
Proposition de scénario de dégradation des matériaux cimentaires exposés aux attaques sulfatiques externes

Zadi Louis¹, Soive Anthony¹, Tabare Manon²

¹ Cerema Méditerranée, Pôle d'activités des Milles Avenue Albert Einstein – CS 70499 – 13593 Aix-en-Provence

² Cerema Normandie-Centre, 10 Chemin de la Poudrière, 76120 Le Grand-Quevilly

RÉSUMÉ. Les nombreuses investigations menées dans le cadre de l'étude de la durabilité des bétons ont montré que l'expansion volumique est le principal phénomène responsable de la dégradation des matériaux cimentaires soumis aux agressions sulfatiques. En prenant en compte les cinétiques de dissolution/précipitation des différentes espèces solides, des modèles numériques ont permis de montrer que la précipitation de l'ettringite serait la principale cause de cette expansion. Toutefois, ces études ne présentent pas clairement l'ordre chronologique d'apparition des différents processus conduisant à la précipitation de cette ettringite, bien que ces processus soient relativement bien connus. Dans la présente étude, nous proposons un scénario de dégradation des bétons en se basant sur l'analyse des résultats d'études numériques antérieures, réalisées sur des pâtes de ciment de type CEM 1 en contact avec une solution de sulfate de sodium concentrée à 3g/l et 4g/l. L'analyse comparative des produits de solubilité des différentes réactions montre que les différents processus s'enchaînent suivant un ordre bien déterminé et permet de mieux comprendre l'origine de la dégradation des matériaux cimentaires.

MOTS-CLÉS: attaques sulfatiques, cinétique de réaction, précipitation, dissolution, complexation de surface, ettringite

ABSTRACT. The investigations carried out as part of the study of the concrete durability have shown that volume expansion is the main phenomenon responsible for the degradation of cement-based materials subjected to sulphate attack. Taking into account the kinetics of dissolution/precipitation reaction of the different solid species, numerical models shown that the precipitation of ettringite is the main cause of this expansion. However, these studies do not clearly show the chronological order of appearance of the various processes leading to the precipitation of this ettringite, although these processes are relatively well known. In the present study, we propose a concrete degradation scenario based on the results of previous numerical studies analysis, carried out on CEM 1 type cement pastes in contact with a 3g/l and 4g/l of sodium sulfate solution respectively. The comparative analysis of the solubility products of the various reactions shows that the different processes are linked in a well-defined order and makes it possible to better understand the origin of the cement-based materials degradation.

KEY WORDS: sulphate attack, chemical reaction kinetics, precipitation, dissolution, surface complexation, ettringite

1. Introduction

La propagation d'ions sulfates dans un matériau cimentaire peut entraîner des réactions de dissolution/précipitation pouvant aboutir notamment à des phénomènes de décohésion, d'expansion et d'adoucissement mécanique sur des zones de dégradation bien séparées [GoTa92]□. Ces mécanismes ne sont néanmoins pas bien connus.

Par ailleurs, lors de la dégradation des matériaux, une période d'initiation ou de latence est observée durant laquelle de très petites déformations ainsi que des précipités tels que l'ettringite, le gypse ou la thaumasite apparaissent. La précipitation d'ettringite est souvent considérée comme responsable de l'expansion. De nombreuses observations montrent que la porosité du matériau est remplie totalement ou partiellement d'ettringite dans les parties dégradées du matériau [SLRN09, ToBa10]□. Certains auteurs écrivent que la pression conduisant à l'expansion est essentiellement due à la conversion des cristaux de monosulfoaluminate contenus dans les C-S-H en ettringite [SLRN09, YuSS13]□.

D'un point de vue numérique, les modèles couplés géochimie/transport peuvent aider à mieux comprendre les phénomènes physiques mis en jeu. Plusieurs modèles ont déjà été exposés dans la littérature [LBBS10, MaSM04, SoRL16]□□. Les auteurs de ces études considèrent que les réactions chimiques sont rapides devant les phénomènes de diffusion. Ils font donc l'hypothèse de réactions instantanées et d'un équilibre thermodynamique local. Une telle hypothèse conduit à des variations abruptes de la quantité des minéraux en jeu. Néanmoins, ces variations abruptes ne sont pas observées expérimentalement [LBBS10, SoRL16]. Dans une étude récente, Soive et Tran [SoTr17]□ ont montré que la prise en compte des cinétiques de dissolution/précipitation des espèces minérales et de la complexation de surface des sulfates sur les C-S-H permet de reproduire fidèlement les profils expérimentaux de SO_3 en fonction de la profondeur sur deux bétons différents.

