

Risque de transfert sulfaté induit par déshydratation d'une protection passive à base de plâtre en condition type incendie

Huby Emilie¹, Hénin Jérémy¹, Giovannacci David¹, Mertz Jean-Didier¹, Mélinge Yannick¹

¹ Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques - Centre de Recherche sur la Conservation (CRC) – UAR 3224 - MNHN, CNRS, Ministère de la culture

RESUME

Le plâtre est un matériau couramment utilisé dans les infrastructures actuelles en tant que régulateur thermique et, dans un contexte de construction durable, c'est un matériau intéressant par sa recyclabilité. Dans le patrimoine, on le retrouve couramment en application directe comme enduit de finition ou comme support de peintures. C'est également une solution utilisée pour se prémunir des effets d'un incendie, le processus de déshydratation induit par l'élévation de température assurant la fonction de protection passive. Le transfert d'eau de déshydratation, potentiellement associé à des ions sulfates véhiculés en phase gazeuse, peut cependant être problématique par les désordres chimiques et mécaniques dans les matériaux sous-jacents qu'ils pourraient induire. Les conséquences d'une telle contamination sont d'autant plus importantes dans les monuments historiques où le concept de conservation des matériaux originaux est primordial lors des opérations de restauration. Dans ce projet d'article, le cas de plaques planes à base de plâtre d'épaisseur constante et chauffée sur une face est étudié expérimentalement pour caractériser le transfert de masse, caractériser et doser les sels solubles piégés au cours du temps à la face non exposée du panneau par chromatographie ionique. Le risque de contamination est alors formulé en recourant à un hémihydrate de sulfate de calcium commun du marché d'aujourd'hui.

Mots-clefs Protection passive incendie, Contamination chimique, Sulfates, Matériaux à base de plâtre, Incendie

I. INTRODUCTION

Le plâtre est un matériau couramment utilisé dans le domaine de la construction en tant qu'enduit, élément de décoration ou élément préfabriqué. Dans le patrimoine bâti, il est notamment employé en application directe comme enduit de finition ou comme support de peintures murales. De par ses propriétés de régulation thermique et de protection passive incendie, ce matériau est particulièrement intéressant dans les infrastructures. Malgré l'impact environnemental de la mise en œuvre de ces matériaux, comme l'utilisation de rails métalliques, le caractère isolant et le potentiel de recyclabilité pour un facteur coût attractif confèrent à ces matériaux une bonne place dans un contexte de construction durable.

L'intérêt d'une utilisation pour la protection passive incendie est l'aspect plus particulièrement étudié ici. La protection est assurée par l'inertie propre, les propriétés d'isolation, mais surtout par les réactions de déshydratation du gypse, qui permet d'absorber une grande quantité d'énergie

thermique ; ce qui a pour effet de bloquer l'accroissement de la température dans la couche de plâtre et par conséquent dans les matériaux sous-jacents. La déshydratation s'exprime par deux réactions chimiques successives imbriquées. La première réaction entre 80 et 160°C conduit à la formation de l'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$). La déshydratation de l'hémihydrate se produit ensuite entre 120 et 250°C avec la formation de l'anhydrite III (CaSO_4) (Murat, 1982; Syndicat National des Industries du Plâtre, 1982).



La protection induite par la déshydratation du plâtre est fortement liée à la quantité d'eau présente dans la couche de plâtre (Just et *al.*, 2010). Pour une solution basique de plâtre hydraté, des facteurs tels que l'épaisseur de la couche et le taux de gâchage entrent en jeu pour cette capacité de stockage. Ainsi, des plaques de plâtre de même nature soumises à haute température (selon le standard ISO 834 par exemple) sur une face présentent des durées de résistance au feu différentes : l'achèvement du palier de température induit par la chaleur latente est observé en face froide après environ 45 min pour une épaisseur de 20 mm, de l'ordre de 2 h pour une épaisseur de 40 mm et 3 h 50 min pour une épaisseur de 60 mm (Rojo, 2013).

