

Caractérisation multi-physique de matériaux cimentaires exposés à un environnement magnésien

Charlotte Dewitte^{1,2}

¹ Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN), PSE-ENV/SEDRE/LETIS, Fontenay-aux-Roses 92260, France

² LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions), Université de Toulouse, UPS, INSA, 135 Avenue de Rangueil, CEDEX 04, 31077 Toulouse

RESUME Les bétons peuvent être exposés à une attaque magnésienne dans plusieurs environnements conduisant à la formation de silicate de magnésium hydratés (M-S-H) et de brucite (MH). La formation de M-S-H est susceptible d'altérer les propriétés de la matrice cimentaire car elle est liée à la décalcification du C-S-H. Cependant, relativement peu de données existent sur les M-S-H dans la littérature. Avec l'émergence de nouveaux liants, avec un faible rapport Ca/Si, la composition minéralogique des bétons change et les mécanismes d'altération en présence de magnésium sont donc susceptibles d'être différents de ceux rencontrés dans des ciments ordinaires riches en portlandite. Afin de caractériser les conséquences de l'attaque magnésienne sur de tels liants, une pâte cimentaire modèle, avec un faible rapport Ca/Si, a été fabriquée et immergée dans des solutions magnésiennes à deux concentrations de MgCl₂ (5 et 50 mM). Une analyse EDS couplée à de la microsonde et de la DRX montre un enrichissement en Mg de la pâte se traduisant par la formation de M-S-H, associé à une décalcification et une lixiviation en soufre. La zone enrichie en Mg possède des propriétés microstructurales similaires à celles déterminées précédemment sur des pâtes de M-S-H pures et montre un module de Young résiduel plus faible.

Mots-clefs : M-S-H, C-S-H, EDS, DRX, micro-indentation

I. INTRODUCTION

Les matériaux cimentaires utilisés dans les ouvrages de génie civil sont conçus pour résister à diverses agressions ou sollicitations chimiques et mécaniques pendant plusieurs dizaines d'années, dans le cas d'ouvrages d'art conventionnels, voire plusieurs milliers d'années, dans le cas des scellements qui seraient installés dans un stockage géologique de déchets radioactifs. Pour les ouvrages ayant des durées de vies longues, l'exposition de la matrice cimentaire à de l'eau faiblement minéralisée conduit à une dégradation chimique dont les effets sur le comportement mécanique des structures ne peuvent pas être négligés (Sellier et al., 2011). Au contact d'eau douce ou d'eau de mer, la lixiviation de la matrice cimentaire peut s'accompagner d'un enrichissement en magnésium conduisant à la formation de brucite (MH) (comblant la porosité en surface) et/ou de silicates de magnésium hydratés (M-S-H) (Alonso et al., 2017; Dauzères et al.,

2016; De Weerd et al., 2015; García Calvo et al., 2010; Jakobsen et al., 2016; Jenni et al., 2014; Rosenqvist et al., 2017). Avec l'émergence de nouveaux liants, moins riches en calcium, la composition minéralogique des bétons hydratés change et les mécanismes d'altération, en présence de magnésium, sont susceptibles d'être différents de ceux rencontrés dans des matrices cimentaires riches en portlandite. Pour des liants bas-pH (sans portlandite, pH de la solution interstitielle entre 11 et 12,5), aucune couche de brucite protectrice n'est observée (Dauzères et al., 2014), la dégradation conduit à une décalcification des C-S-H permettant la précipitation de M-S-H à partir du gel de silice restant (phénomène de dissolution – précipitation).

La littérature montre que la décalcification de la matrice cimentaire conduit à une diminution des propriétés mécaniques de la pâte et du béton (Carde and François, 1997; Chen et al., 2006; Liu et al., 2019; Ulm et al., 2002) mais on trouve peu de données concernant l'influence de l'enrichissement en Mg de la pâte et de la précipitation des M-S-H sur les propriétés physiques et mécaniques de la matrice cimentaire.