Sur la base du modèle développé précédemment [SoTr17]□, le principal objectif de la présente étude est de proposer un scénario de dégradation des matériaux cimentaires exposés aux attaques sulfatiques. Pour cela, une analyse des précédents résultats numériques est effectuée en s'intéressant à l'ordre dans lequel les mécanismes physico-chimiques (complexation, précipitation d'ettringite) s'enchaînent. En particulier, l'écriture des équations chimiques des réactions ainsi que la comparaison des produits de solubilité et constantes d'équilibre sont éclairantes.

2. Description du modèle et des équations physico-chimiques

Dans le milieu poreux considéré comme saturé, le transport d'espèces ioniques peut être décrit par un modèle de diffusion auquel est adjoind un terme source, q_j ($\text{mol.m}^3.\text{s}^{-1}$), permettant de prendre en compte les réactions physico-chimiques ayant lieu au sein du matériau.

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = \text{div} \left(D_e \vec{\nabla} c_j \right) + q_j$$

où D_e est le coefficient de diffusion des espèces ioniques ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$), c_j sa concentration (mol.m^{-3}).

Les réactions chimiques sont, quant à elles, décrites par un système d'équations tenant compte du produit de solubilité de chaque espèce solide. Ces réactions comprennent notamment les éventuelles dissolutions/précipitations des Jennite, Tobermorite, Portlandite, Monosulfoaluminate, Ettringite, et Hydrotalcite (cf. [SoTr17]□). En outre, en dehors de cette description classique, deux points ont été intégrés au modèle : la complexation de surface et les cinétiques de précipitation/dissolution.

En ce qui concerne la complexation de surface, les modèles qui la décrivent prennent en compte les réactions d'adsorption des ions à la surface des espèces solides ainsi que les champs électrostatiques créés en surface. Elakneswaran et al. [EINS10]□ proposent de décrire finement l'adsorption des ions chlorures par un modèle de complexation de surface. Ces processus semblent indispensables à une bonne compréhension des mécanismes conduisant à la fixation des ions sur la matrice cimentaire. L'adsorption (apparente) peut alors être représentée par une équation chimique et sa constante de solubilité, laquelle est la combinaison d'une réaction intrinsèque entre l'ion et la surface solide et les conséquences du champ électrostatique créé.

Les réactions de sorption des ions Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- et SO_4^{2-} sur la surface des CS-H ($\equiv\text{SiOH}$) sont détaillées dans [SoTr17]□. Les constantes d'équilibre sont extraites des travaux d'Elakneswaran et al. [EINS10]□. Celles pour Na^+ et K^+ dépendent du rapport C/S des C-S-H. En ce qui concerne la valeur de la surface spécifique des C-S-H, elle est égale à $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ comme proposée dans une précédente étude [ViNP01]□.

3. Résultats et discussion

La figure 1 illustre les résultats numériques obtenus dans une précédente étude sur des pâtes de ciment de type CEM 1 en contact avec une solution de sulfate de sodium concentrée à 3g/l et 4g/l ainsi que leurs comparaisons à des données expérimentales. En dehors du fait que le modèle parvient très bien à reproduire l'évolution de la quantité de SO_3 sur deux bétons différents, il expose également les contributions des dissolutions /précipitation de l'ettringite et du monosulfoaluminate ainsi que des sulfates adsorbés sur les C-S-H.