Lors d'un événement de type incendie, la question du devenir de cette importante quantité d'eau se pose, en particulier celui lié au transfert de l'eau de déshydratation sous forme vapeur à travers la couche de plâtre et vers les matériaux sous-jacents et le risque de contamination susceptible d'être à l'origine de sels sulfatés solubles. Si l'eau transporte des sulfates en profondeur, la recristallisation de gypse dans les matériaux sous-jacents peut causer d'importants dommages.

Dans le cadre de cet article, nous rappelons tout d'abord quelques éléments clés qui sont couramment pris en compte vis-à-vis du risque de contamination par les ions sulfate. Ensuite, le transfert de masse induit au cours d'un essai de résistance au feu de panneaux de plâtre hydraté d'épaisseur constante et chauffé sur une face selon le standard ISO 834 est abordé. Et au-delà de cette considération, les travaux sont ensuite orientés pour analyser les principaux éléments chimiques susceptibles d'être transportés au cours de ce mécanisme de transfert et en particulier, la détection de sulfates est étudiée de façon à évaluer le risque de contamination.

II. IMPACT DE LA CONTAMINATION DE LA PIERRE DES MONUMENTS PAR DES SOLUTIONS AQUEUSES SELENITEUSES

Soumis aux conditions atmosphériques extérieures ou à d'importants apports d'eau liquide, accidentels ou non, les matériaux à base de plâtre sont susceptibles de se dissoudre et d'enrichir en ions sulfate les eaux qui percolent dans les milieux poreux. Parmi les sels solubles nocifs pour les matériaux de construction (chlorure, nitrate, sulfate de sodium), le gypse est un sel peu hygroscopique et relativement peu soluble (2 g/l d'eau à 20°C). Les principaux facteurs qui gouvernent la cinétique d'endommagement peuvent être formulés comme suit :

- la récurrence cyclique de hautes et basses valeurs de l'humidité relative (HR) de l'air ambiant, contrôle la cristallisation ou au contraire sa déliquescence,

- les volumes d'eau impliqués lors de transferts liquides, la température et le pH, la teneur en gaz dissous (SO_2 , NO_2 , ...) ou encore la pression partielle de CO_2 dissous influent sur la cinétique de dissolution-recristallisation du gypse.

Des apports en eau importants ou la répétition des cycles d'humidification-séchage sont généralement requis pour induire des endommagements significatifs (efflorescences, concrétions) imputables à la cristallisation du gypse (Sabbioni 2003, Saheb *et al.*, 2016), malgré le développement de pressions de cristallisation modestes. Dans le cas particulier des constructions en pierre calcaire, le phénomène d'épigénie du gypse venant en substitution partielle de la calcite, peut également justifier d'importantes quantités de gypse en subsurface. Néanmoins, les valeurs-limites en sulfates présents sous forme de gypse (Collectif, 2006) suggèrent que les pierres des monuments peuvent supporter dans certaines conditions et sans dommage apparent, des teneurs en gypse jusqu'à des concentrations massiques de 5%.

III. TRANSFERT DE MASSE AU COURS D'UN ESSAI FEU SOUS LE STANDARD ISO 834

Pour ce type de solution de protection contre l'incendie constituée de mélanges à base de plâtre, le transfert de masse a fait l'objet d'une étude particulière au travers d'un programme scientifique (Nguyen 2009, Rojo 2013). L'interprétation d'une partie des résultats de panneaux de plâtre β hydraté dosé à E/P = 0,65 (550x550x40 mm³) et chauffé sur une face selon le standard ISO 834, permet de mettre en évidence le signal de variation de masse reporté sur la Figure 1. Dans un premier temps, la masse diminue de manière continue jusqu'à 150 min. Cette diminution est imputable au départ des molécules d'eau de structure, le signal de température en face froide indique que toute la plaque est déshydratée à ce temps. Dans un second temps, la masse tend à se stabiliser avec une légère diminution due à la décomposition de la calcite et à la perte de CO_2 . Pour une chauffe d'une durée fixée (75 min), la répartition des phases principales de la décomposition du gypse est donnée sur la Figure 2 (Mélange *et al.*, 2011), sachant que la composition initiale du plâtre pris à E/P = 0,65 obtenue par DRX est de 89,5% de gypse, 5,0% de calcite et traces de quartz (Rojo 2013). Une généralisation du traitement pour différents essais permet de distinguer localement le transfert de masse, Figure 3. La masse mobilisable dans la matrice consiste principalement en l'eau de structure. La teneur moyenne en eau du matériau sain est de 19,6 % et, au fur et à mesure du temps, le matériau se déshydrate de la face exposée à la face non exposée. Un palier à 7,2 % est observable à partir de 35 min, celui-ci est imputable au palier de déshydratation. Une rupture de pente de la diminution de la masse mobilisable est notamment observable avant (19,6 - 7,2 %) et après le palier (< 7,2%).