Afin d'étudier les mécanismes de dégradation des C-S-H en présence de magnésium et en particulier, l'influence de la précipitation des M-S-H sur la dégradation et ses conséquences sur les propriétés du matériau, une pâte cimentaire modèle, contenant principalement des C-S-H (pas de portlandite), a été fabriquée et immergée dans des solutions magnésiennes à deux concentrations de $MgCl_2$ (5 et 50 mmol/L). Ce papier présente la caractérisation multi-physique des échantillons dégradés. Elle couple une analyse chimique élémentaire à une analyse de la minéralogie, de la microstructure et des propriétés mécaniques en chaque point du matériau dégradé.

II. MATERIAUX ET METHODES

A. Matériau

Afin d'obtenir une pâte cimentaire sans portlandite, un rapport Ca/Si inférieur à 1 a été visé. La pâte cimentaire modèle a été réalisée à partir de CEMI 52,5 N (Usine Val d'Azergues, Lafarge®), $SiO_2=20,6\%$; $Al_2O_3=3,6\%$; $Fe_2O_3=5\%$; $CaO=64,3\%$, $SO_3=2,7\%$, de silice colloïdale (Rhéomac AS 150 BASF® en suspension aqueuse – extrait sec = $52 \pm 2,5\%$), de superplastifiant (CHRYSO®Fluid Optima 175, Chryso France®) et d'eau mili-Q. Le rapport eau/liant est de 0,65, le rapport superplastifiant/liant est de 0,04 et le rapport Ca/Si du mélange est de 0,94.

B. Méthodes

A l'issue de leur fabrication, les pâtes ont été conservées en conditions endogènes pendant 11 mois, jusqu'à la mise en dégradation. Des échantillons de $4 \times 4 \times 1$ cm³ ont été découpés, enduits de mastic sur les côtés latéraux (de 1cm de large) afin de permettre une dégradation unidirectionnelle avec deux surfaces exposées de 4×4 cm² (Voir Figure 1). Les échantillons ont été immergés dans des solutions de $MgCl_2$ à 5 et 50 mM dans des réservoirs fermés de 60 L pendant 2, 4 et 6 mois. Les solutions étaient constamment agitées et renouvelées tous les deux mois. A la fin de chaque temps d'exposition, un à deux échantillons pour chaque concentration de $MgCl_2$ ont été prélevés, découpés et préparés pour les différents tests de caractérisation.

Une caractérisation multi-physique a été réalisée. La figure 1 reprend l'ensemble des caractérisations réalisées sur les échantillons dégradés. La zonation par profil d'éléments chimiques a été réalisée par MEB/ EDS et par microsonde. Puis, la composition minéralogique de

la pâte en fonction de la distance à la surface exposée à la solution de $MgCl_2$ a été caractérisée par abrasions successives de la surface associées à de la DRX sur solide à chaque étape. La microstructure des échantillons dégradés a été déterminée par autoradiographie, par μ -tomographie, par physisorption azote et par porosité mercure (MIP). Pour ces deux derniers essais, les échantillons ont été placés dans un bain d'azote, dans un lyophilisateur afin d'enlever l'eau des échantillons par sublimation (Freeze Drying). Enfin une caractérisation mécanique à l'aide d'un nano-indenteur a été réalisée le long de la zone dégradée.