Ces résultats montrent d'une part que la prise en compte des cinétiques de dissolution/précipitation des espèces cimentaires permettent de garantir que le monosulfoaluminate ne se dissout pas immédiatement. Un modèle purement thermodynamique aurait eu pour conséquence une transformation totale du monosulfoaluminate en ettringite, le produit de solubilité du premier étant plus petit que le second. D'autre part, la quantité de sulfate sur les C-S-H est relativement importante par rapport à celle contenue dans les espèces solides. Néanmoins, encore une fois, d'un point de vue purement thermodynamique, la précipitation d'ettringite est prioritaire devant l'adsorption des sulfates sur les C-S-H en présence d'aluminates. La cinétique de dissolution du monosulfoaluminate autorise ainsi cette adsorption.

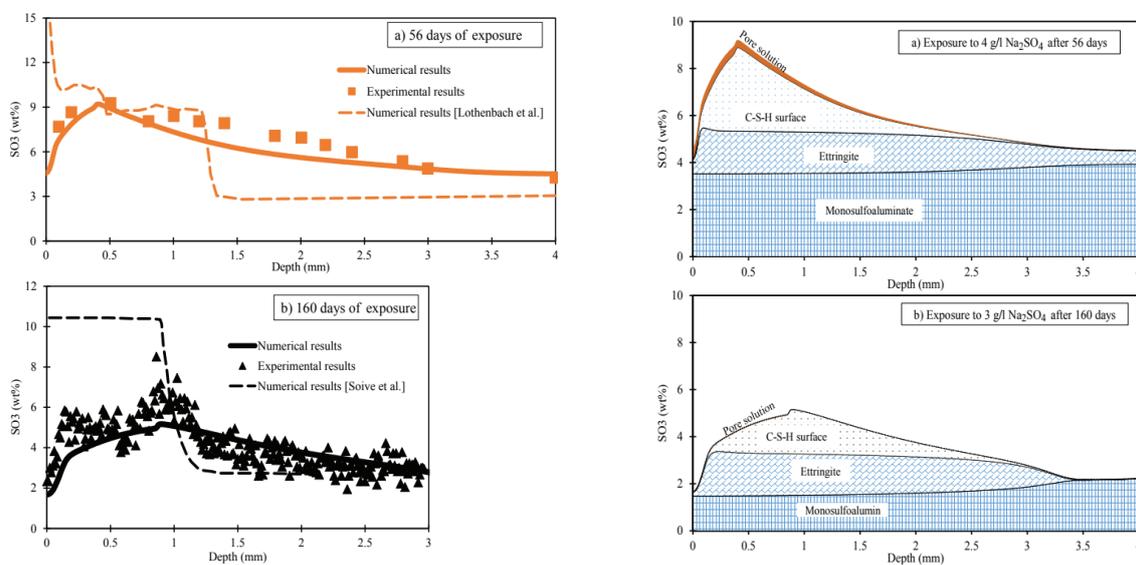


Figure 1. Comparaisons de résultats numériques et expérimentaux de SO_3 en fonction de la profondeur dans des matériaux cimentaires (figures de gauche) et contribution des espèces minérales et de la complexation de surface sur les C-S-H (figures de droite)[SoTr17]□.

4. Discussion et conclusions

Un scénario de dégradation des matériaux cimentaires exposés aux attaques sulfatiques externes peut ainsi être proposé (cf figure 2). Dans la première étape de ce scénario, la présence d'ions sulfates provenant de l'extérieur entraîne leur adsorption sur le C-S-H, cette adsorption « physique » étant rapide (comparée notamment aux phénomènes de dissolution/précipitation). Ensuite, le monosulfoaluminate commence à se dissoudre et permet la précipitation d'ettringite. Cette dernière consomme des ions calcium notamment et conduit à la libération des ions sulfates précédemment fixés sur les C-S-H. Cette libération conduit à une augmentation de la quantité de sulfates dans les C-S-H. Une précipitation d'ettringite au coeur des C-S-H est alors possible.

Ce scénario est ainsi compatible avec les théories et observations exposées dans la littérature [SLRN09, YuSS13] dans lesquelles la précipitation d'ettringite dans le gel de C-S-H est considérée comme responsable de l'expansion et la dégradation du matériau. La prise en compte des cinétiques de dissolution/précipitation ainsi que les phénomènes de complexation de surface dans les modèles permet de retrouver la temporalité des dégradations proposées dans la littérature lorsque des modèles purement thermodynamiques en sont par définition incapables.

