

21^e édition des Journées scientifiques
du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton
(RF)²B

Polytechnique Montréal, Montréal, Canada
5 et 6 juillet 2023

ÉTUDE DES EFFETS COMPETITIFS DE L'ENVIRONNEMENT MARIN SUR LES MATÉRIAUX CIMENTAIRES SOUS CHARGE

M. El Khoury^{A,B}, F. Grondin^A, E. Rozière^A, F. Hage Chebade^B, R. Cortas^C

^A Nantes Université, Ecole Centrale Nantes, CNRS, GeM, UMR 6183, F-44000 Nantes, France

^B Centre de Modélisation, Ecole Doctorale des Sciences et Technologie, Université Libanaise, Liban

^C Centre de Recherches Scientifiques en Ingénierie (CRSI), Université Libanaise, Beyrouth, Liban

RÉSUMÉ : La transition énergétique et écologique fait appel à des constructions offshores. Ce sujet est étroitement ancré dans les Objectifs de Développement Durable par l'objectif d'étudier la durabilité des ouvrages maritimes. Le projet doit permettre d'estimer leur durée d'exploitation et de prévoir les maintenances nécessaires afin d'éviter leur rupture qui engendre la pollution de l'environnement marin, des pertes de vie, des dégâts sociétaux et économiques. Dès son contact avec l'eau de mer, le béton subit une dégradation causée par la diffusion d'ions agressifs dans sa porosité et leur réaction avec les produits d'hydratation du ciment. A cette dégradation chimique s'ajoutent des déformations différées dues à l'exploitation de l'ouvrage et aux chargements mécaniques soutenus. L'analyse de ces phénomènes est complexe et nécessite le développement d'approches numériques et expérimentales innovantes. Les essais menés sur deux types de ciment ont montrés les effets positifs et négatifs locaux dans la microstructure des réactions chimiques, ainsi que la confirmation d'une meilleure tenue au fluage du ciment résistant à l'eau de mer.

1. INTRODUCTION

La conception des infrastructures en béton telles que les plateformes pétrolières, les puits de forage, les éoliennes, les ports, etc., soulève des préoccupations quant au coût de maintenance et aux risques de rupture qui peuvent avoir des conséquences catastrophiques sur les plans humain, socio-économique et environnemental. Le choix d'un matériau implique d'évaluer sa durabilité dans son environnement spécifique. En effet, ces structures doivent résister aux dégradations chimiques, mécaniques et thermiques. Ceci nous pousse à nous interroger sur la durabilité de l'enrobage en béton censé protéger les armatures de la corrosion et globalement la pérennité de l'ouvrage. Cette étude se concentre sur l'enrobage des structures immergées dans l'eau de mer et sur la vérification de leur stabilité chimique, mécanique, et microstructurale.

Dès son contact avec l'eau de mer, un phénomène de diffusion-réaction se produit entre les phases de la pâte cimentaire et les ions de l'eau de mer (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , etc.). Le couplage entre les dégradations mécanique et chimique est susceptible d'affecter la durabilité des structures offshore. De nombreux travaux

