

Modélisation chimio-mécanique de pâtes de ciment exposées aux attaques sulfatiques externes

A. Soive¹, S.-Y. Alam², A. Loukili²

¹*Cerema, Univ Gustave Eiffel, UMR MCD, F-13100 Aix-en-Provence, France*

²*Nantes Université, Ecole Centrale Nantes, CNRS, GeM, UMR 6183, F-44000, Nantes, France*

RESUME

Les matériaux cimentaires exposés aux sulfates se dégradent à cause de réactions physico-chimiques en leur sein. L'expansion résultante est usuellement attribuée à la pression de cristallisation de l'ettringite qui se forme dans un milieu supersaturé et dans les petits pores.

D'un point de vue numérique, la plupart des modèles s'inspirent des travaux de Tixier et Mobasher dans lesquels une partie de la précipitation d'ettringite conduit à une expansion du matériau. Néanmoins la quantification de la « partie » d'ettringite responsable de l'expansion est encore mal comprise.

Dans la présente étude, un modèle dans lequel aucun paramètre associé à cette « part » d'ettringite est proposé. Il se base sur la quantité de sulfates désorbés après avoir été préalablement adsorbés sur les C-S-H. Ces sulfates ainsi que les monosulfates présents sont considérés comme responsable de l'expansion.

Un modèle chimio-mécanique basé sur des études antérieures est décrit. Les résultats numériques sur un CEM I et un CEM I résistant aux sulfates sont comparés à des résultats expérimentaux. Ils montrent une bonne corrélation entre expérimental et numérique et suggère un rôle important des sulfates désorbés dans la dégradation des matériaux.

Mots-clefs : attaque sulfatique externe, modèle chimio-mécanique, adsorption de sulfates

I. INTRODUCTION

La présence de sulfates contenus dans les sols ou dans les eaux en contact avec les matériaux cimentaires peut affecter leur durabilité. Les matériaux exposés sont le lieu de la propagation des ions sulfates, lesquels peuvent réagir avec la matrice cimentaire et conduire à des réactions physico-chimiques dont les conséquences mécaniques peuvent être délétères. Le matériau s'adoucit et perd une partie de sa cohésion. Des gonflements ont également lieu en son sein et entraînent des fissures, des augmentations de perméabilité et des diminutions de propriétés mécaniques.

Le gonflement du matériau est usuellement attribué à une pression de cristallisation qui s'exerce sur les parois des pores du matériau. Cette cristallisation est allouée à la précipitation, dans des

tailles de pores inférieures à 50 nm, d'une ettringite dense dans un milieu nécessairement supersaturé (Yu et al., 2013).

D'un point de vue numérique, la plupart des modèles s'inspirent des travaux de Tixier et Mobasher qui montrent qu'une partie seulement de l'ettringite précipitée conduit à l'expansion du matériau (Tixier and Mobasher, 2003). Par exemple, Bary et al. ont développé un modèle basé sur un modèle de transport réactif d'une part permettant de calculer la quantité d'ettringite précipitée et un modèle d'homogénéisation d'autre part utilisant la microstructure et sa morphologie pour déduire le comportement mécanique du matériau (Bary et al., 2014). Yu et al. proposent un modèle qui tient compte de la distribution porale du matériau afin de prendre en compte la localisation du phénomène (Yu et al., 2013).

Néanmoins, la quantification de cette part d'ettringite responsable des dégradations est encore méconnue. Gu et al. proposent un modèle poromécanique qui s'appuie sur la théorie de la pression de cristallisation de l'ettringite et dont le processus s'effectue en deux cinétiques distinctes : l'une est attribuée à la précipitation de l'ettringite dans des pores de plus en plus petits, l'autre est associée à la déformation résultante (Gu et al., 2022). Par ailleurs, une étude sur un mortier hydraté montre que le gonflement peut être attribué à la formation d'ettringite dans les C-S-H (Yu et al., 2013). Pour certains auteurs, le gonflement est essentiellement dû à la transformation des monosulfoaluminates mélangés étroitement avec les C-S-H à l'échelle submicrométrique (Schmidt et al., 2009 ; Yu et al., 2013). Or, une part des sulfates conduisant à cette transformation provient de la désorption des sulfates initialement adsorbés sur les C-S-H. Les conséquences mécaniques restent toutefois à montrer pour valider l'hypothèse.