Ces résultats montrent tout d'abord un schéma de type transport pour lequel un front de déshydratation se déplaçant à vitesse constante peut être déduit. Un tel mode est justifié par la forte disponibilité de l'eau qui est facilement mobilisée de façon thermo-chimique compte tenu du taux de chauffe qu'impose le standard ISO834 au début de l'essai. Au-delà de 35 min, ce régime est transformé en régime diffusif. Il s'explique par un taux de chauffe qui est plus réduit qu'au début de l'essai et à la moindre disponibilité de l'eau dans le panneau.

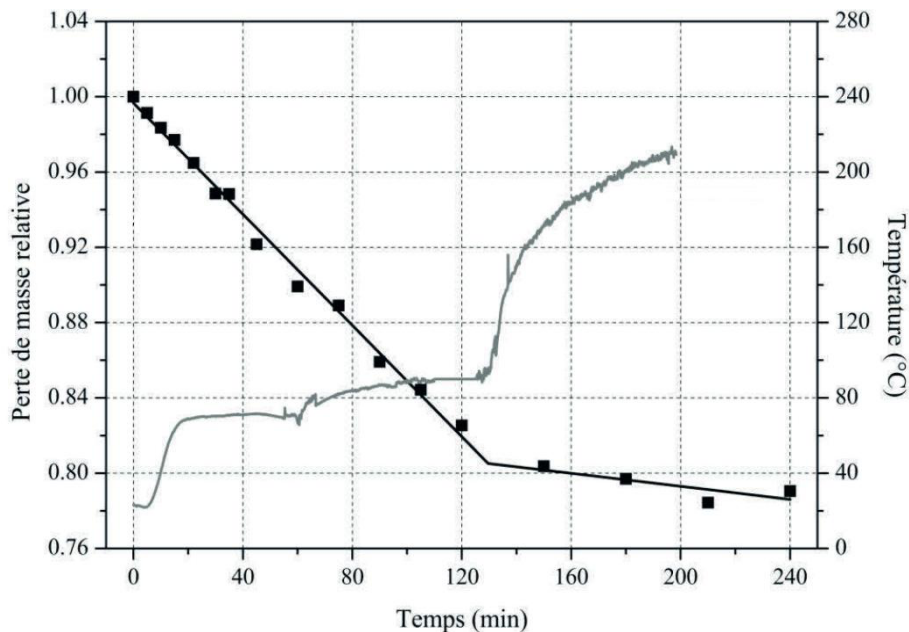


FIGURE 1. Évolution de la masse et de la température en face froide d’un panneau de plâtre β hydraté (550x550x40 mm³, E/P = 0,65) au cours d’un essai de résistance au feu. Chargement thermique selon le standard ISO 834 imposé sur une face. (Rojo, 2013)

