

# Intérêt des modèles couplés chimie-transport pour l'étude de la durabilité des bétons

Anthony Soive<sup>1</sup>, Van-Quan Tran<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Cerema Ouest, 9 rue René Viviani - BP 46223 - 44262 Nantes cedex 2, anthony.soive@cerema.fr

---

*RÉSUMÉ. Les modèles existants de durabilité des matériaux cimentaires exposés à toute sorte d'agressions chimiques s'appuient généralement sur un certain nombre de descriptions empiriques, la capacité de fixation des ions sur la matrice cimentaire étant un exemple. Dans cette étude, un nouveau modèle couplé chimie-transport est proposé afin de réduire le nombre de paramètres d'entrée des modèles et de s'affranchir le plus possible du caractère empirique des modèles actuels. Il prend en compte les précipitations/dissolutions des espèces solides et leurs cinétiques, les complexations ioniques et de surface. Il s'appuie sur une base de données thermodynamiques et nécessite un calcul d'hydratation du béton. Le modèle est validé en condition saturée en comparant ses résultats à des mesures expérimentales sur des isothermes de fixation des ions chlorures dans différents contextes. Il montre sa capacité à reproduire le comportement de plusieurs bétons, exposés à plusieurs solutions agressives pour un même jeu de paramètres. Plus surprenant, il permet aussi de décrire le comportement d'un béton exposé aux attaques sulfatiques externes.*

*ABSTRACT. Today, models for predicting concrete durability exposed to aggressive environments are based on a number of empirical description such as the chloride binding isotherm for example. In this study, a new physically and chemically based model is proposed in order to reduce the number of input parameters and to avoid empirical relations. It takes into account thermodynamic equilibrium, kinetics and surface and ionic complexation. It uses thermodynamical databases and needs all the initial hydrates amount of the concrete. The numerical results of this multi-ionic model are compared to experimental data such as chloride binding isotherms for different configurations. The model succeed in simulating all the configurations tested with the same parameters. Surprisingly, it is also able to well describe the behavior of a concrete exposed to external sulfate attack.*

*MOTS-CLÉS : Calculs thermodynamiques, Cinétiques, Béton, Chlorures, Complexation de surface*

*KEYWORDS: Thermodynamic Calculations (A), Kinetics (A), Concrete (E), Chloride (D), Surface complexation*

---

Une description précise du transfert des ions dans le béton, des réactions de précipitation et dissolution, des phénomènes de sorption et désorption sur la matrice cimentaire ainsi que des complexations ioniques en solution semble indispensable pour comprendre le mécanisme conduisant à la dépassivation des armatures. La mise en place d'un modèle couplé chimie-transport semble adapté à la prise en compte de l'ensemble de ces phénomènes.

Un certain nombre de modèles couplés chimie-transport, adapté à l'étude de la dégradation des bétons, peuvent être trouvés dans la littérature [SAM 07, MAL 04, LOT 10b, HOS 11, BAR 14, JEN 15, SOI 16]. Toutes ces études considèrent que les phases solides dans le béton sont en équilibre thermodynamique. Néanmoins, cette approche conduit à des transformations instantanées des espèces solides que les mesures expérimentales ne vérifient pas [LOT 10a, ELA 10, HOS 11, JEN 15, SOI 16]. La prise en compte des cinétiques de dissolution et précipitation semble nécessaire [MAR 09, MAR 15, TAM 15]. Une autre difficulté de la plupart de ces modèles est la prise en compte des phénomènes de complexation de surface de façon empirique (voire même la non prise en compte), lesquels sont faussement assimilés à "l'adsorption physique". Or, le caractère empirique de l'approche interdit son usage pour tout type de bétons et toute agression. Une étude propose toutefois ce type de modélisation [ELA 10] sans toutefois prendre en compte les cinétiques de dissolution.

L'objectif de cette étude est de mettre en place un modèle couplé chimie-transport prenant en compte à la fois les phénomènes de complexation de surface ainsi que les cinétiques de précipitation et de dissolution. Plusieurs simulations sont effectuées en condition saturée avec le même modèle : plusieurs formulations de béton, types de ciment, agressions.