Dans la présente étude, un modèle chimio-mécanique est proposé. La partie chimique suppose un rôle important joué par les sulfates désorbés par les C-S-H. Les conséquences mécaniques s'inspirent des travaux de Bary et al. sur la description multi-échelles de la morphologie d'un mortier (Bary et al., 2014). Les sulfates relâchés et la présence de monosulfoaluminate sont considérés comme les seuls responsables du gonflement. Ainsi, aucun paramètre associé à la part d'ettringite responsable de la dégradation est considéré.

Cet article est construit comme suit. Dans une première partie, une description du modèle est faite. Dans une deuxième, les rôles de la complexation de surface et des cinétiques de dissolution/précipitation sont rappelés afin de proposer un scénario de dégradation. Dans une troisième partie, les résultats du modèle sont exposés en termes de déformation macroscopique et sont comparés à des mesures expérimentales.

II. PRINCIPE DU MODELE

Le modèle présenté ici s'appuie sur un modèle de transport réactif couplé à un modèle d'homogénéisation. Le modèle de transport réactif utilisé est détaillé dans (Soive and Tran, 2017). Sa particularité est de prendre en compte d'une part un transport multi-ionique et des réactions chimiques décrites dans des bases de données thermochimiques et d'autre part l'adsorption des ions sur les C-S-H et les cinétiques des réactions chimiques.

Pour la partie mécanique, le modèle s'inspire des travaux de Bary et al. sur la description multi-échelles de la morphologie d'un mortier (Bary et al., 2014). La morphologie de la microstructure est

illustrée sur la figure 1. Elle est constituée d'une pâte de ciment composée d'un grain de ciment anhydre sphérique autour duquel se sont formées des couches concentriques de C-S-H denses et moins denses. Ces C-S-H contiennent eux-mêmes des hydrates et des pores capillaires. A l'échelle du mortier, les grains de sable sont immergés dans la pâte de ciment précédemment décrite.

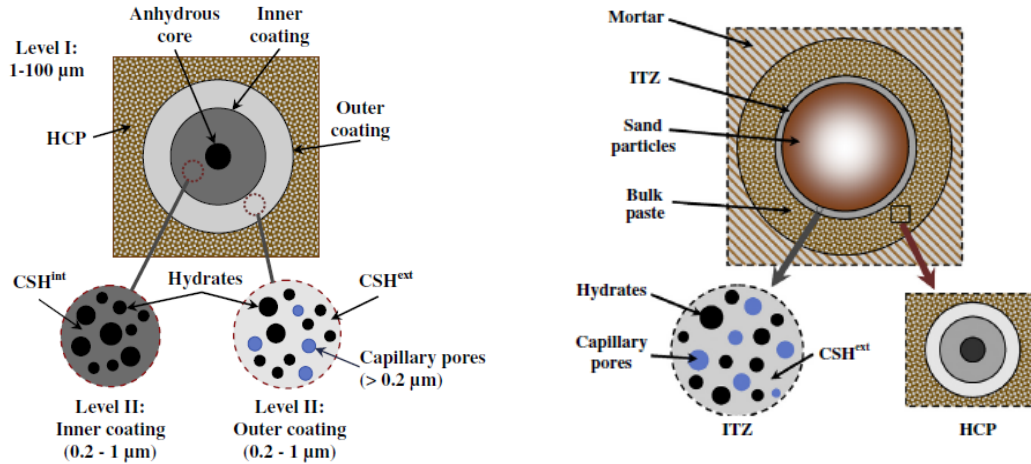


Figure 1 : Morphologie multi-échelles d'un mortier proposée par Bary et al. (Bary et al., 2014)

Dans ce modèle, les déformations apparaissent à l'échelle des C-S-H par la transformation du monosulfoaluminate en ettringite en présence de calcium issu de la lixiviation du milieu et des sulfates relâchés. Ces transformations conduisent à des déformations locales. Ces déformations, élastiques locales ϵ^* (cf. Equation 1) et contraintes par le milieu environnant, conduisent elles-mêmes à des déformations à des échelles supérieures en réduisant également la taille des pores.

$$\epsilon^* = \frac{1}{3} (\phi_{ettringite} - \phi_{monosulfate}) \quad (\text{Equation 1})$$

où $\phi_{ettringite}$ et $\phi_{monosulfate}$ sont les fractions volumiques d'ettringite et de monosulfoaluminate, respectivement.

Les couches de C-S-H et l'ITZ sont représentées par un schéma de Mori-Tanaka. Les modèles de pâte et de mortier sont représentés par un modèle multicouches. Le modèle s'appuie sur la librairie echoes (Barthélémy, 2024).

