

Liège, Belgique
7-8 Novembre 2018

ATTAQUE SULFATIQUE EXTERNE : PERFORMANCES DES CEMENTS COMPOSÉS

BOUDACHE Sonia^{1,2}, ROZIERE Emmanuel¹, LOUKILI Ahmed¹, COLINA Horacio²
1 GeM, Centrale Nantes, France
2 ATILH, France

Résumé : L'attaque sulfatique externe est un processus de dégradation au cours duquel les propriétés mécaniques et la composition chimique d'un matériau cimentaire sont fortement affectées par la pénétration de sulfates en solution. La présence d'ions sulfates dans la matrice cimentaire va déstabiliser les hydrates qui vont libérer des ions en solution. Ces ions vont alors réagir pour former des composés expansifs, l'ettringite notamment, dont la croissance peut conduire à la fissuration du matériau par le phénomène de pression de cristallisation.

D'après les normes, les ciments qualifiés résistants aux sulfates sont caractérisés par un faible contenu en C_3A ou une teneur en laitiers d'au moins 60%. Cependant, les nouveaux ciments composés CEM V montrent également un bon retour d'expérience sur le terrain quant à leur comportement dans les milieux riches en sulfates. Il reste à valider ces observations par des résultats expérimentaux obtenus en laboratoire. Le paramètre de suivi le plus communément utilisé lors d'essais de vieillissement par attaque sulfatique externe est la déformation longitudinale. Ce paramètre montre ses limites pour la qualification de ciments ne subissant peu voire pas d'expansion. De nouveaux indicateurs sont nécessaires pour évaluer les performances de ces types de ciments.

Le comportement de deux ciments composés CEM V a été comparé avec celui de ciments résistants aux sulfates, un ciment CEM I SR0 à faible teneur en C_3A et un ciment composé au laitier CEM III/B. Le suivi de dégradation a été assuré par des mesures de variation de masse et de longueur et des ajouts d'acide pour la régulation du pH. Ces données brutes ont permis d'atteindre par calcul de nouveaux indicateurs. L'application d'une stratégie performantielle a permis de faire le lien entre les indicateurs macroscopiques et les principaux phénomènes de l'attaque pour un suivi complet du processus de dégradation.

Le nouvel indicateur de variation de volume permet de rendre compte de manière plus sensible de la dégradation des échantillons. La variation de longueur montre un gonflement des échantillons CEM V et SR0. Cependant le volume solide de tous les échantillons diminue, montrant qu'ils sont fortement affectés par la lixiviation et ses conséquences. La réponse des ciments composés CEM V est intermédiaire à celle des ciments CEM I à faible teneur en C_3A et CEM III/B avec une variation de volume de -6% pour SR0, -3,5% pour CEM III/B et -3% pour les CEM V après 700 jours.

Mots-clés : attaque sulfatique externe, ciment composé, essais de performance

1 INTRODUCTION

L'attaque sulfatique externe est définie par la pénétration d'ions sulfates en solution dans un matériau cimentaire. La modification des équilibres chimiques entraîne la dissolution des phases hydratées de la pâte de ciment et la précipitation de nouvelles phases dont la nature dépend des ions en solution (Neville, 2004). La précipitation de minéraux dans la pâte de ciment durcie peut causer des pressions de cristallisation allant jusqu'à la fissuration du matériau (Müllauer et al., 2013). L'ettringite est considérée comme le produit principal de l'attaque sulfatique externe et aussi comme la phase cristalline dont la précipitation entraînera des dégâts irréversibles dans le matériau. La précipitation de nouvelles phases s'accompagne de la lixiviation des C-S-H et de la portlandite (Planel et al., 2013), fournissant des ions calcium pour la formation du gypse et de l'ettringite secondaire.