## 2. Description du modèle

L'évolution des concentrations ioniques dans la partie liquide d'un milieu poreux peut s'écrire de la façon suivante (cf. équation 1) :

$$\frac{\partial \phi C_j}{\partial t} = D_e \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} + q_j \quad [1]$$

où  $\phi$ ,  $C_j$ ,  $D_e$  et  $q_j$  représentent la porosité, la concentration de l'ion  $j$  en solution, le coefficient de diffusion effectif et un terme source provenant des réactions possibles avec la matrice cimentaire, respectivement. Le terme source peut se décomposer en plusieurs contributions (cf. équation 2) :

$$q_j = q_{j,C-S-H} + q_{j,s} + q_{j,l} \quad [2]$$

où  $q_{j,C-S-H}$ ,  $q_{j,s}$  et  $q_{j,l}$  correspondent à la fixation des ions sur les C-S-H (dans le béton, l'adsorptoin "physique" met en jeu les C-S-H essentiellement [VIA 01, KAL 02, ELA 09]), les précipitations et dissolutions éventuelles (et les cinétiques associées), ainsi que les formations de complexes ioniques, lesquels sont la combinaison de plusieurs ions entre eux pour former d'autres ions.

## 3. Validation expérimentale

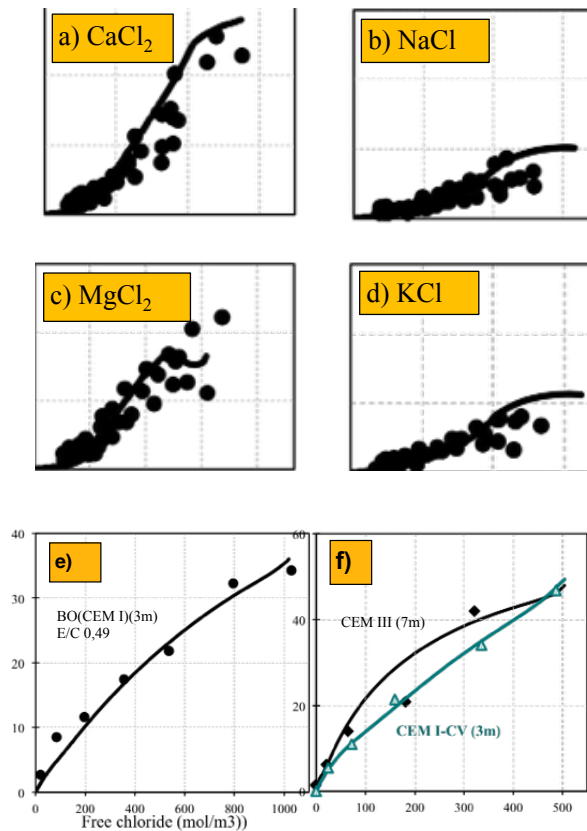
Les modèles couplés chimie-transport nécessitent la connaissance de la composition minéralogique initiale des matériaux cimentaires hydratés. Dans le modèle présenté ici, la composition est calculée à partir du système  $CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - SO_3 - MgO$  du logiciel GEMS et de ses bases de données thermodynamiques associées CEMDATA07 et Nagra/PSI TDB [KUL 13].

Dans cette étude, le comportement de 4 bétons est étudié (BO, M25, M30FA and LR-CEM III). Les propriétés de ces bétons et les données expérimentales associées sont détaillées dans la littérature [BAR 12]. La formulation des bétons et la composition des ciments sont détaillées dans le tableau 1.

