

# Effets de l'environnement marin sur les propriétés mécaniques, la minéralogie et la microstructure des matériaux cimentaires

Marinelle El-Khoury<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), UMR 6183, Centrale Nantes – Université de Nantes - CNRS, 1 rue de la Noë 44321 Nantes, France.

<sup>2</sup> Centre de Modélisation, Ecole Doctorale des Sciences et Technologie, Université Libanaise, Liban.

## RESUME

L'économie maritime connaît actuellement une croissance rapide, avec un recours à des constructions offshores. Au contact de l'eau de mer, le béton subit une dégradation causée par la diffusion d'ions agressifs dans sa porosité et leur réaction avec les produits d'hydratation du ciment ; ce qui affecte le comportement physique et mécanique. A cette dégradation chimique s'ajoutent des déformations différées dues aux chargements mécaniques à long terme. L'analyse de ces phénomènes chimico-mécanique couplés est complexe et nécessite le développement d'approches innovantes. Un bâti original a été développé pour étudier ce couplage expérimentalement sur des échantillons chargés en compression et immergés dans une solution marine reconstituée de tous les ions. Un modèle micro-mécanique a aussi été développé pour analyser les phénomènes à l'échelle microscopique des hydrates et une approche multi-échelles a permis d'évaluer leurs effets dans les mortiers. Les résultats sont prometteurs et vont servir à étudier des solutions alternatives de structures offshores dans l'objectif d'augmenter leur durabilité et optimiser leurs impacts sur l'environnement, la société et l'économie.

**Mots-clefs** Ciment, Couplage chimico-mécanique, Modèle multi-échelle, Fluage, Mer.

## I. INTRODUCTION

La conception des infrastructures en béton (plateformes pétrolières, puits de forage, éoliennes, ports, etc.) pose des questions en regard du coût de maintenance et les risques de rupture qui ont un impact catastrophique aux niveaux humains, socio-économiques, et environnementaux. Choisir un matériau conduit à déterminer sa durabilité dans son environnement. En effet, ces structures doivent résister aux dégradations chimiques, mécaniques et thermiques. Ceci nous pousse à nous interroger sur la durabilité de l'enrobage en béton censé protéger les armatures de la corrosion. Cette étude se concentre sur l'enrobage des structures immergées dans l'eau de mer et sur la vérification de leur stabilité chimique, mécanique, et microstructurale.

Dès son contact avec l'eau de mer, un phénomène de diffusion-réaction se produit entre les phases de la pâte cimentaire et les ions de l'eau de mer ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.). Il s'accompagne potentiellement d'une érosion. Ceci a un impact sur le comportement mécanique des structures en béton. Par conséquent, le couplage entre la dégradation mécanique et chimique est susceptible d'affecter la durabilité des structures offshore. De nombreux travaux ont étudié l'effet de l'attaque sulfatique externe (Ragoug et al., 2019) et de la diffusion des chlorures (Weerd et al., 2019) sur la durabilité du béton. Mais l'attaque de l'eau de mer est significativement différente des attaques sulfatiques à une concentration équivalente de sulfates (Santhanam et al., 2006). D'où, il est important d'associer les effets de tous les ions présents dans l'environnement marin, vu que l'action combinée des ions et leur réaction avec les phases hydratées peuvent créer une compétition entre les formations de couches protectrices et, dégradées et l'expansion (El-Khoury et al., 2021; Guillon, 2004). L'exposition à une combinaison des ions présents dans l'eau de mer est surtout réalisée dans des sites naturels d'eau de mer (De Weerd et al., 2014). La composition chimique et la salinité de l'eau de mer varient selon les régions et le climat. Par conséquent, afin de limiter les problèmes de transport des structures sur les sites marins et pour conserver les mêmes conditions d'exposition tout au long de l'essai, une étude en laboratoire est utilisée. Cette étude vise à exposer les matériaux cimentaires à des solutions d'eau de mer en laboratoire. Sa composition et sa salinité sont maintenues constantes tout au long de la période d'essai. Etant donné que le processus de dégradation est lent les protocoles développés visent à accéder plus rapidement à des états de dégradation avancés.