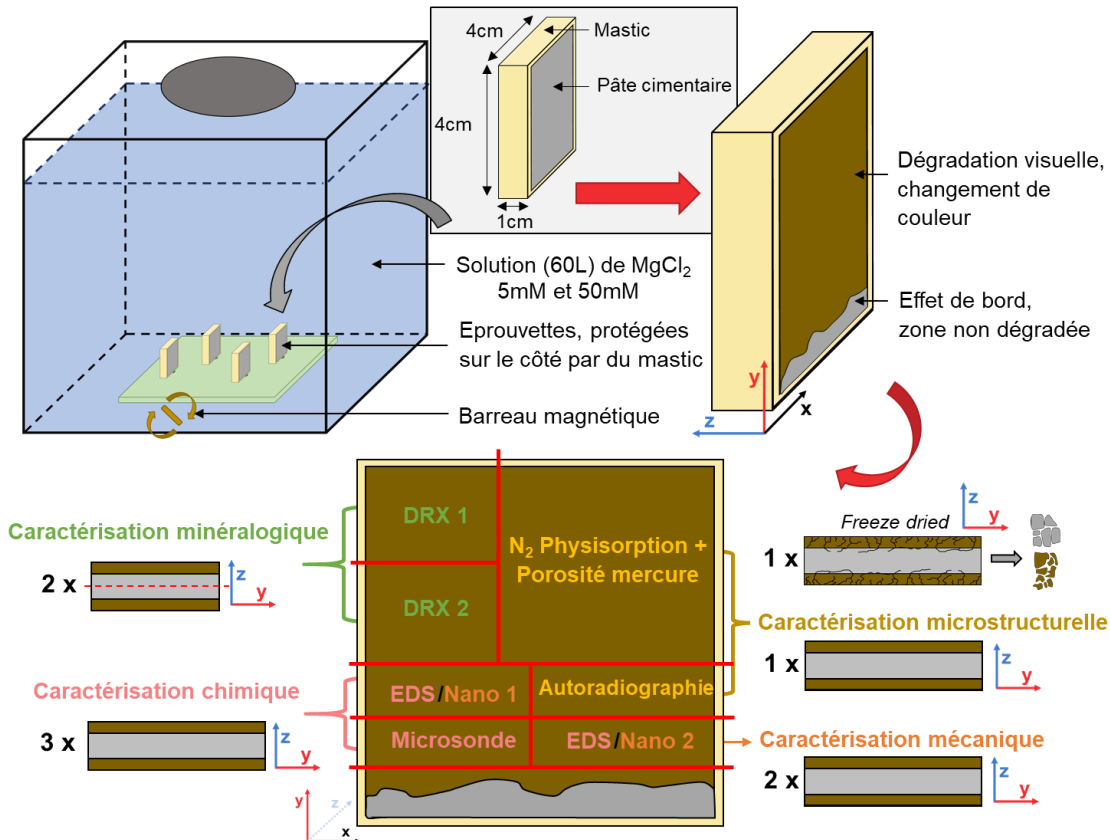


FIGURE 1. Schéma de la méthode de caractérisation des échantillons

Les analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) ont été réalisées sur un Aeries Panalytical (IRSN, Fontenay-aux-Roses) fonctionnant à 600W, 40 kV et 15 mA, avec une anti-cathode Cu ($\lambda \sim 1,54 \text{ \AA}$) sur des solides obtenus par découpe des échantillons dégradés. Les profils ont été obtenus par abrasions successives de la surface. La zone de balayage était comprise entre $2\theta = 5^\circ$ et 70° avec un pas de 0,0109, pour une durée totale de 20 min, sauf pour la surface et la zone saine où le temps d'analyse a été augmenté à 1h. Les diffractogrammes de rayons X ont été tracés par rapport à l'angle 2θ , noté $[2\theta] \text{ CuK}\alpha$.

Les caractérisations chimiques solides ont été réalisées avec un système de spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) adapté sur un microscope électronique à balayage (MEB, Hitachi S3500N) et composé de deux détecteurs EDS Brücker SDD travaillant sous une tension de 15 kV à une distance de travail de 16,8 mm. Les observations ont été réalisées sur une section polie métallisée à l'or-palladium (277 \AA d'épaisseur) ou au carbone (300 \AA). Les cartographies

élémentaires ont été obtenues en réalisant des images hyper-spectrales d'une durée de 1h47 sur une surface de 1536x1152 μm (Grossissement x80) avec une résolution numérique de 3 μm .