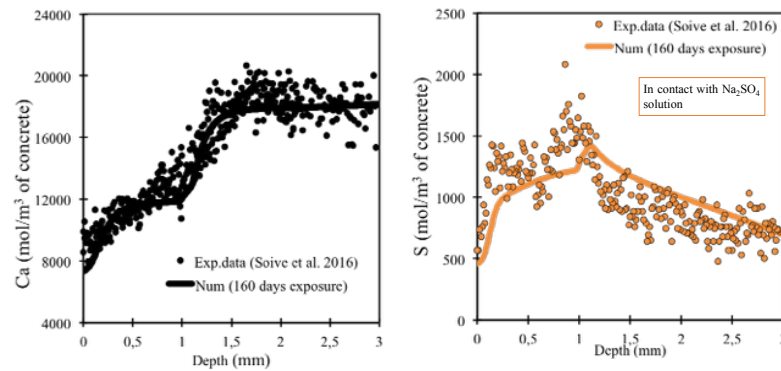
Les simulations sont effectuées en 1D. L'échantillon de 100mm est constitué de 1000 éléments. Le code de calcul utilisé est Toughreact [XU 12]. La figure 1 montre les isothermes de fixation pour un même béton exposé à plusieurs type d'agressions aux ions chlorures ( $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ) ainsi que le béton M25 (CEMI) après 3 et 5 mois d'exposition à une solution de  $NaCl$  à  $30g.L^{-1}$  ainsi que pour les bétons M30FA (CEMI + cendres volantes) et LR-CEMIII (CEMIII). Les résultats montrent une très bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et numériques.

**Tableau 1.** composition (en  $kg.m^{-3}$ ), principales caractéristiques et valeur du coefficient de diffusion effectif [BAR 02, BAR 12].

Béton	BO	M25	M30FA	LR-CEM III
CEM III				385
CEM I 1	353			
CEM I 2		230	353	
Fly Ash				95
Eau	172	193	172	159
w/b=eau/(c+SCM)	0.49	0.84	0.38	0.41
Porosité à l'eau $\phi$ (%)	0.128	0.149	0.141	0.121
Coefficient de diffusion effectif $D_e$ ( $\times 10^{-12} m^2 s^{-1}$ )	1.2	9.0	0.39	0.103
Age du béton (en mois)	3	9	24	5



**Figure 1.** Isothermes de fixation pour un béton exposé aux a)  $CaCl_2$  b)  $NaCl$  c)  $MgCl_2$  d)  $KCl$  et pour e) M25 et f) M30FA, LR CEM III après 3 mois d'exposition (5 mois pour le M25) à  $30 g.L^{-1}$  de solution de  $NaCl$ .



**Figure 2.** Attaque sulfatique externe : comparaison expérimental ([SOI 16]) / numérique.

#### 4. Conclusion

Un nouveau modèle, basé sur le couplage entre le transport des ions et les éventuelles réactions physico-chimiques avec la matrice cimentaire, a été développé. Il intègre les cinétiques de dissolution et précipitation des différentes espèces solides, les phénomènes de complexation ionique et de surface. Pour un même jeu de paramètres, le modèle réussit à reproduire de façon très fidèle les isothermes de fixation des ions chlorures sur la matrice cimentaire de plusieurs bétons, exposés à plusieurs solutions agressives. De façon plus inattendue, il parvient aussi à reproduire la dégradation d'un béton exposé aux ions sulfates.

#### Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier l'Agence Nationale de la Recherche pour son soutien dans le cadre du projet ANR MODEVIE.

#### Bibliographie

- [BAR 02] BAROGHEL-BOUNY V., BELIN P., CASTELLOTE M., RAFAI N., ROUGEAU P., « Which tool for durability evaluation as regards chloride ingress into concrete? Part I : Comparison various method for assessing the chloride diffusion coefficient of concrete in saturated conditions », *Third RILEM workshop on Testing and Modelling the chloride Ingress into Concrete*, p. 105-136, September 2002.
- [BAR 12] BAROGHEL-BOUNY V., WANG X., THIERY M., SAILLIO M., BARBERON F., « Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by analytical model or numerical inverse analysis », *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 9, p. 1207 - 1224, 2012.
- [BAR 14] BARY B., LETERRIER N., DEVILLE E., BESCOP P. L., « Coupled chemo-transport-mechanical modelling and numerical simulation of external sulfate attack in mortar », *Cement and Concrete Composites*, vol. 49, p. 70 - 83, 2014.
- [ELA 09] ELAKNESWARAN Y., NAWA T., KURUMISAWA K., « Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides », *Cement and Concrete Research*, vol. 39, n° 4, p. 340 - 344, 2009.