L'ettringite, composée de sulfate de calcium et d'aluminium hydraté, étant considérée comme la cause principale de désordres lors de l'attaque sulfatique externe, la résistance d'un ciment face aux sulfates peut être alors définie par sa teneur en aluminat (C_3A) initiale. Ainsi les ciments Portland avec une teneur de C_3A inférieure à 5% sont considérés comme résistants aux sulfates (NF P 15-319). Les ciments CEM III aux laitiers forment plus de CSH pouvant adsorber les sulfates (Barbarulo, 2007). Ainsi les ciments CEM III avec un pourcentage minimal de 60% de laitiers sont aussi considérés comme résistants aux sulfates (NF P 15-319). En plus de ces ciments dont la composition satisfait aux normes, les ciments composés CEM V ont montré des résultats positifs lorsqu'ils étaient utilisés dans des environnements riches en sulfates. Il reste encore à valider expérimentalement ces observations pour définir leur comportement. La problématique des essais de vieillissement à l'attaque sulfatique externe concerne le choix des indicateurs de dégradation. L'expansion est l'indicateur le plus utilisé (Cao et al., 1997) (Girardi et al., 2011). L'intérêt de cet indicateur se trouve cependant limité pour des ciments résistants aux sulfates et qui ne génèrent peu ou pas d'expansion.

Cette étude avait pour but de caractériser le comportement de deux mortiers de ciments CEM V face à l'attaque sulfatique externe en le comparant à celui de deux ciments résistants aux sulfates. Le suivi de dégradation a été réalisé à l'aide d'une stratégie permettant, à partir de mesures macroscopiques, de quantifier la contribution des différents phénomènes de l'attaque sulfatique externe aux variations de masse et de volume (Massaad et al., 2016).

2 MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Le comportement lors de l'attaque sulfatique externe de deux mortiers de ciments composés CEM V a été comparé à celui de deux ciments résistants aux sulfates.

2.1 Matériaux et compositions

Les ciments CEM V étudiés sont un CEM V/A 32.5 N (noté CEM V 1) et un CEMV/A 42.5 N (noté CEM V 2). Les ciments résistants aux sulfates servant de points de comparaison sont un CEM I SR0 (contenant très peu de C_3A) et un CEM III/B (> 65% de laitier). Les compositions des ciments sont données dans le tableau 1.

		CEM I SR0	CEM III	CEM V 1	CEM V 2
Composition minéralogique (%)	C_3S	55,8	53,8	56,8	67,2
	C_2S	17,6	11,5	9,8	8,8
	C_3A	1,3	7,7	9,8	7,3
	C_4AF	10,4	3,8	4,9	-
Phase amorphe (%)		-	74	49	44

Les mortiers ont été préparés avec du sable normalisé (de densité 2,62), un rapport Eau/Ciment (E/C) de 0,6 et le même volume de pâte que le mortier normalisé.

Tableau 1 Compositions des ciments.

Pour chaque ciment, cinq éprouvettes cylindriques de dimensions $\varnothing 20 \times 160 \text{ mm}$ ont été préparées. Les échantillons ont été démoulés lorsque leur résistance en compression avait atteint 20 MPa. Ils ont ensuite été placés dans l'eau de chaux pendant 28 jours. Deux éprouvettes de chaque mortier ont ensuite été placées dans des cellules pour les essais de dégradations. Les autres éprouvettes ont été placées dans de l'eau du robinet pour servir de témoins.



Figure 1. Photo d'une éprouvette de ciment SR0

2.2 Procédure expérimentale

Les cellules dans lesquelles se trouvent les échantillons sont remplies d'une solution de sulfate de sodium de concentration 3g/L en sulfates. Le pH est maintenu constant à 7,5 par des ajouts automatiques d'acide nitrique 0,5M. La température est fixée à 20°C par un système permettant à un liquide caloporteur de circuler dans la double paroi des cellules. Le dispositif expérimental est représenté sur la fig. 1.