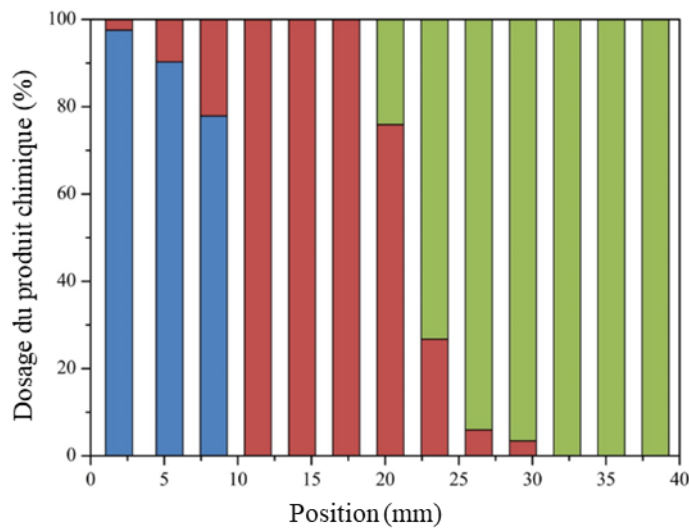


FIGURE 2. Répartition des phases de décomposition chimique du gypse après 75 min d’exposition d’un panneau de 40mm d’épaisseur. Chargement thermique selon le standard ISO 834 imposé sur la face positionnée à 40 mm. En bleu : composition chimique du Gypse ; En rouge : composition chimique de la Bassanite ; En vert : Phase anhydre du Gypse (Mélinge et al., 2011).

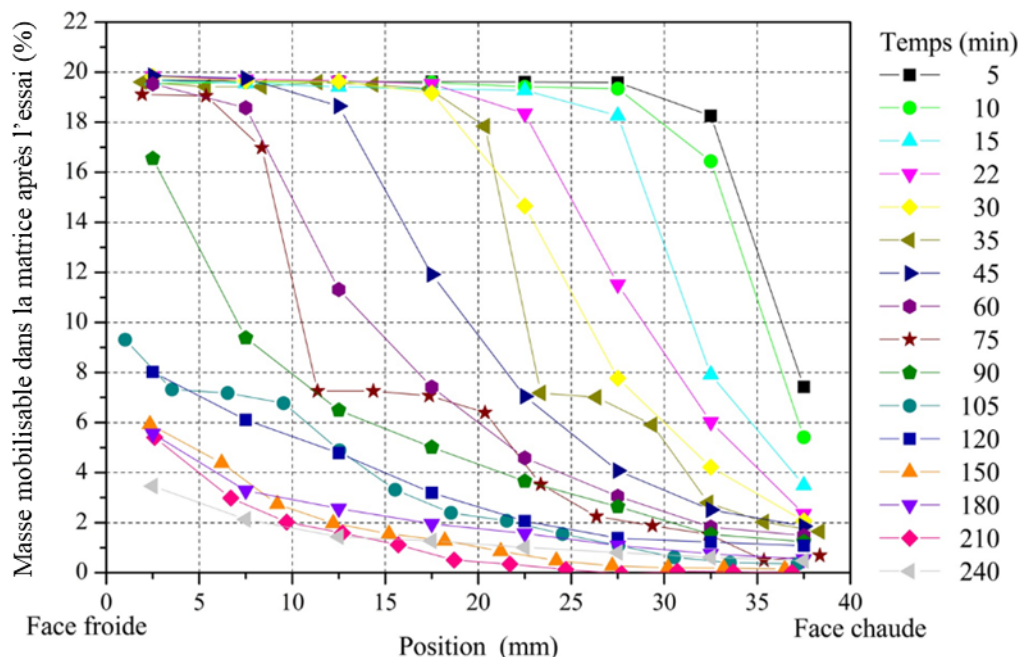


FIGURE 3. Départ de l'eau au cours du temps et répartition entre la face exposée et la face non exposée d'un panneau de plâtre hydraté chauffé sur une face au moyen du standard ISO 834.

Au-delà de ces résultats qui quantifient les quantités d'eau susceptibles d'être transférées vers la structure protégée, il est indispensable de préciser si un tel moteur peut constituer un risque de transfert concomitant des sulfates.

IV. MATÉRIEL ET MÉTHODE

Dans le prolongement des travaux évoqués ci avant, des plaques de plâtre ont été préparées à partir du même hémihydrate β industriel (Extha Iberica) gâché à l'eau avec un taux de gâchage de 0,7 présentant une composition similaire au plâtre pris précédent (89,5% de gypse, 5,0% de calcite et traces de quartz). Les dimensions de la plaque (13,5x13,5x2,5 cm) permettent de l'encastrier dans l'ouverture d'un four Carbolite CWF 1100°C. Le dispositif expérimental mis en place pour cette étude est présenté sur la Figure 4. La plaque de plâtre est encastrée dans le four en configuration porte ouverte, préchauffé à 500°C. Au cours du test, la face moulée de l'échantillon est exposée à la consigne en température du four, tandis que l'autre face est exposée à la température de la salle d'essais (22°C). Après mise en place de la plaque, la température dans le four est stabilisée aux alentours de 400°C. Cette condition suffit à garantir la déshydratation du gypse et la formation d'anhydrite III.