- [ELA 10] ELAKNESWARAN Y., WAKA H., SAWA T., ITO M., MIYAZAKI M., KUROKAWA K., « Concrete/cement hydrate interactions govern multi-ionic transport model for cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n° 12, p. 1756 - 1765, 2010.
- [HOS 11] HOSOKAWA Y., YAMADA K., JOHANNESSON B., NILSSON L.-O., « Development of a multi-species mass transport model for concrete with account to thermodynamic phase equilibriums », *Materials and Structures*, vol. 44, n° 9, p. 1577-1592, 2011.
- [JEN 15] JENSEN M., WEERDT K. D., JOHANNESSON B., GEIKER M., « Use of a multi-species reactive transport model to simulate chloride ingress in mortar exposed to NaCl solution or sea-water », *Computational Materials Science*, vol. 105, p. 75 - 82, 2015.
- [KAL 02] KALINICHEV\* A. G., KIRKPATRICK R. J., « Molecular Dynamics Modeling of Chloride Binding to the Surfaces of Calcium Hydroxide, Hydrated Calcium Aluminate, and Calcium Silicate Phases », *Chemistry of Materials*, vol. 14, n° 8, p. 3539-3549, 2002.
- [KUL 13] KULIK D. A., WAGNER T., DMYTRIEVA S. V., KOSAKOWSKI G., HINGERL F. F., CHUDNENKO K. V., BERNER U. R., « GEM-Selektor geochemical modeling package : revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes », *Computational Geosciences*, vol. 17, n° 1, p. 1-24, 2013.
- [LOT 10a] LOTHENBACH B., « Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems », *Materials and Structures*, vol. 43, p. 1413-1433, 2010.
- [LOT 10b] LOTHENBACH B., BARY B., BESCOP P. L., SCHMIDT T., LETERRIER N., « Sulfate ingress in Portland cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n° 8, p. 1211 - 1225, 2010.
- [MAL 04] MALTAIS Y., SAMSON E., MARCHAND J., « Predicting the durability of Portland cement systems in aggressive environments-Laboratory validation », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 9, p. 1579 - 1589, 2004.
- [MAR 09] MARTY N. C., TOURNASSAT C., BURNOL A., GIFFAUT E., GAUCHER E. C., « Influence of reaction kinetics and mesh refinement on the numerical modelling of concrete/clay interactions », *Journal of Hydrology*, vol. 364, n° 1-2, p. 58 - 72, 2009.
- [MAR 15] MARTY N. C. M., BILDSTEIN O., BLANC P., CLARET F., COCHEPIN B., GAUCHER E. C., JACQUES D., LAR-TIGUE J.-E., LIU S., MAYER K. U., MEEUSSEN J. C. L., MUNIER I., POINTEAU I., SU D., STEEFEL C. I., « Benchmarks for multicomponent reactive transport across a cement/clay interface », *Computational Geosciences*, vol. 19, n° 3, p. 635-653, 2015.
- [SAM 07] SAMSON E., MARCHAND J., « Modeling the transport of ions in unsaturated cement-based materials », *Computers & Structures*, vol. 85, n° 23 - 24, p. 1740 - 1756, 2007.
- [SOI 16] SOIVE A., ROZIERE E., LOUKILI A., « Parametrical study of the cementitious materials degradation under external sulfate attack through numerical modeling », *Construction and Building Materials*, vol. 112, p. 267 - 275, 2016.
- [TAM 15] TAMBACH T. J., KOENEN M., WASCH L. J., VAN BERGEN F., « Geochemical evaluation of {CO<sub>2</sub>} injection and containment in a depleted gas field », *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 32, p. 61 - 80, 2015.
- [VIA 01] VIALIS-TERRISSE H., NONAT A., PETIT J., « Zeta-potential study of calcium silicate hydrates interacting with alkaline cations », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 244, p. 58-65, 2001.
- [XU 12] XU T., SPYCHER N., SONNENTHAL E., TOUGHREACT User's Guide : A Simulation Program for Non-isothermal Multiphase Reactive Transport in Variably Saturated Geologic Media, version 2.0, rapport n° October, Lawrence Berkeley National Laboratory, 2012.