L'analyse de ces phénomènes couplés est complexe et nécessite le développement d'approches innovantes. L'analyse des micro-mécanismes associés à la dégradation est possible expérimentalement après l'application du chargement, mais suivre son évolution pendant la dégradation reste un défi. Pour remédier à cet inconvénient et dans l'objectif d'évaluer expérimentalement l'effet du fluage sur les structures offshore dégradées, le développement d'un bâti de fluage innovant a été réalisé. Ce bâti présente l'originalité d'associer le fluage à l'attaque de l'eau de mer reconstituée (avec tous les ions) au laboratoire et permet de suivre l'évolution des déformations au cours de l'essai.

Enfin, pour bien comprendre les effets de compétition entre les ions au niveau microstructural, des modèles chimico-mécaniques évolués couplant l'hydratation des matériaux cimentaires, l'attaque de l'eau de mer et leur effet sur les propriétés mécaniques notamment la résistance, la rigidité et le fluage s'avèrent nécessaires.

## II. NOUVELLE APPROCHE POUR LE SUIVI DU COUPLAGE CHIMICO-MECANIQUE

### A. Suivi du couplage chimico-mécanique expérimentalement

#### A.1. Matériaux et composition des mélanges

L'étude réalisée examine des mortiers cylindriques creux et pleins fabriqués selon la norme NF EN 196-1 avec du ciment Portland ordinaire de type CEM I 52,5 N (noté "CEMI") et du ciment garanti résistant à l'attaque de l'eau de mer CEM I 52,5 N PM (noté "PM"). Un rapport eau/ciment (E/C) de 0,6 a été considéré et du sable siliceux (0-2 mm) a été utilisé pour éviter la lixiviation. La

composition des ciments est présentée dans le Tableau 1. L'indice de Sadran retenu dans la norme française NF P 15-317 a été défini pour quantifier la résistance aux sulfates et permet de spécifier si le ciment est a priori résistant à l'eau de mer ( $C_3A + 0,27 C_3S \leq 23,5$ ). Des éprouvettes de pâtes cylindriques sont également fabriquées avec un rapport E/C = 0,5 pour le suivi de l'évolution de la microstructure lors de l'attaque. A l'âge de 3 jours, et après l'application de deux couches de résine, des échantillons ont été immergés dans la solution marine (notés "Deg.") et d'autres dans l'eau du robinet (notés "Ref."). La solution d'exposition choisie présente une salinité égale au double de la salinité de référence de l'eau de mer normalisée ( $S_{ref}=35$  g/L) (Millero et al., 2008). Le choix de la salinité et du rapport E/C adoptés, ont pour but d'accélérer la diffusion des ions expérimentalement afin d'obtenir des résultats exploitables. Des informations complémentaires sur le protocole sont données dans (El-Khoury et al., 2022).

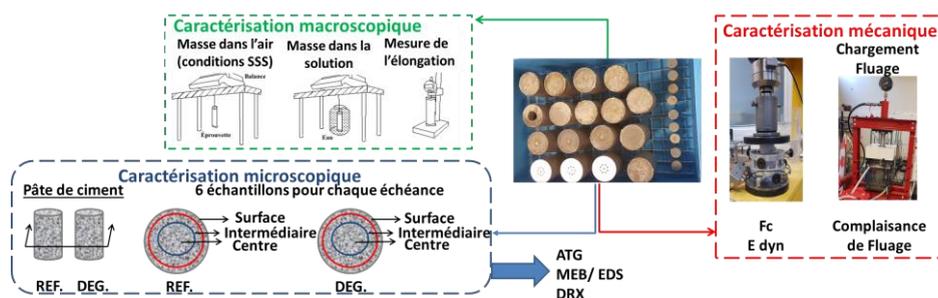
**TABLEAU 1. Composition des ciments**

	Composition des ciments						Propriétés du ciment		Indice de Sadran
	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	Gypse	Autres constituants	Densité (10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup> )	Blaine (m <sup>2</sup> /kg)	C <sub>3</sub> A+0,27C <sub>3</sub> S ≤ 23,5
<b>CEMI</b>	60,0%	16,3%	7,7%	10,5%	3,5%	2%	3,16	400	23,9 (non conforme)
<b>PM</b>	58,3%	17,5%	7,1%	10,6%	4,5%	2%	3,18	430	22,4 (conforme)

#### A.2. Suivi microscopique, macroscopique et mécanique du couplage chimico-mécanique

Le suivi chimico-mécanique comporte trois niveaux comme présenté dans la FIGURE 1.