En complément, des essais ont été réalisés sur une microsonde Cameca SXFive, fonctionnant à 15 kV et 20 nA, munie de 5 spectromètres WDS et possédant un volume d'analyse de l'ordre de 5 μm^3 . Des étalonnages ont été réalisés avant chaque série d'analyses sur des témoins naturels synthétiques. Les points analysés sont choisis un à un pour éviter les grains anhydres résiduels.

Les essais de micro-indentation ont été réalisés avec un nano-indenteur (NHT³, Anton Paar ®) disposant d'une pointe de Berkovich. Les tests ont été contrôlés en force (200 mN). Plusieurs grilles d'analyses de 4*14 indents ont été appliquées avec chaque indent espacé de 300 μm .

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Composition chimique et minéralogique le long de la dégradation

Pour visualiser le front de dégradation et caractériser l'évolution chimique dans les échantillons dégradés, une analyse SEM/EDS a été réalisée.

La figure 2 montre les cartographies élémentaires EDS en Mg et Ca d'un échantillon exposé à la solution où $[\text{MgCl}_2] = 5 \text{ mmol/L}$ pendant 6 mois. Parallèlement à une forte lixiviation du calcium, un enrichissement en magnésium a lieu dans la pâte.

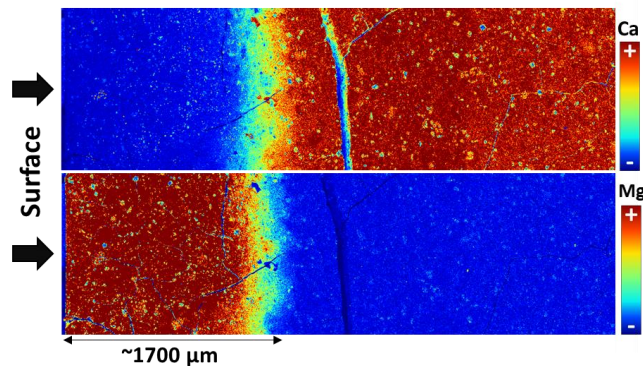


FIGURE 2. Cartographies élémentaires (EDS) en calcium et magnésium d'une pâte de CEMI avec silice colloïdale placée dans une solution avec $[\text{MgCl}_2] = 5 \text{ mmol/L}$ pendant 6 mois

En complément, des analyses par microsonde le long de la dégradation ont été réalisées. La figure 3 montre les profils des oxydes principaux d'un échantillon exposé à la solution où $[\text{MgCl}_2] = 5 \text{ mmol/L}$ pendant 6 mois (échelle différente pour les 3 minoritaires Al_2O_3 , Fe_2O_3 et SO_3).

Comme dans le cas d'autres types d'attaques conduisant à de la lixiviation (Bertron et al., 2009), les analyses montrent que le front de lixiviation des espèces sulfatés est un indicateur du début de la zone dégradée. Une chute du signal du soufre est observée par microsonde (Figure 3) autour de 1700 μm ce qui correspond à la limite de la zone en cours de décalcification. 3 zones peuvent être distinguées :

- la zone saine (Z1) à partir de 1700 μm
- la zone en cours de décalcification (Z2) entre 1000 et 1700 μm . Le signal de Ca diminue tandis que celui du Mg augmente.

- la zone fortement enrichie en Mg (Z3). Le signal de Ca est stable mais non nul tandis que le signal du Mg continue d'augmenter mais plus doucement. Cela pourrait correspondre à l'incorporation de calcium dans des M-S-H ou dans le gel de silice.