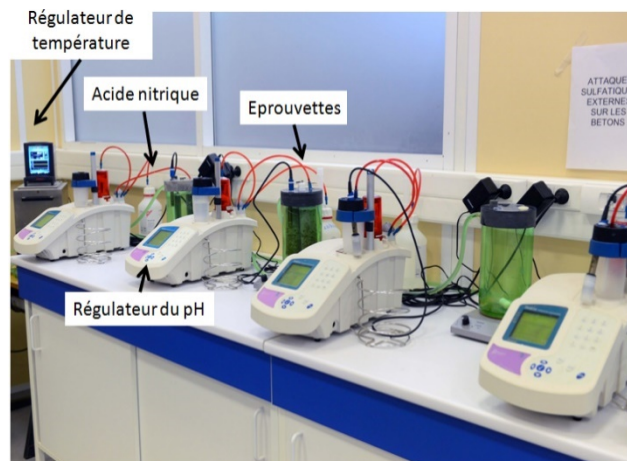


Figure 2. Dispositif expérimental

Dans le but de garder des conditions aux limites constantes, les solutions d'attaque sont renouvelées. Le critère choisi pour la fréquence des renouvellements est la quantité d'acide ajouté pour le maintien du pH à 7,5. Lorsque la quantité d'acide ajouté atteint 15mL, les solutions sont renouvelées. Ces renouvellements sont aussi l'occasion d'effectuer les mesures sur les 2 échantillons et les 3 témoins. Les éprouvettes sont tout d'abord pesées dans un liquide (une solution de sulfate de sodium pour les échantillons et de l'eau pour les témoins). Elles sont ensuite délicatement séchées en surface et pesées dans l'air. Leur longueur est enfin mesurée par comparaison avec un barreau de référence en invar sur un comparateur Mitutoyo Absolute ID-5112XB d'une résolution de 0,001mm.

3 RÉSULTATS

Cette étude a pour but de déterminer le comportement de deux ciments CEM V face à l'attaque sulfatique externe. Ils ont été comparés avec deux ciments résistants aux sulfates, un CEM I SR0 (échantillon appelé SR0 pour la suite) et un CEM III/B. Il a été démontré (Naik et al., 2006) que les ciments avec un pourcentage faible de C_3A dans leur clinker, comme c'est le cas pour les SR0, ne montrent que très peu d'expansion. De même, les ciments aux laitiers, tel que le CEM III utilisé dans cette étude, subissent moins d'expansion que les ciments Portland ordinaires (Leeman et al., 2012). Le but était donc de caractériser la dégradation des échantillons en l'absence d'expansion significative.

3.1 Mesures de suivi macroscopiques

Les variations de masse relative des échantillons (différence avec les éprouvettes témoins) sont représentées sur la fig. 2.

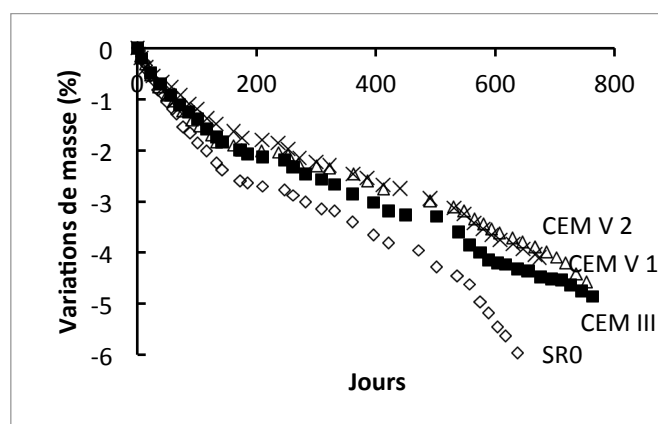


Figure 3. Variations de masse des échantillons au cours du temps

La masse de tous les échantillons diminue dès le début des essais. SR0 connaît la plus grande perte de masse. La perte de masse peut être reliée à la lixiviation de la portlandite (Planel et al., 2006) (El Hachem et al., 2012). En effet, la portlandite est dissoute pour augmenter le pH maintenu constant à 7,5 par les ajouts d'acide nitrique. SR0 formant plus de portlandite lors de l'hydratation, il est particulièrement sujet à cette lixiviation et donc sa masse diminue en conséquence. Les teneurs initiales en portlandite des différents ciments ont été mesurées par ATG sur pâtes de ciment. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.

	CEM I SR0	CEM III	CEM V 1	CEM V 2
Portlandite (g/ 100g de pâte de ciment) à 28 jours	26,8	12,3	12,0	11,7

Tableau 2. Teneurs en Portlandite mesurées par ATG sur pâte de ciment à 28 jours

SR0 contient effectivement environ 2 fois plus de Portlandite que les autres ciments. CEM III et les deux CEM V ont des teneurs en Portlandite voisines ce qui explique, en partie, pourquoi leurs pertes de masses sont assez proches.

Après 500 jours, la perte de masse de SR0 s'accélère. Cette observation peut sembler surprenante, étant donné qu'à ce moment de l'essai une grande partie de sa Portlandite initiale a déjà été dissoute.