À différents intervalles de temps, un matériau non tissé souple contenant des super absorbants distribués de manière homogène est fixé sur un support et mis en contact avec la face froide pendant une durée de 30 s à 2 min afin de piéger la vapeur d'eau libérée lors de la déshydratation. Le matériau est ensuite rapidement pesé après imprégnation et conservé dans un sac étanche.

L'expérience dure environ 1 h, la plaque de plâtre est pesée avant et après la chauffe afin d'estimer la masse d'eau perdue.

La température dans le four est mesurée à l'aide d'un thermocouple type K, cette température est considérée comme égale à la température en face exposée. Un capteur de température est également placé à l'extérieur pour mesurer la température ambiante.

L'eau récupérée par les super absorbants est analysée par chromatographie ionique après extraction des ions solubles selon le protocole EN16455 (2014). Pour cette mesure, 0.5 g de super absorbant sont prélevés du matériau utilisé et mis en solution avec un rapport de dilution 1/1000. Après 3 jours de mélange, la solution est analysée.

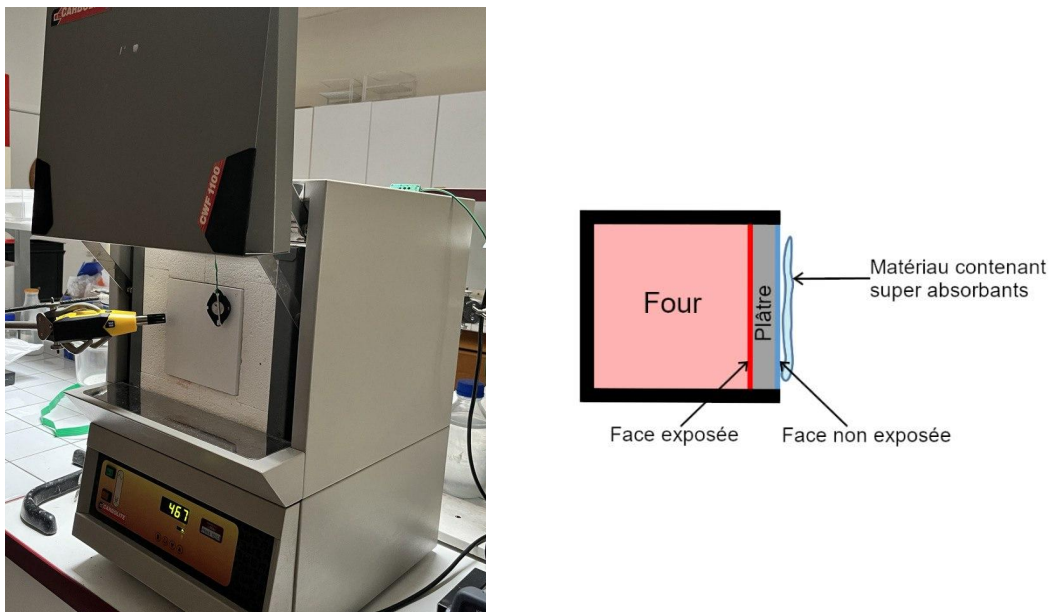


FIGURE 4. Photo du dispositif avec la plaque de plâtre encastrée dans le four et schéma expérimental

V. RÉSULTATS ET DISCUSSION

A. Flux massique mesuré

La prise en masse des matériaux non tissés absorbants recueillis lors de l'expérience permet de calculer le flux massique au cours du temps. L'évolution du flux massique est présentée sur la Figure 5. Dès 2 min d'expérience, un flux significatif est observable et indique que l'eau de déshydratation issue de la surface exposée a déjà percolé à travers les 2,5 cm d'épaisseur de la plaque. Le flux augmente progressivement jusqu'à une valeur de $15 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ après 9 min puis diminue de manière relativement linéaire.