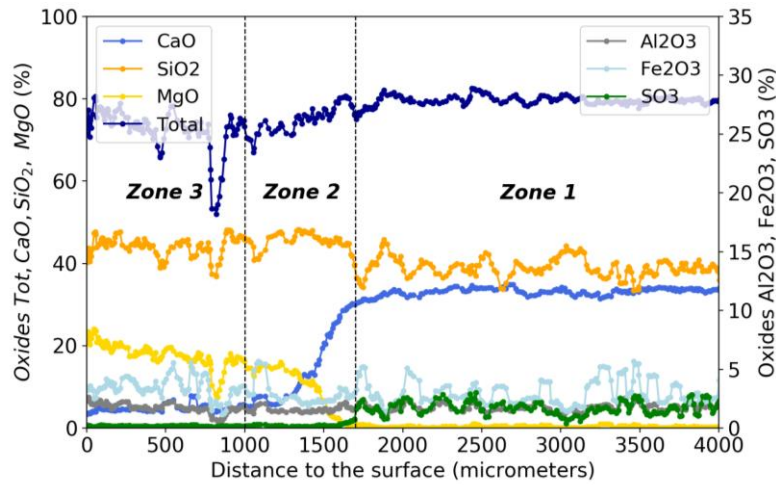


FIGURE 3. Profils de composition chimique en fonction de la distance à la surface ($x=0$) (EPMA) d'une pâte de CEMI avec silice colloïdale placée dans une solution avec $[MgCl_2] = 5 \text{ mmol/L}$ pendant 6 mois

La composition minéralogique de la pâte en fonction de la distance à la surface exposée à la solution de $MgCl_2$ a été caractérisée par DRX (Figure 4). L'indexation des pics de rayons X pour les phases C-S-H (ronds verts) et M-S-H (triangles rouges) est basée sur (Bernard et al., 2018).

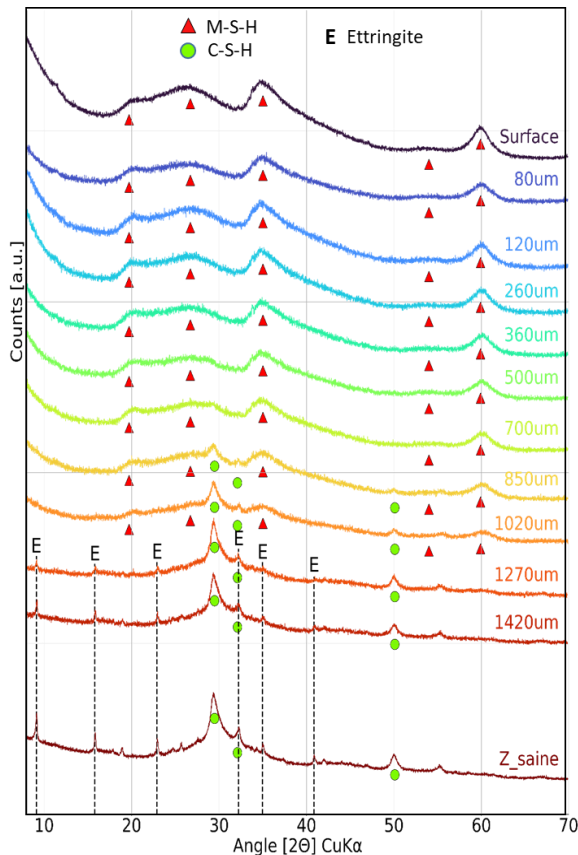


FIGURE 4. X-Ray diffractogrammes le long de la dégradation d'une pâte de CEMI avec silice colloïdale placée dans une solution avec $[MgCl_2] = 5 \text{ mmol/L}$ pendant 6 mois.

Dans la zone saine (Z1 fig. 3), la pâte est majoritairement composée de C-S-H et d'un peu d'ettringite. Aucun pic associé à la portlandite n'est visible, en cohérence avec l'objectif de la pâte modèle. La zone intermédiaire (Z2 fig. 3) montre une coexistence des signaux associés aux M-S-H et de C-S-H. La zone la plus enrichie en Mg (Z3 fig. 3) affiche uniquement les bombements associés aux M-S-H, similaires à ceux obtenus sur les M-S-H de synthèse.

Les analyses EDS, microsonde et DRX pour les autres temps de dégradation et les concentrations de $MgCl_2$ montrent les mêmes phénomènes (le temps et la concentration ne semblent affecter que la cinétique de dégradation). La Figure 5 propose un schéma récapitulatif des épaisseurs dégradées et intermédiaires et les phases minéralogiques présentes dans chaque zone.