- L'évolution des propriétés mécaniques et le fluage appliqué à l'aide d'un bâti original.
- Au niveau macroscopique, les variations de volume et de rayon, calculées à partir des masses dans l'eau et dans l'air et des variations de longueur.
- L'analyse microscopique des évolutions des phases réalisées sur des pâtes de ciment via une analyse thermogravimétrique (ATG), une diffraction aux rayons X (DRX) et des observations au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse dispersive en énergie (EDS).



**FIGURE 1. Caractérisation du couplage chimico-mécanique**

#### B. Modèle multi-échelles avec couplage chimico-mécanique

L'étude numérique chimico-mécanique multi-échelles proposée est résumée dans la FIGURE 2. Elle présente un couplage, considéré faible, entre deux codes : CemPP (Hilloulin et al., 2016), pour la simulation de l'hydratation et des réactions chimiques à l'échelle de la pâte de ciment, et le code Cast3M d'éléments finis, pour la simulation du comportement mécanique. Ce dernier a comme donnée d'entrée les microstructures modifiées chimiquement et présente l'originalité d'être utilisé

sans calibration, car il se base sur les propriétés mécaniques des phases considérées intrinsèques. Ces propriétés sont issues de la littérature et résumées dans (Rhardane et al., 2020). Ce couplage considère 7 fronts d'attaque en utilisant un mécanisme simplifié des remplacements de phases réactives, à part entière, par les phases produites par la réaction chimique. Chaque zone comprise entre deux fronts est simulée séparément (El-Khoury et al., 2021). La loi de comportement élastique endommageable (équation 1) basée sur une approche micro-plan a été appliquée sur les phases (Fichant et al., 1999, 1997). Le fluage (équation 2) est modélisé à l'aide des chaînes de Kelvin-Voigt avec une hypothèse forte : toutes les phases autres que les C-S-H ont un comportement viscoélastique négligeable comparé à celui du C-S-H (Rhardane et al., 2020).

$$\sigma = C^d : \varepsilon^e = (1 - D) C^0 : \varepsilon^e \quad (1)$$

$$J(t) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\kappa_i} \left( 1 - e^{-\frac{\kappa_i}{\tau_i} t} \right) \quad (2)$$

Où  $D$  est la variable scalaire d'endommagement,  $\sigma$  la contrainte totale,  $\tau_i$  les temps caractéristiques des chaînes de Kelvin-Voigt:  $\tau_1=0,1$  jour,  $\tau_2= 1$  jour,  $\tau_3=10$  jours,  $\tau_4=100$  jours et  $\tau_5=1000$  jours, et  $\kappa_i$  les rigidités élémentaires des phases.

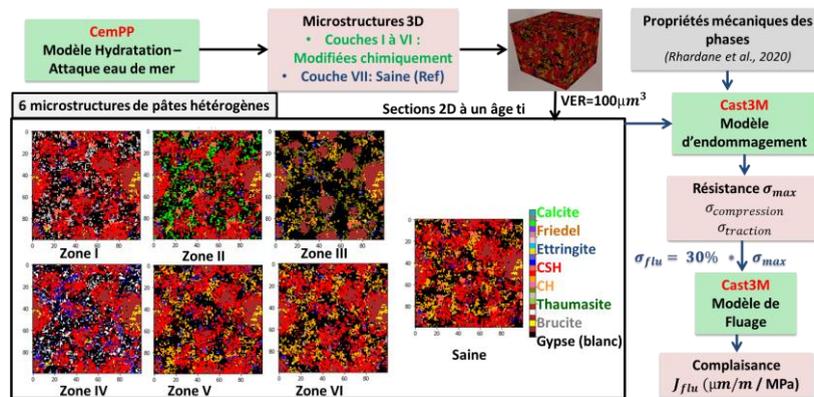


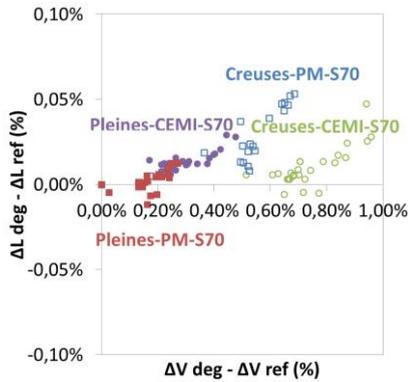
FIGURE 2. Algorithme du couplage chimico-mécanique à l'échelle de la pâte de ciment hétérogène