La variation de masse de la plaque de plâtre indique une perte de 12 % massique en fin d'expérience. Le plâtre pris contient environ 21 % en masse d'eau liée chimiquement (Axenenko and Thorpe, 1996; Badens et al., 1998). La déshydratation n'est donc pas complète sur toute

l'épaisseur de la plaque après 1 h d'exposition à 400°C. Le flux massique décroît donc de manière plus progressive jusqu'à atteindre une valeur nulle lorsque toute l'eau aura été consommée.

Il est à noter que cette mesure de flux ne permet pas une mesure quantitative du flux réel. En effet, à partir du flux mesuré en prenant en compte la durée de l'expérience et la surface étudiée, la masse d'eau provenant de ce flux est estimée à 7,8 g contre une perte de masse effectivement mesurée de 59,1 g. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les super absorbants n'ont pas absorbé tout le flux car toute la vapeur d'eau sortante n'est pas condensée sur le dispositif de récupération. Cette mesure permet cependant de s'assurer de la présence de ce flux et d'en estimer les variations au cours du temps.

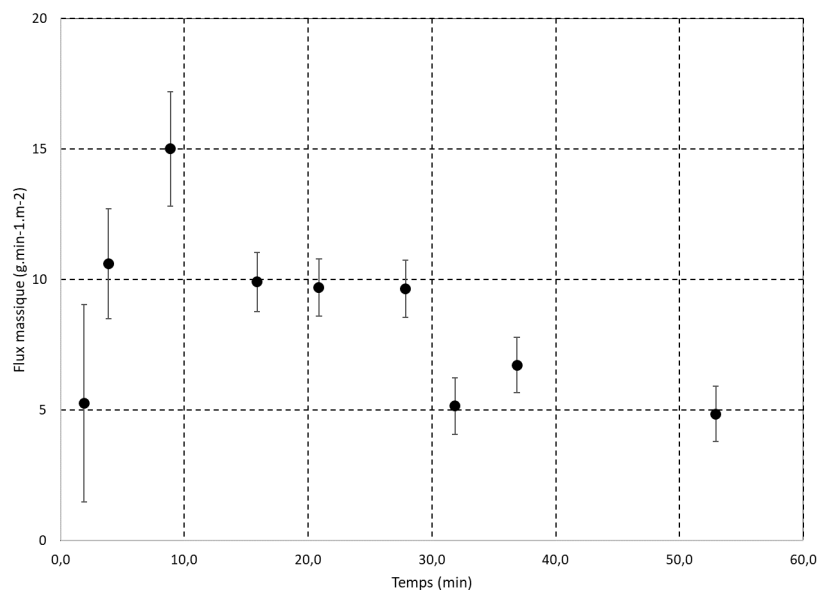


FIGURE 5. Evolution du flux massique et de la température face exposée en fonction du temps

B. Dosage des sulfates

Les analyses par chromatographie ionique à partir de super absorbants exposés à la vapeur d'eau sont présentées Tableau 1. Une analyse d'un échantillon témoin à partir de super absorbants seuls a été effectuée ainsi que sur les trois premiers tissus ayant présenté une prise en masse notable 2, 4 et 9 min après le début de l'essai. Les super absorbants ayant adsorbé de l'eau de déshydratation ne montrent pas une quantité significativement différente en ions sulfate par rapport au blanc. Ceci laisse supposer que l'eau de déshydratation ne contient pas de sulfate et ne présente donc pas de risque de contamination.

Ce résultat est cependant à relativiser car le pourcentage massique obtenu pour le blanc est relativement élevé. Il est probable que des sulfates soient déjà présents dans les super absorbants utilisés. De plus, la précision de la mesure est à approfondir. En effet, si la précision de la mesure de chromatographie est importante (0,01%), les phénomènes à étudier plus en détail à partir d'un flux de vapeur contenant des sulfates potentiels sont, d'une part, la quantité de sulfate absorbée

lors du passage du flux à travers les super absorbants et, d'autre part, la quantité de sulfate récupérée dans l'eau de dilution. Ce sont des éléments qui seront notamment apportés par la suite avec la poursuite du programme scientifique.

TABLEAU 1. Pourcentage massique de plusieurs échantillons – un blanc et trois super absorbants contenant de l'eau de déshydratation 2, 4 et 9 minutes après l'essai.