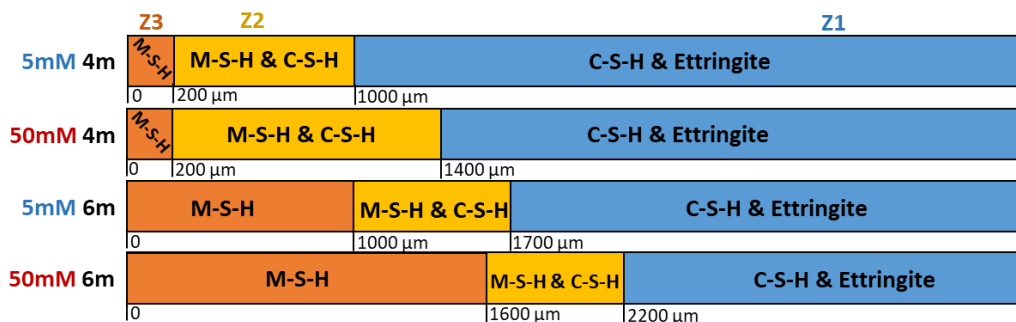


FIGURE 5. Schéma des échantillons après 4 et 6 mois de dégradation à 5 et 50 mM de $MgCl_2$.

B. Propriétés microstructurales de la zone dégradée

La caractérisation par MIP et physisorption azote est réalisée sur deux types d'échantillons : la zone saine constituée de la Z1 en microsonde ; et la zone dégradée correspondant aux Z2 et Z3 en microsonde. Les propriétés de retrait de séchage observées à l'interface entre la zone saine et la zone dégradée permettent de séparer et d'analyser indépendamment les deux zones.

Une densité plus faible de la zone dégradée par rapport à la zone saine a été observée par μ -tomographie et autoradiographie (Zone dégradée / Zone saine $\sim 0,55$ en μ -tomographie en densité et $0,77$ en autoradiographie en intensité), ce qui est confirmé par une porosité moyenne de la zone dégradée (mesurée par MIP) plus importante que celle observée dans la zone saine (Zone dégradée / Zone saine $\sim 1,45$).

Lorsqu'on analyse la porosité développée par les hydrates (caractérisée par les isothermes de sorption-désorption d'azote), on constate que les propriétés microstructurales de la zone dégradée sont comparables à ceux des pâtes de M-S-H purs (Dewitte et al., 2022). La surface spécifique atteint notamment environ $500 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $45 \text{ m}^2/\text{g}$ dans la zone saine. La formation de M-S-H ne semble donc pas compenser la formation de porosité résultant de la décalcification des C-S-H. Globalement, la zone enrichie en magnésium, correspondant à la formation de M-S-H, présente une forte porosité, ce qui soulève des questions sur les propriétés mécaniques de cette zone.

B. Propriétés mécaniques en fonction de la distance à la surface

Après 4 à 6 mois d'immersion dans une solution de $MgCl_2$, une micro-indentation a été réalisée pour caractériser le module de Young de la pâte en fonction de la distance à la surface (environ 16 indents pour chaque x).

La figure 6 illustre les résultats après 6 mois de dégradation à 5 mmol/L. La profondeur du front de dégradation observé avec la cartographie EDS a été reportée sur la figure de micro-indentation (lignes pointillées verticales à 1700 μm de profondeur). Le faible module de Young dans la zone saine (inférieur à celui d'une pâte de ciment Portland ordinaire (Nguyen, 2017)) s'explique par le rapport e/c élevé (0,65) de la matrice cimentaire modèle. Une diminution importante des propriétés mécaniques élastiques est observée dans la zone enrichie en magnésium. Juste après la fin du front d'enrichissement en Mg, une valeur de module de Young plus faible est observée. Elle correspond aux fissures observées entre la zone dégradée et la zone saine (mises en évidence par les bandes grises sur la figure).