### III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

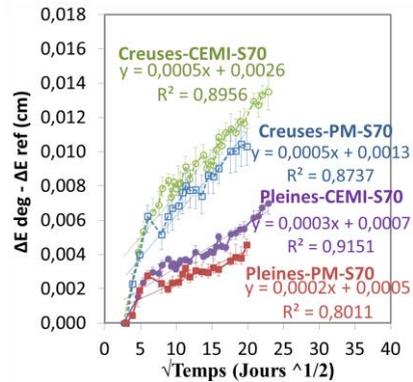
#### A. Caractérisation macroscopique

La FIGURE 3 présente la relation entre la variation de volume et la déformation longitudinale des cylindres exposés à l'eau de mer (Deg) et témoins (Ref). La variation de volume est nettement plus importante que l'élongation. Malgré les faibles variations de longueur, on peut observer que les échantillons creux ont enregistré la plus forte augmentation de longueur, et les échantillons pleins fabriqués avec du ciment résistant (PM) ont enregistré le gain le plus faible. La FIGURE 4 présente la variation d'épaisseur des produits déposés sur les échantillons dégradés et témoins. Tous les échantillons ont une épaisseur positive, donc des produits solides ont été formés et déposés à la surface de l'échantillon, et leur épaisseur a augmentée avec le temps d'exposition et une valeur plus importante pour les spécimens creux. En effet, la variation linéaire de l'épaisseur en fonction du temps<sup>1/2</sup> suit la loi de Fick, suggérant la diffusion des ions  $Mg^{2+}$  au sein de l'échantillon et la formation d'une couche de brucite imperméable protectrice à la surface. Les mortiers à base de

CEMI ont enregistré une plus grande épaisseur de produits formés que ceux coulés avec du ciment PM résistant (**Creux-CEMI** > **Creux-PM** > **Pleins-CEMI** > **Pleins-PM**). Ceci confirme le caractère "résistant aux attaques de l'eau de mer" confié a priori au ciment CEMI- PM.



**FIGURE 4.** Evolution de l'élongation en fonction de la variation du volume des mortiers



**FIGURE 3.** Evolution de la quantité de matière déposée à la surface des échantillons de mortier en fonction de la racine carrée du temps

*B. Caractérisation microscopique*

La **FIGURE 5** montre les résultats du MEB-EDS sur un échantillon de pâte à l'âge de 28 jours et la **FIGURE 5** Figure 6 ceux de la DRX à l'âge d'un an. La brucite  $Mg(OH)_2$  formant de petits cristaux en forme de rosette dès les premiers stades de l'attaque a été observée à la surface des échantillons exposés.

	Image	Ions Mg et Ca (EDS)	Formation près de la surface
Deg. CEMI Age = 28j			

**FIGURE 5.** Observations au MEB - EDS pour des pâtes "Deg." à base de CEMI à l'âge de 28 jours

Ceci est confirmé par l'analyse EDS qui montre une couche riche en Mg (couleur jaune) à la surface des échantillons dégradés, et par les résultats de la DRX détectant la **brucite** à la surface des échantillons dégradés. Ceci confirme les résultats de la **FIGURE 4** qui montre un dépôt de matériaux à la surface de l'échantillon et les hypothèses du modèle numérique (El-Khoury et al., 2021). Quant au **sel de Friedel**, il est détecté au centre et à la surface des échantillons dégradés confirmant la capacité des ions  $Cl^-$  à diffuser rapidement jusqu'au centre (Figure 6). La quantification du  $CaCO_3$  par l'ATG-DTG en fonction du temps est présentée dans la Figure 7. On remarque que les résultats de la DRX sont en bon accord avec l'identification des phases par l'ATG : le  $CaCO_3$  a été détecté à la surface des échantillons témoins (Ref) et dégradés (Deg). Le  $CaCO_3$  s'est formé rapidement pendant les 30 premiers jours puis sa teneur a progressivement diminué ou elle s'est stabilisée. **L'aragonite** et la **vaterite** sont les formes de  $CaCO_3$  identifiées juste à la surface des échantillons attaqués ; ce qui pourrait confirmer l'hypothèse du modèle numérique. Les échantillons du ciment PM (Ref. et Deg.) ont en commun une teneur en  $CaCO_3$  plus élevée que les échantillons CEMI (Figure 6) mais une augmentation de l'épaisseur équivalente