II. ROLE DE LA COMPLEXATION DE SURFACE

Yu et al. ont montré que le gonflement peut être attribué à la formation d'ettringite dans les C-S-H (Yu et al., 2013). Or, pour que cette ettringite puisse se former à l'échelle des C-S-H, il faut d'une part que des ions sulfates soient présents dans les C-S-H et, d'autre part, que des ions calcium et des aluminates le soient aussi. Il faut, en outre, que la concentration en ions calcium et sulfate soit supérieure à celle de l'état d'équilibre.

Une source d'aluminates, les monosulfoaluminates, est initialement étroitement mélangés avec les C-S-H à l'échelle submicrométrique sous forme de poches (Yu et al., 2013). La source de calcium est elle aussi présente initialement. La concentration en ions sulfate, quant à elle, peut provenir de la diffusion des ions sulfates provenant de l'extérieur ou de la désorption des sulfates précédemment adsorbés sur les C-S-H.

La figure 2 illustre la comparaison des résultats expérimentaux et numériques de deux pâtes de ciment exposées à deux solutions de sulfate de sodium concentrées à 3 et 4 g/l, respectivement. Les résultats numériques de cette étude faite précédemment (Soive and Tran, 2017) montrent une quantité de sulfates adsorbés sur les C-S-H non négligeable. Ces sulfates sont, en outre, susceptibles de se désorbés dans la solution interstitielle, au niveau des C-S-H, lors de la décalcification ou la dissolution des C-S-H.

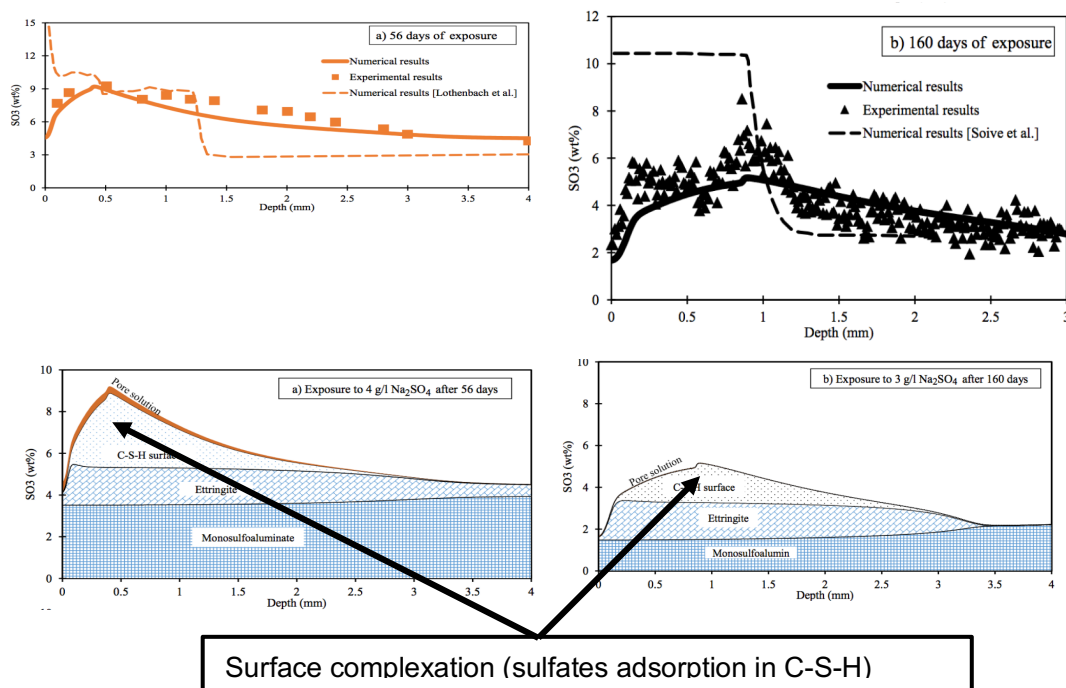


Figure 2 : Propagation des sulfates dans deux pâtes de ciment. Comparaison des profils numériques et expérimentaux (haut). Sulfates adsorbés, précipités et en solution (bas). D'après (Soive and Tran, 2017).