Il apparaît alors qu'après 500 jours, la lixiviation n'est plus le phénomène qui influence majoritairement la variation de masse de SR0. Les courbes de variations de masse correspondant aux trois autres ciments sont encore linéaires à ce jour.

La lixiviation de la Portlandite peut être décrite par l'équation bilan suivante :



La quantité de Portlandite lixiviée peut donc être estimée par dosage des ions hydroxydes par l'acide nitrique. Les résultats sont présentés sur la fig. 4.

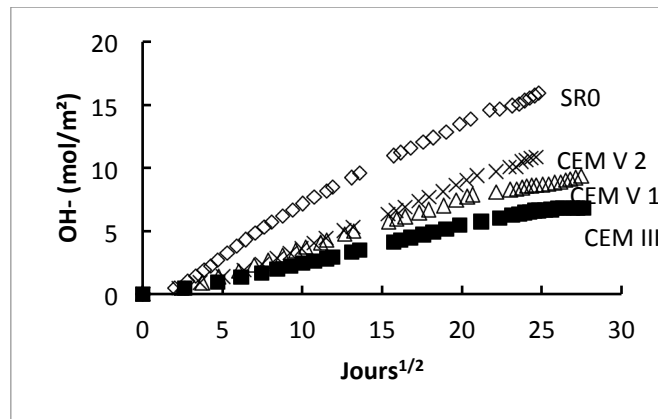


Figure 4 Flux d'ions hydroxydes en fonction de la racine carrée du temps

SR0 est logiquement le ciment pour lequel le flux d'ions hydroxydes est le plus important. Les résultats correspondant aux autres ciments apportent des informations plus intéressantes. Bien que les pertes de masse des deux ciments CEM V étaient similaires, il est notable que CEM V 2 a un flux d'ions hydroxyde plus important que CEM V 1. Cela peut indiquer que pour CEM V 1 la Portlandite n'est pas le seul minéral lixivié ou alors que pour CEM V 2 des phénomènes tels que la précipitation de nouveaux composés viennent à compenser la perte de masse due à la lixiviation de la Portlandite.

Les variations de longueur des échantillons sont indiquées sur la fig. 5. L'expansion commence après 200 jours pour les ciments SR0 et les deux CEM V. Avec une variation positive de 0,35%, les échantillons CEM V 2 sont ceux présentant l'expansion la plus importante. Cette valeur, atteinte après 700 jours d'essai, reste malgré tout relative faible en comparaison de ce qui est obtenu pour un ciment Portland non résistant aux sulfates ($C_3A = 6,4\%$; $= 67,9\%$) testé dans des conditions similaires (Naik et al., 2006). A ce jour, les échantillons CEM III sont les seuls à ne pas connaître d'expansion.

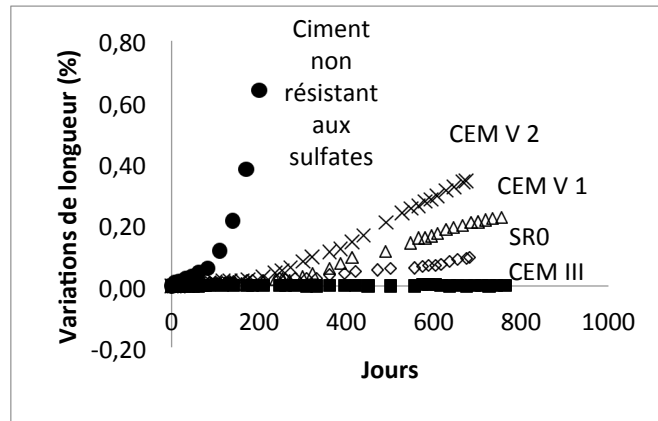


Figure 5 Courbes de variations de longueur en fonction du temps

L'ettringite est identifiée comme la phase cristalline expansive principale à l'origine des dégâts observés pendant l'attaque sulfatique externe (Collepari, 2003). L'ettringite, de formule chimique $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$, ne peut précipiter sans l'apport d'aluminates (Medala et al., 2011) dont les C_3A sont la source principale. SR0 ne peut donc pas produire des quantités significatives d'ettringite. En l'absence d'aluminates, le gypse ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) va précipiter (Bellmann et al., 2006), la Portlandite tenant lieu de réservoir à ions calcium. Les échantillons CEM V sont plus sujets à l'expansion mais ils subissent moins de perte de masse. L'exploitation des données brutes permet de définir plusieurs hypothèses. Les données macroscopiques calculées et microscopiques permettront de les vérifier et de conclure sur les performances des différents ciments.