plus faible que celle des CEMI (FIGURE 4). Ceci peut suggérer que les échantillons à base de ciment résistant PM auraient pu profiter davantage de l'effet protecteur du  $\text{CaCO}_3$  impliquant le colmatage des pores, réduisant la perméabilité et la diffusion des ions agressifs. Seuls les échantillons à base de CEMI immergés dans l'eau de mer ont formé du gypse à la surface de l'échantillon. Le pic d'ettringite est apparu dans les deux séries d'échantillons, sans qu'il soit possible d'affirmer que sa formation soit favorisée dans l'eau de mer.

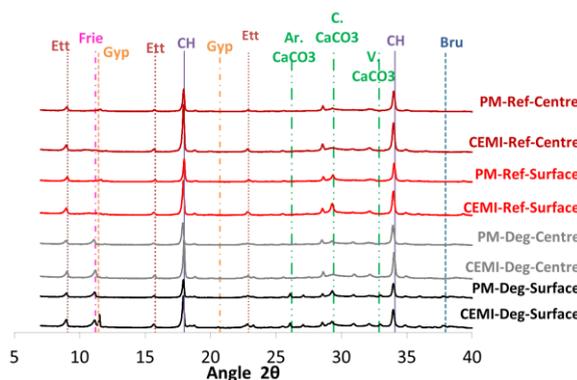


FIGURE 6. Identification des phases à l'aide du DRX au centre et à la surface des échantillons de pâtes

### C. Evaluation mécanique

La variation du module d'Young et de la résistance en compression est présentée dans la FIGURE 8. La résistance des mortiers (Deg.) exposés à l'eau de mer a montré une augmentation continue. Les évolutions chimiques ont été principalement observées au cours des premières semaines, puis les propriétés évaluées sont restées stables, en cohérence avec l'effet de colmatage des pores près de la surface par la brucite et la couche riche en  $\text{CaCO}_3$  qui a atténué la dégradation macroscopique ultérieure des spécimens. Les éprouvettes de référence fabriquées avec du ciment résistant PM ou ordinaire ont un module de Young supérieur à celles exposées à l'eau de mer. Les éprouvettes témoins à base de ciment résistant PM ont le module d'Young le plus élevé. Pour le module d'Young, un classement pourrait être établi qui confirme les effets attendus du ciment et l'exposition :  $\text{PM-Ref.70} > \text{PM-Deg.70} > \text{CEMI-Ref.70} > \text{CEMI-Deg.70}$ . Les résultats expérimentaux sont discutés sur la base d'hypothèses connues de la physico-chimie. La modélisation présentée dans la suite tient compte de ces phénomènes à l'échelle des phases de la pâte de ciment et permet ainsi de localiser les micro-mécanismes associés aux valeurs globales mesurées.

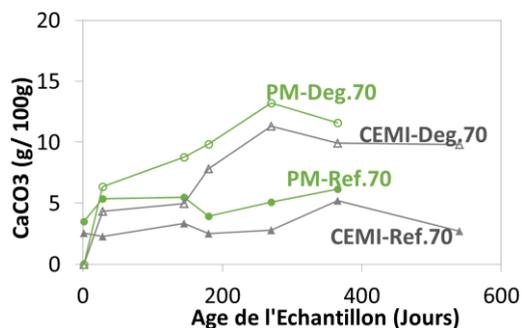


FIGURE 7. Evolution de la quantité du  $\text{CaCO}_3$  détectée à la surface des échantillons de pâtes en fonction du temps