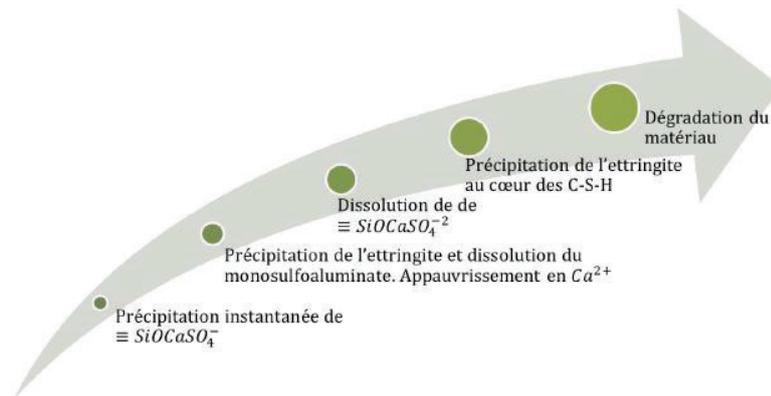


Figure 2. Proposition de scénario de dégradation des matériaux cimentaires exposés aux attaques sulfatiques externes.

5. Bibliographie

- [EINS10] ELAKNESWARAN, YOGARAJAH ; IWASA, A ; NAWA, T ; SATO, T ; KURUMISAWA, K: Ion-cement hydrate interactions govern multi-ionic transport model for cementitious materials. In: *Cement and Concrete Research* Bd. 40, Elsevier B.V. (2010), Nr. 12, S. 1756–1765
- [GoTa92] GOLLOP, R S ; TAYLOR, H F W: Microstructural and microanalytical studies of sulfate attack. I. Ordinary portland cement paste. In: *Cement and Concrete Research* Bd. 22 (1992), S. 1027–1038
- [LBBS10] LOTHENBACH, BARBARA ; BARY, BENOIT ; LE BESCOP, PATRICK ; SCHMIDT, THOMAS ; LETERRIER, NIKOS: Sulfate ingress in Portland cement. In: *Cement and Concrete Research* Bd. 40, Elsevier Ltd (2010), S. 1211–1225
- [MaSM04] MALTAIS, Y ; SAMSON, E ; MARCHAND, J: Predicting the durability of Portland cement systems in aggressive environments-Laboratory validation. In: *Cement and Concrete Research* Bd. 34 (2004), Nr. 9, S. 1579–1589
- [SLRN09] SCHMIDT, THOMAS ; LOTHENBACH, BARBARA ; ROMER, MICHAEL ; NEUENSCHWANDER, JÜRG ; SCRIVENER, KAREN: Physical and microstructural aspects of sulfate attack on ordinary and limestone blended Portland cements. In: *Cement and Concrete Research* Bd. 39, Elsevier B.V. (2009), S. 1111–1121
- [SoRL16] SOIVE, ANTHONY ; ROZIERE, EMMANUEL ; LOUKILI, A.: Parametrical study of the cementitious materials degradation under external sulfate attack through numerical modeling. In: *Construction and Building Materials* Bd. 112 (2016), S. 267–275
- [SoTr17] SOIVE, ANTHONY ; TRAN, VAN-QUAN: External sulfate attack of cementitious materials: New insights gained through numerical modeling including dissolution/precipitation kinetics and surface complexation. In: *Cement and Concrete Composites* Bd. 83 (2017), S. 263–272
- [ToBa10] TOSUN, KAMILE ; BARADAN, BÜLENT: Effect of ettringite morphology on DEF-related expansion. In: *Cement and Concrete Composites* Bd. 32, Elsevier Ltd (2010), S. 271–280
- [ViNP01] VIALIS-TERRISSE, H ; NONAT, A ; PETIT, J C: Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations. In: *Journal of Colloid and Interface Science* Bd. 244 (2001), S. 58–65
- [YuSS13] YU, CHENG ; SUN, WEI ; SCRIVENER, KAREN: Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions. In: *Cement and Concrete Research* Bd. 43, Elsevier Ltd (2013), S. 105–111