3.2 Evolutions macroscopiques

Les variations de volumes sont calculées à partir des variations de masse dans l'air et de masse dans l'eau. Les données de variations de volume des échantillons se trouvent sur la fig. 6. Les résultats viennent confirmer ce qui a pu être observé avec les variations de masse.

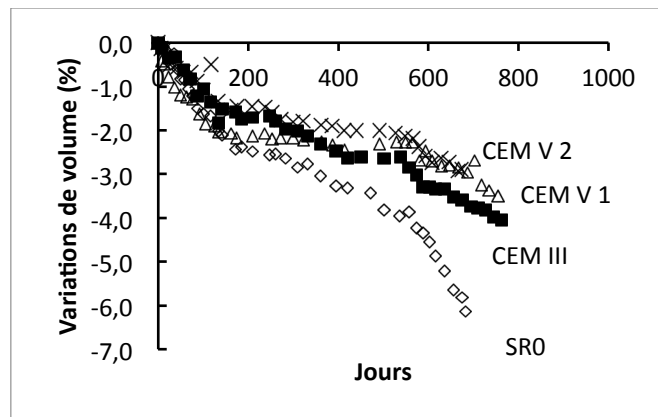


Figure 6 Variations de volume des échantillons

Les courbes de variations de volume ont la même tendance que celle de variations de masse. SR0 est toujours le mortier avec la diminution la plus importante avec notamment une chute de son volume après 500 jours. Le ciment CEM III a une diminution de volume légèrement plus importante que celles des deux CEM V qui sont similaires après 500 jours.

Ces résultats indiquent que, bien que SR0 et les CEM V sont sujets à l'expansion, cela ne se traduit pas au niveau du volume global. L'expansion n'est pas le phénomène majeur. L'influence de la lixiviation est ici mise en exergue. La lixiviation a lieu en surface des échantillons, directement en contact avec la solution agressive. Cela se traduit par une perte de matière en surface, accompagnée

d'un détachement des granulats et d'une augmentation de la porosité, expliquant la diminution de volume des échantillons.

3.3 Variations de volume microscopiques et masse volumique moyennée

Les phénomènes principaux de l'attaque sulfatique sont la lixiviation, le décrochement des granulats, la précipitation de nouveaux composés cristallins et la fissuration (caractérisée par une modification de la teneur en eau libre). Le bilan des variations de masse associé à chacun de ces phénomènes donne l'équation suivante :

$$\Delta m = -N_{lix} \times M_{O_{lix}} - f_{dec.gra} \times N_{lix} \times M_{O_{lix}} + \frac{\Delta P_{prec}}{(\rho_{prec} - \rho_{eau})} \times \rho_{prec} + f_{lix.prec} \times \Delta V \times \rho_{eau} \quad (2)$$

$N_{lix} \times M_{O_{lix}}$ représente la variation de masse associée à la lixiviation avec la quantité de matière lixiviée et la masse molaire du principal minéral lixivié.

$f_{dec.gra} \times N_{lix} \times M_{O_{lix}}$ représente la variation de masse associée au décrochement des granulats. Elle est reliée à la lixiviation, la perte de matière lixiviée entraînant une perte des granulats.

$\frac{\Delta P_{prec}}{(\rho_{prec} - \rho_{eau})} \times \rho_{prec}$ représente la variation de masse associée à la précipitation des minéraux.

$f_{lix.prec} \times \Delta V \times \rho_{eau}$ représente la variation de masse associée à la modification de la teneur en eau libre. Elle fait intervenir un facteur qui met en lumière les deux phénomènes qui impliquent l'eau libre : la précipitation des hydrates et la fissuration (avec l'eau qui s'engage dans les fissures).

$M_{O_{lix}}$, ρ_{prec} , $f_{dec.gra}$ et $f_{lix.prec}$ sont définis par des cartographies d'optimisation (Massaad et al., 2016). Les valeurs donnant une variation de masse théorique identique à la variation de masse expérimentale sont choisies.