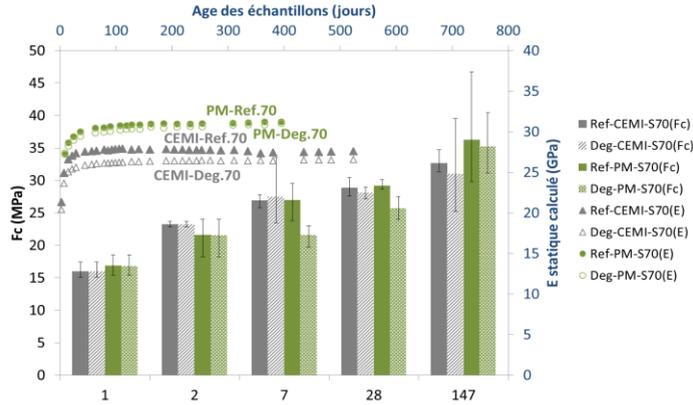


FIGURE 6. Variation des propriétés mécaniques des mortiers en fonction du temps

D. Simulation du couplage Fluage-Attaque eau de mer- Hydratation

La FIGURE 9 montre les pourcentages de C-S-H dans chaque couche de pâte à l'âge de chargement et la variation de la complaisance de fluage pendant 3 ans de chargement. Le fluage augmente rapidement pendant les premiers jours de chargement, et ensuite se stabilise et suit une évolution asymptotique, donc un déplacement viscoélastique faible. La couche riche en brucite (couche I), et celle riche en CaCO<sub>3</sub> (couche II), se caractérisent par un fluage inférieur à celui de la couche saine. La couche III (où les CSH réagissent pour former la thaumasite) a un fluage négligeable. Ce qui peut être expliqué par le fait que les CSH sont considérés à l'origine du comportement viscoélastique alors que les autres phases restent élastiques. La couche IV, modélisant la formation de gypse, a la plus petite quantité de C-S-H (29,5%), après la couche III, et donc la deuxième plus petite complaisance. La couche V (riche en ettringite) a une complaisance de fluage similaire à la couche saine. La couche VI, modélisant l'action des chlorures et la formation de sel de Friedel, a un fluage inférieur à la couche saine. La FIGURE 8 montre une comparaison entre les déplacements spécifiques dus au fluage appliqué à l'âge de 28 jours calculés numériquement, et ceux suivis expérimentalement pour les mortiers creux sains et attaqués. On remarque que les déplacements dus au fluage pour le mortier dégradé sont légèrement supérieurs au mortier sain, et que l'effet du couplage attaque eau de mer-fluage n'est pas prédominant à long terme.

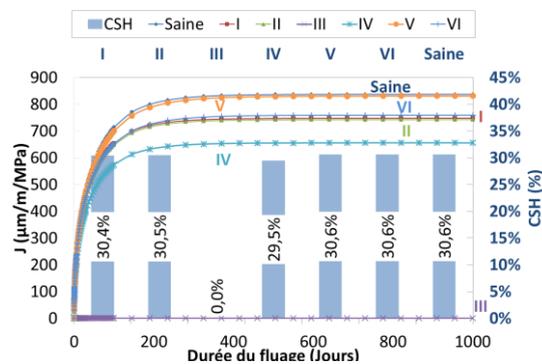


FIGURE 7. Variation de la complaisance de fluage et du pourcentage de CSH présent dans les couches de pâtes à l'âge du chargement (t<sub>0</sub>=28 jours)

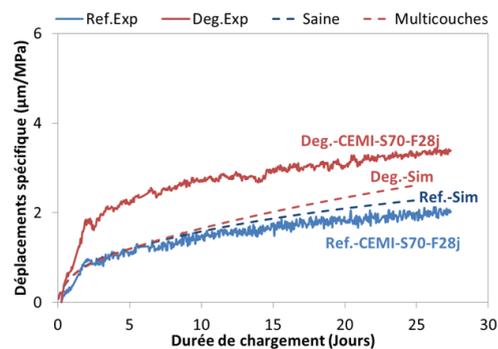


FIGURE 8. Fluage du mortier à l'âge de 28 jours : approches expérimentale et numérique