En effet, l'adsorption des ions sur les C-S-H étant considérée comme instantanée, l'augmentation de la concentration en sulfates lors du processus de diffusion conduit à une adsorption (instantanée) d'une partie des sulfates sur les C-S-H et d'une réaction chimique (plus lente) de ces sulfates avec d'autres espèces chimiques. Le relargage des sulfates en solution se fait alors dans un second temps et peut conduire à la précipitation d'ettringite délétère mécaniquement.

III. SIMULATION DU COMPORTEMENT MECANIQUE ET COMPARAISON EXPERIMENTALE

Une précédente étude réalisée en laboratoire a consisté en une exposition d'éprouvettes cylindriques de hauteur 160 mm et de diamètre 20 mm à une solution contenant des sulfates (3g de Na_2SO_4 à 20 °C). Ces éprouvettes étaient protégées de l'intrusion de sulfates sur ses parties plates par une résine époxy étanche. L'expérimentation ainsi que des résultats en termes de déformations radiales sont détaillés dans (Massaad et al., 2016).

Etant donnée la symétrie de révolution de l'éprouvette, la simulation a été effectuée en 1D. La figure 3 représente le profil de la concentration en sulfates dans le matériau, les contributions des sulfates en solution, chimiquement liés et adsorbés étant dissociées. L'axe de symétrie est positionné à $x=0$. L'éprouvette est exposée à la solution à $x = 10$ mm. On peut noter une contribution très marginale de la concentration en solution par rapport aux autres contributions. On peut également remarquer une précipitation de l'ettringite dont une part se fait au détriment de la dissolution du monosulfate foaluminate. Enfin, il est à noter que l'adsorption des sulfates sur les C-S-H est bien présente et représente une part significative des sulfates fixés.

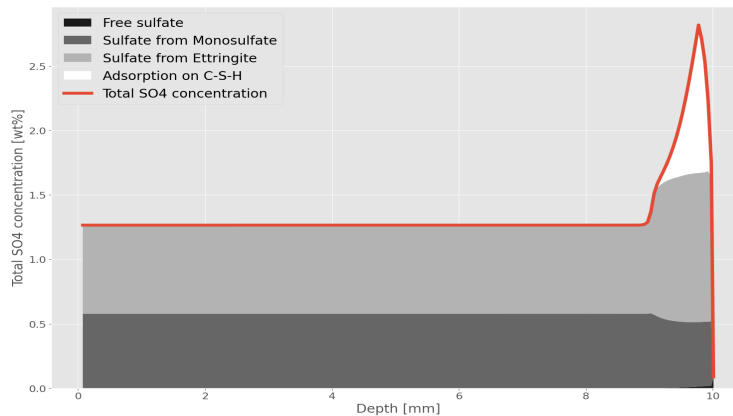
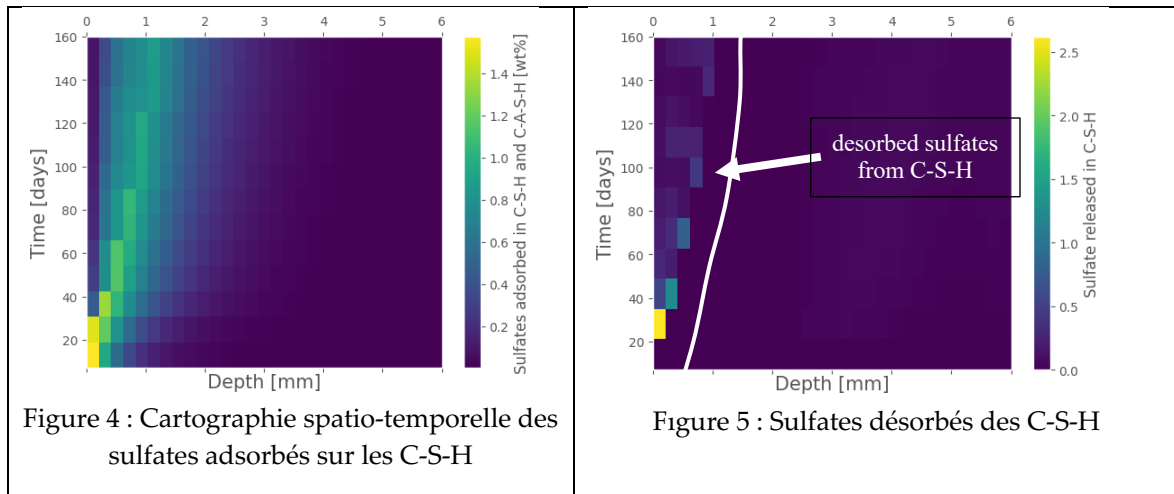


Figure 3 : Profil de la concentration en sulfate en fonction de la profondeur après 160 jours d'exposition.