Les variations de volume correspondantes peuvent alors être calculées. Elles permettent de mettre en lumière la contribution de chacun des phénomènes à la variation de volume totale représentée sur la fig. 6. Les courbes correspondant au ciment SR0 et CEM V 2 sont exposées sur les figures 7 et 8 respectivement.

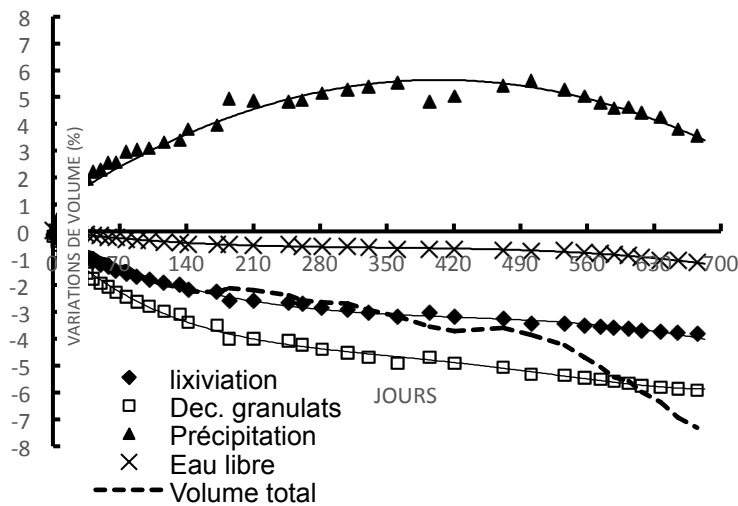


Figure 7 Variations de volume microscopiques pour les échantillons SR0

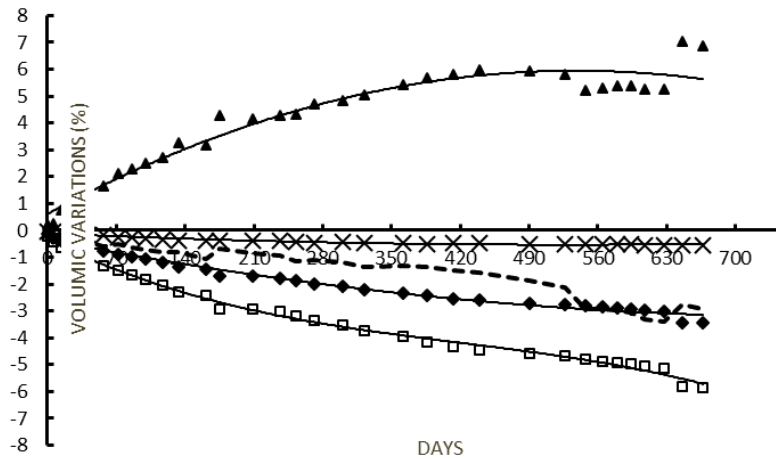


Figure 8 Variations de volume microscopiques pour les échantillons CEM V 2

Comme remarqué dans la partie 3.1, le volume total des échantillons des deux ciments diminue. Cependant, les deux ciments ont aussi une augmentation de volume associée à la précipitation, ce qui est en accord avec les résultats d'expansion présentés sur la fig. 5. Il est notable que, bien que la variation de longueur des échantillons CEM V 2 atteigne 0,35% alors que celle de SR0 soit de 0,1%, les deux ciments ont une variation de volume associée à un phénomène similaire : la précipitation.

La courbe de précipitation de SR0 chute après 500 jours, comme observé sur les variations de volume et de masse. Les variations associées aux autres phénomènes ne présentant pas de chute similaire, c'est une diminution du volume précipité après 500 jours qui explique cette chute de volume et de masse. Elle pourrait être expliquée par la dissolution des phases formées au début de l'attaque.

La variation de volume précipité de CEM V 2 continue de croître après 500 jours. Les variations de volumes associées aux autres phénomènes sont assez similaires à celles de SR0, la précipitation de nouveaux minéraux dans les échantillons CEM V 2 limite la diminution de volume total par rapport à SR0. Dans les deux cas, la précipitation ne compense pas les pertes de volumes associées aux autres phénomènes.