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'approche chimico-mécanique semble prometteuse comme outil d'évaluation des structures offshores. Les évolutions macroscopiques les plus faibles ont été enregistrées dans le cas de cylindres de mortier pleins fabriqués avec du ciment résistant à l'eau de mer (PM) selon l'indice de Sadran, par rapport à un ciment Portland non PM. Les propriétés mécaniques des échantillons exposés à l'eau de mer sont restées égales, ou légèrement inférieures aux propriétés des échantillons de référence, même si des changements microstructuraux significatifs et des pénétrations de chlorure ont été observés, notamment au niveau de la surface des cylindres. La compétition entre les phénomènes protecteurs et préjudiciables a été mise en évidence. L'indice de Sadran semble intéressant pour anticiper la sensibilité des propriétés mécaniques à l'exposition à l'eau de mer. La compétition entre les phénomènes confirme la pertinence d'une stratégie de modélisation prenant en compte les différents fronts et effets chimiques induits par une attaque externe d'eau de mer, car les indicateurs macroscopiques ne sont pas forcément sensibles – au moins dans un premier temps – à ces modifications microstructurales. Cette nouvelle approche souligne l'importance de considérer tous les ions présents dans l'eau de mer puisque chaque ion participe soit à un gain, soit à une perte de propriétés élastiques et de fluage, affectant ainsi le comportement global de la structure. Un brevet a été déposé pour le dispositif de fluage en immersion. En perspective, ce projet a permis d'obtenir un financement Carnot (MERS) pour réaliser ces essais à l'échelle des structures béton et mixtes béton-composite.

## REFERENCES

- De Weerd, K., Justnes, H., Geiker, M.R., 2014. Changes in the phase assemblage of concrete exposed to sea water. *Cement and Concrete Composites* 47, 53–63.
- El-Khoury, M., Grondin, F., Rozière, E., Cortas, R., Hage Chehade, F., 2021. Chemo-mechanical coupling model of off-shore concrete structures. *Academic Journal of Civil Engineering* 39, 39–42.
- El-Khoury, M., Rozière, E., Grondin, F., Cortas, R., Hage Chehade, F., 2022. Experimental evaluation of the effect of cement type and seawater salinity on concrete offshore structures. *Construction and Building Materials* 322, 126471.
- Fichant, S., La Borderie, C., Pijaudier-cabot, G., 1999. Isotropic and anisotropic descriptions of damage in concrete structures. *Mechanics of cohesive frictional materials* 4, 339–359.
- Fichant, S., Pijaudier-cabot, G., La Borderie, C., 1997. Continuum damage modelling : Approximation of crack induced anisotropy. *Mechanics Research Communications* 24, 109–114.
- Guillon, E., 2004. Durabilité des matériaux cimentaires: modélisation de l'influence des équilibres physico-chimiques sur la microstructure et les propriétés mécaniques résiduelles. École Normale Supérieure de Cachan.
- Hilloulin, B., Hilloulin, D., Grondin, F., Loukili, A., De Belie, N., 2016. Mechanical regains due to self-healing in cementitious materials: Experimental measurements and micro-mechanical model. *Cement and Concrete Research* 80, 21–32.

- Millero, F.J., Feistel, R., Wright, D.G., McDougall, T.J., 2008. The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 55, 50–72. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2007.10.001>
- Ragoug, R., Metalssi, O.O., Barberon, F., Torrenti, J.M., Roussel, N., Divet, L., d’Espinoze de Lacaillerie, J.B., 2019. Durability of cement pastes exposed to external sulfate attack and leaching: Physical and chemical aspects. *Cement and Concrete Research* 116, 134–145.
- Rhardane, A., Alam, S.Y., Grondin, F., 2020. Microscopically informed upscale approach of modelling damage in mortar by considering matrix-to-grain interface and grain micro-fracture characteristics. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 109, 102725.
- Santhanam, M., Cohen, M., Olek, J., 2006. Differentiating seawater and groundwater sulfate attack in Portland cement mortars. *Cement and Concrete Research* 36, 2132–2137.
- Weerdt, K. De, Lothenbach, B., Geiker, M.R., 2019. Comparing chloride ingress from seawater and NaCl solution in Portland cement mortar. *Cement and Concrete Research* 115, 80–89.