ont étudié l'effet de l'attaque sulfatique externe (Ragoug et al. 2019) et de la diffusion des chlorures (K De Weerd, Lothenbach, and Geiker 2019) sur la durabilité du béton. Mais l'attaque de l'eau de mer est significativement différente des attaques sulfatiques à une concentration équivalente de sulfates (Santhanam, Cohen, and Olek 2006). D'où l'importance d'associer les effets de tous les ions présents dans l'environnement marin, vu que l'action combinée des ions et leur réaction avec les phases hydratées peuvent créer une compétition entre les formations de couches protectrices et dégradées et l'expansion (Guillon 2004; M. El-Khoury et al. 2021). Généralement les études menées sur l'exposition à une combinaison des ions présents dans l'eau de mer sont réalisées dans des sites naturels (Klaartje De Weerd, Justnes, and Geiker 2014). La composition chimique et la salinité de l'eau de mer varient selon les régions et le climat et les résultats ne peuvent pas être généralisés. Aussi, afin de limiter les problèmes de transport des structures sur les sites marins et pour conserver les mêmes conditions d'exposition tout au long de l'essai un protocole expérimental a été développé en laboratoire. Cette étude vise à exposer les matériaux cimentaires à des solutions d'eau de mer reconstituée en laboratoire. Sa composition et sa salinité sont maintenues constantes tout au long de la période d'essai. Étant donné que le processus de dégradation est lent le protocole développé vise à accéder plus rapidement à des états de dégradation avancés. Dans l'objectif d'évaluer expérimentalement l'effet du fluage sur les structures offshore dégradées, le développement d'un bâti de fluage innovant a été réalisé. Ce bâti présente l'originalité d'associer le fluage à l'attaque de l'eau de mer reconstituée (avec tous les ions) au laboratoire et permet de suivre l'évolution des déformations au cours de l'essai.

Par-ailleurs, l'analyse de ces phénomènes couplés est complexe et pour suivre les phénomènes dans les phases du matériau l'expérimentation est limitée et nécessite le développement d'approches numériques. En effet, l'analyse des micro-mécanismes associés à la dégradation est possible expérimentalement après l'application du chargement, mais suivre son évolution pendant la dégradation reste un défi. Pour cela, un modèle chemo-mécanique évolué, couplant l'hydratation des matériaux cimentaires, l'attaque de l'eau de mer et le fluage, a été développé. Il permet d'évaluer sous ces conditions la résistance, la rigidité et le fluage. L'originalité de ce modèle réside dans la prise en compte de la combinaison de tous les ions présents dans l'eau de mer et dans l'évaluation de leurs effets sur le comportement mécanique de la structure. Il fournit un outil d'évaluation mécanique rapide pour les structures offshore immergées dans l'eau de mer pendant de longues périodes.

2. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL COUPLANT LES PHÉNOMÈNES CHEMO-MÉCANIQUES

La campagne expérimentale a évalué un ciment utilisé dans les constructions maritimes (CEM I 52,5 N PM (noté "PM")), et un autre ciment pour les constructions ordinaires à titre comparatif (ciment Portland ordinaire de type CEM I 52,5 N (noté "CEMI")). L'étude réalisée examine des mortiers cylindriques creux et pleins fabriqués selon la norme NF EN 196. Un rapport eau/ciment (E/C) de 0,6 a été considéré, dans le but d'accélérer les phénomènes de diffusion/réaction, et du sable siliceux (0-2 mm) a été utilisé pour éviter la lixiviation. La composition des ciments est présentée dans le Tableau 1. L'indice de Sadran retenu dans la norme française NF P 15-317 a été défini pour quantifier la résistance aux sulfates et permet de spécifier si le ciment est à priori résistant à l'eau de mer ($C_3A + 0,27 C_3S \leq 23,5$).

Des éprouvettes de pâtes cylindriques sont également fabriquées avec un rapport E/C = 0,5 pour le suivi de l'évolution de la microstructure lors de l'attaque. A l'âge de 3 jours, et après l'application de deux couches de résine, des échantillons ont été immergés dans la solution marine (notés "Deg.") et d'autres dans l'eau du robinet (notés "Ref."). Deux salinités ont été testés : une égale à la salinité de référence de l'eau de mer normalisée (Sref=35 g/L) (Millero et al. 2008), et une autre de valeur double afin d'accélérer les phénomènes expérimentalement. Ces choix ont pour but d'accélérer la diffusion des ions afin d'obtenir des résultats exploitables rapidement. Des informations complémentaires sur le protocole sont données dans (Marinelle El-Khoury et al. 2022).