La lixiviation va entraîner une perte de matière en surface. Les granulats présents en surface ne sont plus scellés et se décrochent également. La dégradation de la surface implique aussi une destruction d'une partie du réseau poreux et donc de l'eau libre. De plus l'eau libre est aussi mobilisée pour la précipitation de nouveaux minéraux.

Les variations de masse et de volume associées aux différents phénomènes (équation 2 et fig. 7 et 8) permettent de définir un nouvel indicateur, la masse volumique moyennée :

$$MVm = \frac{\sum_{i=1}^4 |\Delta m_i|}{\sum_{i=1}^4 |\Delta v_i|} \quad (3)$$

Cet indicateur homogène à une masse volumique indique le phénomène dominant le mécanisme de dégradation. Les résultats pour les quatre ciments testés sont présentés figure 9.

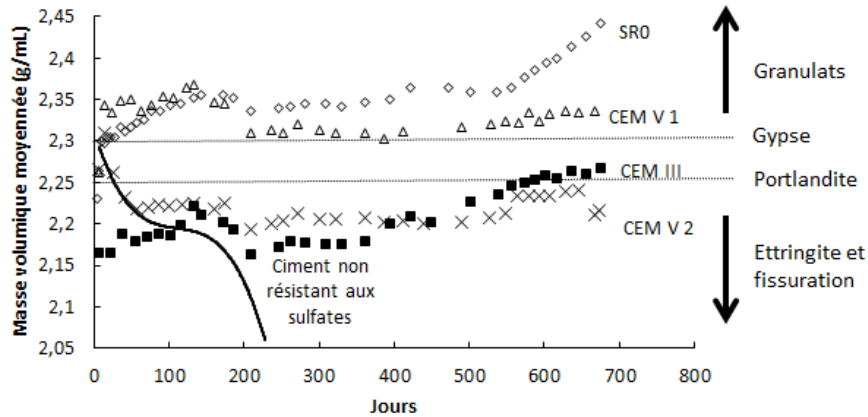


Figure 9 Masse volumique moyennée des échantillons

La masse volumique moyennée de SR0 est dans la zone correspondant à la masse volumique du gypse et tend vers celle des granulats. SR0 subit principalement le décrochement de granulats. De plus après 500 jours, la courbe augmente fortement à cause des variations de volume et de masse observées précédemment. CEM III a une masse volumique moyennée dans la zone de la Portlandite (donc de la lixiviation de la Portlandite) et dans la zone de l'ettringite. Après 400 jours, la courbe croît linéairement, et la lixiviation de la Portlandite devient le phénomène principal de la dégradation de CEM III. Des examens pétrographiques sont prévus pour confirmer ces résultats.

La masse volumique de l'ettringite est de 1,74g/mL, malgré tout, la courbe correspondant à la masse volumique moyennée de CEM III est toujours supérieure à 2g/mL. Cela montre l'influence de la lixiviation de la Portlandite de masse volumique 2,24g/mL.

La précipitation du gypse est le phénomène principal touchant les échantillons CEM V 1. Il est alors responsable de l'expansion observée sur la fig. 5. Les valeurs de masse volumique moyennée pour CEM V 2 sont proches de celles de CEM III. L'ettringite est donc la phase principale qui précipite dans CEM V 2 et cause son expansion.

Aucun des échantillons n'a fissuré de manière importante. La fissuration apparaît sous la forme d'une chute de la masse volumique moyennée vers 1g/mL, la densité de l'eau qui s'imisce dans les fissures.

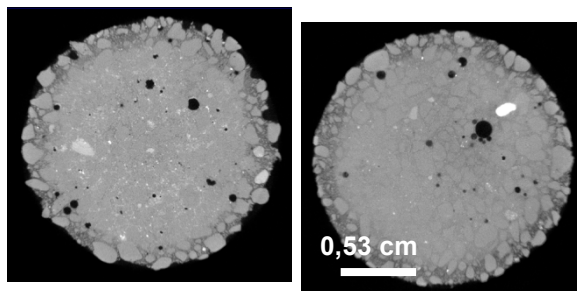


Figure 10 Observation des échantillons CEM V 2 (à gauche) et SR0 (à droite) dégradés à 675 jours par microtomographie

Les observations des images microtomographiques mettent en lumière la zone dégradée des échantillons. La surface des échantillons a subi une perte de matière par la lixiviation. Les granulats se retrouvent nus et se détachent facilement. SR0, en particulier, a une surface très dégradée, ce qui vient confirmer les variations de volume macroscopiques (fig. 6) et de la perte de matière en surface (décochement des granulats) (fig. 7).