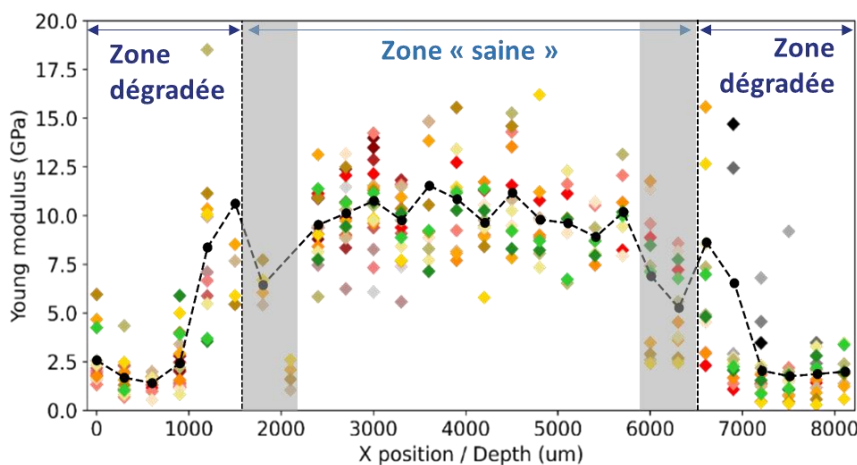


FIGURE 6. Profil de propriétés mécaniques (module de Young) en fonction de la distance à la surface (micro-indentation) d'une pâte de CEMI avec silice colloïdale placée dans une solution avec $[\text{MgCl}_2] = 5 \text{ mmol/L}$ pendant 6 mois

Quelle que soit la concentration en Mg dans le milieu agressif (5 ou 50 mmol/L), les propriétés mécaniques des zones dégradées sont similaires. Comme observé avec l'EDS, l'enrichissement en Mg et la décalcification sont progressifs à partir du cœur du matériau et atteignent un plateau à l'approche de la surface de l'échantillon. La diminution du module d'Young est également progressive avant d'atteindre un plateau autour de 3 GPa vers la surface. Cette valeur est similaire aux résultats obtenus sur des pâtes durcies M-S-H pures (2,5 à 3 GPa) développés dans (Dewitte et al., 2022). Le comportement mécanique observé pourrait être lié à la forte porosité liée à la décalcification ou lié aux propriétés mécaniques faibles et intrinsèques des M-S-H. Afin d'aller plus loin dans cette caractérisation, un test de lixiviation à l'eau pure de la pâte modèle est en cours de réalisation afin de comparer les deux profils de perte de propriétés élastiques avec et sans précipitation de M-S-H.

IV. CONCLUSION

Des caractérisations chemo-mécaniques et microstructurales ont été réalisées sur des pâtes de ciment modèle à faible ratio Ca/Si, chimiquement représentatives de pâtes de ciment bas-pH. La profondeur de la zone enrichie en Mg a augmenté avec le temps et la concentration en Mg en solution.

L'enrichissement en Mg s'est traduit par la formation de M-S-H, la décalcification et la lixiviation en soufre de la pâte. La zone enrichie en Mg possède des propriétés microstructurales similaires à celles déterminées précédemment sur des pâtes de M-S-H pures et montre un module de Young résiduel faible (15 à 20% du module sain). Il reste à déterminer si cette chute de propriété mécanique est moins importante que celle liée à la décalcification seule.