Afin d'obtenir la quantité de sulfate désorbée au sein des C-S-H, la quantité de sulfate adsorbée a été calculée à plusieurs échéances de temps. La différence de ces quantités d'un pas de temps à l'autre est supposée représenter la quantité de sulfate désorbée. La figure 4 expose l'évolution spatio-temporelle de la quantité de sulfate adsorbée par les C-S-H. Ces résultats montrent que le "front" de sulfate adsorbé se déplace plus profondément dans le matériau au fur et à mesure que les sulfates pénètrent dans le matériau. Ils montrent également que ce "front" se disperse avec le temps. La figure 5, quant à elle, expose la quantité de sulfate désorbée. Les résultats montrent une tendance qui suit celle des sulfates adsorbés.



A partir de ces résultats, il est alors possible de déduire la déformation macroscopique radiale de l'éprouvette cylindrique. L'hypothèse principale réside dans le fait de supposer que les sulfates désorbés peuvent réagir (en totalité ou en partie) avec les monosulfoaluminates présents dans les C-S-H (Yu et al., 2013). Le modèle d'homogénéisation permet alors de calculer la déformation macroscopique à partir de la déformation libre ϵ^* (Equation 1) imposée au sein de chaque type de C-S-H (cf. Figure 1). En effet, cette déformation libre permet de calculer les déformations de chaque couche de C-S-H grâce au tenseur de localisation des déformations, la déformation libre étant, à l'échelle des C-S-H, provoquée par la précipitation d'ettringite et par la différence de volume molaire avec le monosulfoaluminate.

La figure 6 expose les résultats numériques de l'évolution de la déformation radiale en fonction du temps ainsi que les résultats issus du travail expérimental de Massaad et al. (Massaad et al., 2016). Les résultats sont extrêmement encourageants puisqu'ils parviennent à reproduire la tendance du début de la courbe de déformation. La seconde partie de la déformation, faisant intervenir d'autres phénomènes couplés comme la fissuration ou l'augmentation de la diffusion des ions sulfates du fait des ouvertures de fissures, n'est pas prise en compte dans le modèle.

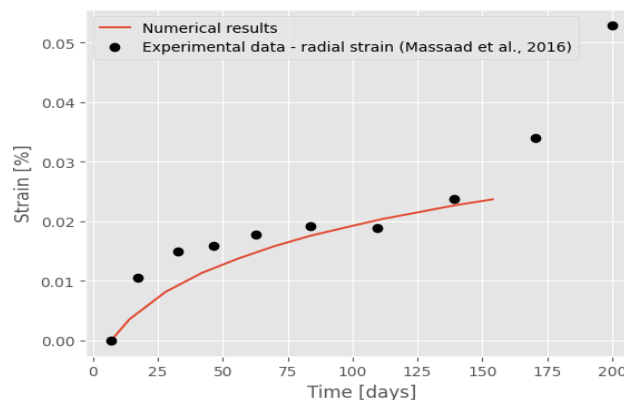


Figure 6 : Evolution des déformations radiales macroscopiques en fonction du temps (coefficient de diffusion égal à $1.10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).

Néanmoins, le coefficient de diffusion adopté dans la simulation n'a pas pu être comparé à celui du matériau, celui-ci n'ayant pas été mesuré. Or, l'amplitude de la déformation est dépendante de la valeur du coefficient de diffusion. En effet, le fait de doubler la valeur du coefficient de diffusion conduit à une comparaison entre résultats expérimentaux et numériques moins favorable (cf. Figure 7).

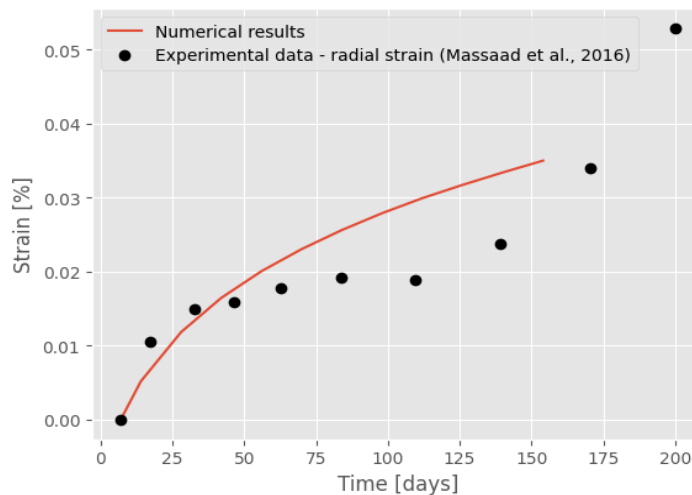


Figure 7 : Evolution des déformations radiales macroscopiques en fonction du temps (coefficient de diffusion égal à $2.10^{-12}m^2/s$).

