentaires (d'après Massaad et al., 2016)

Expérimentalement, la variation de dureté calcique cumulée est mesurée (Figure. 3). Elle représente le gain d'ions calcium dans l'eau et peut donc s'écrire en fonction de la formation et dissolution des minéraux en jeu faisant intervenir des ions calcium, c'est-à-dire, principalement, la dissolution de la portlandite et des monosulfoaluminates, ainsi que la précipitation de calcite. Ainsi, la variation de dureté calcique peut s'écrire via l'équation (6), avec $n_{port,diss}$ la quantité de portlandite dissoute, $n_{mono,diss}$ la quantité de monosulfoaluminates dissous et $n_{calc,prec}$ la quantité de calcite précipitée. Les inconnues du système sont obtenues par optimisation du moindre carré entre la perte de masse totale obtenue expérimentalement et celle calculée.

$$\Delta TCa = n_{port,diss} + \frac{n_{mono,diss}}{4} - n_{calc,prec} \quad (6)$$

4- Application et discussions

La stratégie de découplage des phénomènes a été appliquée pour EM1 et EM2, et permet d'en déduire les pertes de masse liées aux différents phénomènes microscopiques, après optimisation du moindre carré (égal à 0,14 pour EM1 et 0,20 pour EM2). Pour les deux eaux, l'application de la méthodologie indique que la part de perte de masse due au décrochement des granulats est nulle. Expérimentalement, on constate que l'épaisseur dégradée expérimentale reste inférieure à 180 μm en 160 jours d'essai. Ainsi, celle-ci est trop faible pour que les minéraux dissous aient entraîné avec eux des granulats. Pour les deux eaux, la part de précipitation de calcite et d'ettringite est la même : 80 % de calcite et 20 % d'ettringite. La proportion de dissolution de portlandite et de monosulfoaluminates diffère : EM1 entraîne une dissolution de portlandite en plus faible proportion (20% et 80% de monosulfoaluminates) que EM2 (30% et 70% respectivement).

La Figure. 6 montre à la fois les pertes de masse totales mesurées expérimentalement et celles liées à la dissolution de minéraux calculés via la stratégie de découplage des phénomènes. La Figure. 7 rappelle les pertes de masse totales mesurées expérimentalement et montre les gains de masse liés à la précipitation de minéraux. Ces dernières apparaissent en symétrie axiale par rapport à l'axe des abscisses des pertes de masse dues à la dissolution des minéraux. Ce résultat est dû à l'absence de décollement de granulats dans la modélisation proposée. Alors que les gains de masse totaux suivent, pour les deux eaux lixiviantes, une évolution semblable, avec une même perte de 2,2 g par éprouvette au bout de 160 jours d'essai de lixiviation, on constate que les pertes de masse dues à la dissolution de minéraux sont différentes (-10% pour EM1 et -25% pour EM2). On note un croisement des courbes vers 60 jours. Au début de la dégradation, EM1, très minéralisée, entraînait plus de dissolution que EM2. La tendance s'est inversée par la suite.

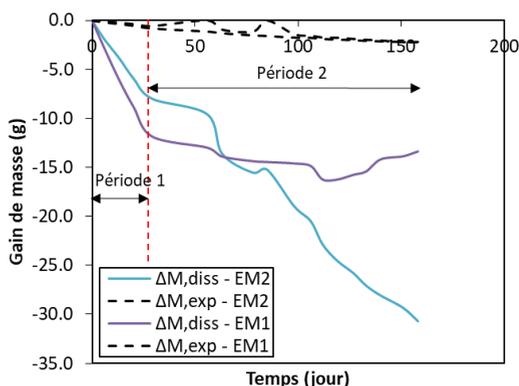


FIGURE 6. Lixiviation de mortier par EM1 et EM2 : valeurs totales (traits pointillés) et dues à la dissolution (traits pleins)

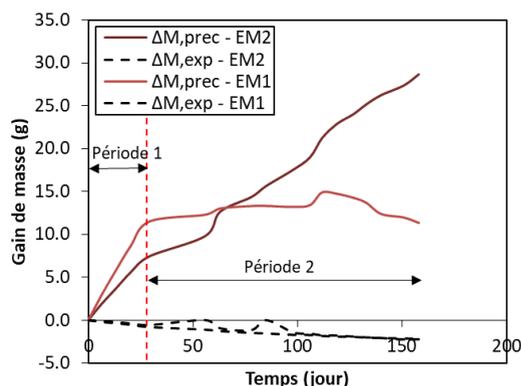


FIGURE 7. Lixiviation de mortier par EM1 et EM2 : valeurs totales (traits pointillés) et dues à la précipitation (traits pleins)

Deux types d'évolutions différentes sont également soulignées. EM1, l'eau la plus minéralisée de notre étude, entraîne dès le début de l'essai de lixiviation (période 1), une précipitation significative. En effet, sa concentration en ions carbonates et ions calcium permet rapidement la formation de calcite notamment. Les ions calcium fixés appauvrissent la solution lixiviante, un gradient de concentration entre l'eau lixiviante et la matrice cimentaire se crée, qui alimente la dissolution des minéraux calciques du mortier. La précipitation de minéraux, en surface du mortier, entraîne une réduction de la porosité, qui diminue la diffusivité du mortier et entraîne une réduction de la dissolution des minéraux cimentaires dans un second temps (période 2). L'eau faiblement minéralisée semble impacter le mortier selon un mécanisme différent, les précipitations et dissolutions progressent de manière monotone au cours du temps. 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) et numérique (Rougelot et al., 2010). La stratégie de découplage des phénomènes est un outil qui pourra permettre une meilleure compréhension des phénomènes locaux et structurels ayant lieu en conséquence.

V. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

A partir d'une simulation numérique, une stratégie de découplage des phénomènes microscopiques a pu être détaillée, appliquée à un essai de lixiviation d'un mortier par une eau

minérale. Il permet d'accéder à différents paramètres de dégradation, tels que la proportion dissoute et précipitée de chaque minéral au cours du temps, ainsi que la quantité de matière détachée. Il est également possible de connaître l'évolution de masse relative à chaque phénomène chimique élémentaire. La méthodologie a été appliquée à deux essais de lixiviation mettant en jeu deux eaux minérales, différant par leur minéralité mais ayant un pH similaire. Alors que les indicateurs macroscopiques classiques semblaient indiquer une même dégradation par les eaux, l'application de la stratégie performantielle a permis d'identifier deux mécanismes distincts : les phénomènes élémentaires se compensaient en partie au niveau macroscopique. Cette méthodologie souligne l'importance de prendre en compte les ions qui composent les eaux étudiées, le pH et les ions carbonates seuls, ne pouvant conduire à la prédiction de l'agressivité d'une eau minéralisée, particulièrement s'ils sont considérés indépendamment.

REFERENCES

- 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.
[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(97\)00042-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(97)00042-2)
- 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.
- 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.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.009>
- Le Bellégo, C., Gérard, B., Pijaudier-Cabot, G., 2000. Chemo-mechanical effects in mortar beams subjected to water hydrolysis. *J. Eng. Mech.* 126, 266–272.
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9399\(2000\)126:3\(266\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9399(2000)126:3(266))
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.133>
- Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P., 2007. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O. *Cem. Concr. Res.* 37, 1379–1410. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.06.002>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.039>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.09.021>
- Tran, V.Q., Soive, A., Baroghel-Bouny, V., 2018. Modelisation of chloride reactive transport in concrete including thermodynamic equilibrium, kinetic control and surface complexation. *Cem. Concr. Res.* 110, 70–85. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.007>
- 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. <https://doi.org/10.2172/943451>