4. CONCLUSION

Les comportements face à l'attaque sulfatique externe de quatre mortiers réalisés avec différents ciments, du fait de leur faible expansion, ont été évalués par une nouvelle stratégie permettant de mettre en évidence les dégradations aux niveaux macroscopique et microscopique. Parmi les mortiers étudiés, deux ciments composés CEM V ont été comparés avec un ciment CEM I SR0 et un ciment CEM III/B (deux ciments résistants aux sulfates). Parmi les quatre ciments étudiés, CEM III est celui qui a eu le meilleur comportement, les échantillons n'ont toujours pas eu d'expansion après 700 jours et leurs surfaces ont été modérément détériorées. SR0 a également subi une légère expansion mais il s'est surtout caractérisé par une forte dégradation de sa surface causée par la lixiviation et une perte importante de granulats. Les deux ciments CEM V ont été plus sujets à l'expansion que les ciments SR0 et CEM III. Cette expansion semble résulter principalement de la précipitation du gypse pour CEM V 1 et de l'ettringite pour CEM V 2. Cependant leur surface a été moins dégradée que celle de SR0 d'où un variation de volume beaucoup plus faible.

RÉFÉRENCES

- AFNOR, Ciments pour travaux en eaux à hautes teneurs en sulfates, NF P 15-319, AFNOR, septembre 1995
- Barbarulo, R., Peycelon, H., Leclercq, S. (2007), Chemical equilibria between C-S-H and ettringite, at 20 an 85°C, *Cement and Concrete Research*, 37:1176-1181
- Bellmann, F., Möser, B., Stark, J. (2006), Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen, *Cement and Concrete Research*, 36:358-363
- Cao, H.T., Bucea, L., Ray, A., Yozghatlian, S., (1997), The effect of cement composition and pH of environment on sulfate resistance of Portland cements and blended cements, *Cement and Concrete Composites*, 19:161-171
- Collepari, M. (2003), A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete, *Cement and Concrete Composites*, 25:401-407
- El Hachem, R., Rozière, E., Grondin, F., Loukili, A., (2012), New procedure to investigate external sulfate attack on cementitious materials, *Cement and concrete composites*, 34:357-364
- Girardi, F., Maggio, R.D., (2011), Resistance of concrete mixtures to cyclic sulfuric acid exposure and mixed sulfates: Effect of the type of aggregate, *Cement and Concrete Composites*, 33: 276-285
- Leemann, A., Loser, R. (2012), Accelerated sulfate resistance test for concrete – chemical and microstructural aspects, *Second international conference on microstructural – related durability of cementitious composites*, Amsterdam,
- Massaad, G., Rozière, E., Loukili, A., Izoret, L., (2016), Advanced testing and performance specifications for the cementitious materials under external sulfate attack, *Constructions and bulding material*, 127:918-931
- Medala, M., Labbez, C., Pochard, I., Nonat, A. (2011), Ettringite surface chemistry : Interplay of electrostatic and ion specificity, *Journal of colloid and interface science*, 354:765-770
- Müllauer, W., Beddoe, R. E., Heinz, D. (2013), Sulfate attack expansion mechanism, *Cement and Concrete Research*, 52:208-215
- Naik, N., Jupe, A. C., Stock, S. R., Wilkinson, A.P., Lee, P. L., Kurtis K. E. (2006), Sulfate attack monitored by microCT and EDXRD : Influence of cement type, water-to-cement ratio, and aggregate, *Cement and Concrete Research*, 36:144-159
- Neville, A. (2004), The confused world of sulfate attack on concrete, *Cement and Concrete Research*, 34 :1275-1296
- Planel, D., Sercombe, J., Le Bescop, P., Adenot, F., Torrenti, J.-M., (2006) Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching-sulfate attack: kinetics and size effect, *Cement and Concrete Research*, 36:137-143