IV. CONCLUSION

L'objectif de la présente étude était d'effectuer une expérimentation numérique afin d'aider à identifier les causes du gonflement d'un mortier exposé à une attaque sulfatique externe. Cette expérimentation visait à tester l'hypothèse selon laquelle la principale cause de la déformation du matériau cimentaire testé était la précipitation d'ettringite au sein des C-S-H due à la désorption d'ions sulfates préalablement adsorbés sur le C-S-H. Un modèle chimio-mécanique a donc été mis en place en s'appuyant sur un modèle de transport réactif et un modèle d'homogénéisation.

L'étude a permis de montrer que le modèle de transport réactif était en capacité à calculer la part d'ions sulfate adsorbée par les C-S-H, comme l'ont montré de précédentes études. Le calcul des ions désorbés par les C-S-H lors du processus de diffusion des ions de la solution en contact dans le matériau peut alors être déduit. Le modèle, quant à lui, permet, à partir d'une description de la morphologie microstructurale du matériau d'imposer une déformation libre au sein de C-S-H qui est le résultat de la précipitation d'ettringite.

Ce modèle, qui s'affranchit du choix critiquable de prendre une « proportion » d'ettringite responsable des déformations, autorise à lister plusieurs enseignements :

- les résultats sont très encourageants puisque l'ordre de grandeur des déformations radiales obtenues est équivalent à celui obtenu expérimentalement ;
- de ce fait, la « proportion » d'ettringite responsable des déformations peut être calculée ;

- les sulfates désorbés semblent jouer un rôle important dans le processus de déformation ;
- le coefficient de diffusion joue toutefois un rôle important également, rendant la mesure ou le calcul du coefficient effectif indispensable ;
- le comportement élastique à l'échelle des C-S-H est critiquable et ne permet pas de simuler la deuxième partie de la courbe de déformation qui augmente rapidement après une première évolution asymptotique ;
- enfin, si les résultats semblent assez universels dans le sens où le modèle s'appuie sur des phénomènes physiques peu empiriques (bases de données thermo-chimiques, prise en compte de la diffusion, des réactions chimiques, de l'adsorption), il convient de continuer l'étude sur des matériaux cimentaires résistants aux sulfates et bas carbone.

REFERENCES

- Barthélémy, J.-F., 2024. Echoes: Extended Calculator of HOmogenization Schemes. <https://doi.org/10.5281/zenodo.10559657>
- Bary, B., Leterrier, N., Deville, E., Le, P., 2014. Coupled chemo-transport-mechanical modelling and numerical simulation of external sulfate attack in mortar. *Cement and Concrete Composites* 49, 70–83.
- Gu, Y., Dangla, P., Martin, R.-P., Omikrine Metalsi, O., Fen-Chong, T., 2022. Modeling the sulfate attack induced expansion of cementitious materials based on interface-controlled crystal growth mechanisms. *Cement and Concrete Research* 152, 106676. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106676>
- Massaad, G., Rozière, E., Loukili, A., Izoret, L., 2016. Advanced testing and performance specifications for the cementitious materials under external sulfate attacks. *Construction and Building Materials* 127, 918–931. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.133>
- Schmidt, T., Lothenbach, B., Romer, M., Neuenschwander, J., Scrivener, K., 2009. Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements. *Cement and Concrete Research* 39, 1111–1121.
- Soive, A., Tran, V.-Q., 2017. External sulfate attack of cementitious materials: New insights gained through numerical modeling including dissolution/precipitation kinetics and surface complexation. *Cement and Concrete Composites* 83, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.024>
- Tixier, R., Mobasher, B., 2003. Modeling of Damage in Cement-Based Materials Subjected to External Sulfate Attack. I : Formulation. *Journal of Materials in Civil Engineering* 15, 305–313.
- Yu, C., Sun, W., Scrivener, K., 2013. Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research* 43, 105–111.