Échantillon	% massique
Témoin	0,36
2min	0,38
4min	0,34
9min	0,36

VI. CONCLUSION

Pour le moment, un risque de contamination dû aux sulfates attribué à la déshydratation du gypse au cours d'un feu simulé n'est pas mis en évidence mais cet aspect sera approfondi dans de futurs essais. Le risque principal semble être davantage lié à la quantité de vapeur d'eau dégagée lors de la déshydratation et au ruissellement d'eau qui peut se produire sur les ouvrages incendiés qui se retrouvent en contact direct des pluies par exemple ou lors de l'intervention des professionnels du feu.

Le dispositif expérimental élaboré ici permet d'évaluer la variation du flux massique d'eau de déshydratation au cours du temps. Il en ressort notamment qu'un flux significatif est mesuré dès 2 minutes après la mise en place de la plaque. La déshydratation due à la température de 400°C en face exposée se produit donc rapidement et la vapeur traverse les 2,5 cm d'épaisseur de la plaque en moins de 2 minutes. Le flux atteint un maximum 9 minutes après la mise en place, ce qui serait le moment le plus critique où la pression de vapeur d'eau serait la plus élevée.

Afin d'approfondir cette étude, l'influence de l'épaisseur de la plaque et du taux de gâchage sont des facteurs à prendre en compte, ces paramètres jouant sur la quantité d'eau en présence.

Au-delà de cette première partie des travaux qui constitue une phase de faisabilité, le dispositif expérimental est en cours d'amélioration afin de mesurer en continu le débit massique en intégrant notamment la pression de vapeur d'eau et en réduisant notablement les pertes.

VII. REFERENCES

- Axenenko, O., Thorpe, G., 1996. The modelling of dehydration and stress analysis of gypsum plasterboards exposed to fire. *Computational Materials Science* 6, 281–294. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00019-5](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00019-5)
- Badens, E., Llewellyn, P., Fulconis, J.M., Jourdan, C., Veessler, S., Boistelle, R., Rouquerol, F., 1998. Study of Gypsum Dehydration by Controlled Transformation Rate Thermal Analysis (CRTA). *Journal of Solid State Chemistry* 139, 37–44. <https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7797>
- Collectif, 2006. « Ouvrage en maçonnerie. Fascicule technique », *Mission Etude et Travaux*, Ministère de la Culture et de la Communication, Direction de l'Architecture et du Patrimoine, Paris, 212 p

- EN 16455, 2014. Conservation du patrimoine culturel. Extraction et détermination des sels solubles dans la pierre naturelle et les matériaux associés utilisés dans le patrimoine culturel, Afnor
- Just, A., Schmid, J., König, J., 2010. Gypsum plasterboards used as fire protection-Analysis of a database.
- Mélinge Y., Nguyen K.S., Daiguebonne C., Guillou O., Freslon S., Lanos C., 2011. One-Dimensional-Time Study of the Dehydration of Plasterboards Under Standard Fire Condition (ISO 834): Thermo-Chemical Analysis, *Journal of Fire Sciences*, Volume 29 Issue 4, pp. 299 – 316
- Murat, M., 1982. Sulfates de calcium et matériaux dérivés. Rapport de synthèse sur les méthodes d'analyse (détermination de la composition chimique et minéralogique). *Matériaux et Construction* 15, 63–91.
- Rojo, A., 2013. Etude de la structuration et du comportement de matériaux à base de gypse sous condition incendie (Thèse de doctorat). Rennes, INSA.
- Nguyen K.S., 2005. Modélisation numérique du comportement thermique de matériaux du Génie Civil – Application à la protection au feu des structures (Thèse de doctorat). Rennes, INSA.
- Sabbioni C., 2003. Mechanisms of air pollution damage to stone, in “The Effects of Air Pollution on the Built Environment”, Imperial College Press, *Air Pollution Reviews* Vol 2, pp.63-106
- Saheb M., Chabas A., Mertz J.-D., Colas E., Rozenbaum O., Sizun J.-P., Nowak S., Gentaz L., Verney-Carron A., 2016. Weathering of limestone after several decades in an urban environment, *Corrosion Science*, 111, 742–752
- Syndicat National des Industries du Plâtre, 1982. *Le Plâtre: physico-chimie, fabrication et emplois*. Eyrolles.