REFERENCES

- Alonso, M.C., García Calvo, J.L., Cuevas, J., Turrero, M.J., Fernández, R., Torres, E., Ruiz, A.I., 2017. Interaction processes at the concrete-bentonite interface after 13 years of FEBEX-Plug operation. Part I: Concrete alteration. *Phys. Chem. Earth Parts ABC, Mechanisms and Modelling of Waste-Cement and Cement-Host Rock Interactions* 99, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2017.03.008>
- Bernard, E., Lothenbach, B., Cau-Dit-Coumes, C., Chlique, C., Dauzères, A., Pochard, I., 2018. Magnesium and calcium silicate hydrates, Part I: Investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (C-S-H) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (M-S-H). *Appl. Geochem.* 89, 229–242. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.12.005>
- Bertron, A., Escadeillas, G., de Parseval, P., Duchesne, J., 2009. Processing of electron microprobe data from the analysis of altered cementitious materials. *Cem. Concr. Res.* 39, 929–935. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.011>
- 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)
- Chen, J.J., Thomas, J.J., Jennings, H.M., 2006. Decalcification shrinkage of cement paste. *Cem. Concr. Res.* 36, 801–809. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.11.003>
- Dauzères, A., Achiedo, G., Nied, D., Bernard, E., Alahrache, S., Lothenbach, B., 2016. Magnesium perturbation in low-pH concretes placed in clayey environment—solid characterizations and modeling. *Cem. Concr. Res.* 79, 137–150. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.09.002>
- Dauzères, A., Le Bescop, P., Cau-Dit-Coumes, C., Brunet, F., Bourbon, X., Timonen, J., Voutilainen, M., Chomat, L., Sardini, P., 2014. On the physico-chemical evolution of low-pH and CEM I cement pastes interacting with Callovo-Oxfordian pore water under its in situ CO₂ partial pressure. *Cem. Concr. Res.* 58, 76–88. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.01.010>
- De Weerd, K., Justnes, H., 2015. The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste. *Cem. Concr. Compos.* 55, 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.006>
- Dewitte, C., Bertron, A., Neji, M., Lacarrière, L., Dauzères, A., 2022. Chemical and Microstructural Properties of Designed Cohesive M-S-H Pastes. *Materials* 15, 547. <https://doi.org/10.3390/ma15020547>
- García Calvo, J.L., Hidalgo, A., Alonso, C., Fernández Luco, L., 2010. Development of low-pH cementitious materials for HLRW repositories: Resistance against ground waters aggression. *Cem. Concr. Res.* 40, 1290–1297. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.11.008>
- Jakobsen, U.H., De Weerd, K., Geiker, M.R., 2016. Elemental zonation in marine concrete. *Cem. Concr. Res.* 85, 12–27. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.006>
- Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S., Schwyn, B., 2014. In situ interaction between different concretes and Opalinus Clay. *Phys. Chem. Earth Parts ABC, Mechanisms and Modelling of Waste-Cement and Cement-Host Rock Interactions* 70–71, 71–83. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2013.11.004>
- Liu, L., Sun, C., Geng, G., Feng, P., Li, J., Dähn, R., 2019. Influence of decalcification on structural and mechanical properties of synthetic calcium silicate hydrate (C-S-H). *Cem. Concr. Res.* 123, 105793. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105793>
- Nguyen, D.L., 2017. Nouvelle méthodologie d'identification des propriétés mécaniques locales d'un matériau hétérogène par nanoindentation : application aux matériaux du génie civil (thesis). <http://www.theses.fr>. Paris Est.
- Rosenqvist, M., Bertron, A., Fridh, K., Hassanzadeh, M., 2017. Concrete alteration due to 55 years of exposure to river water: Chemical and mineralogical characterisation. *Cem. Concr. Res.* 92, 110–120. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.11.012>
- Sellier, A., Buffo-Lacarrière, L., Gonnouni, M.E., Bourbon, X., 2011. Behavior of HPC nuclear waste disposal structures in leaching environment. *Nucl. Eng. Des.* 241, 402–414. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2010.11.002>
- Ulm, F.-J., Heukamp, F.H., Germaine, J.T., 2002. Residual design strength of cement-based materials for nuclear waste storage systems. *Nucl. Eng. Des.* 211, 51–60. [https://doi.org/10.1016/S0029-5493\(01\)00430-7](https://doi.org/10.1016/S0029-5493(01)00430-7)