Tableau 1: Composition et propriétés des ciments

	Composition des ciments					Autres constituants	Propriétés du ciment		Indice de Sadran $C_3A+0,27C_3S \leq 23,5$
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse		Densité (10 ³ kg/m ³)	Blaine (m ² /kg)	
CEMI	60,0%	16,3%	7,7%	10,5%	3,5%	2%	3,16	400	23,9 (non conforme)
PM	58,3%	17,5%	7,1%	10,6%	4,5%	2%	3,18	430	22,4 (conforme)

Le suivi chemo-mécanique comporte trois niveaux comme présenté dans la Figure 1.

- L'évolution des propriétés mécaniques (résistance et rigidité).
- L'évolution du fluage appliqué à l'aide d'un nouveau dispositif (illustré à la Figure 1). Ce dispositif permet d'immerger l'échantillon dans la solution à l'aide d'un bac. L'échantillon a des plaques appliquées à ses deux extrémités (surface inférieure et supérieure). Trois capteurs LVDT sont placés à 120° sur la plaque supérieure pour suivre la variation du déplacement ; un capteur de charge est également placé pour suivre l'évolution de la charge dans le temps. Les évolutions de la charge appliquée et du déplacement sont les principales données de sortie de cet essai couplé.
- Au niveau macroscopique, les variations de volume et de rayon sont calculées à partir des pesées de masses dans l'eau et dans l'air ; les variations de longueur sont aussi mesurées.
- L'analyse microscopique s'intéresse aux évolutions des phases au sein de la matrice cimentaire modifiée chimiquement par l'attaque de l'eau de mer. Cette caractérisation est réalisée sur des pâtes de ciment à travers plusieurs techniques : une analyse thermogravimétrique (ATG), une diffraction aux rayons X (DRX) et des observations au microscope électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse dispersive en énergie (EDS), et des reconstitutions 3D par la technique de micro tomographie.

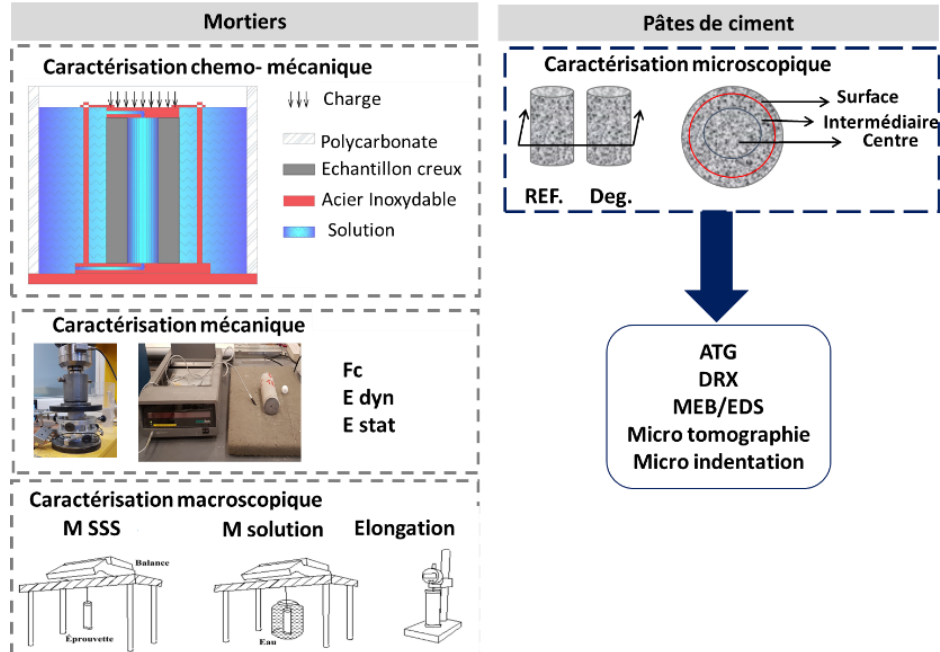


Figure 1: Programme expérimental chemo-mécanique multi-échelles

3. MODÈLE CHEMO-MÉCANIQUE MULTI-ÉCHELLES

L'étude numérique chemo-mécanique multi-échelles proposée est résumée dans la Figure 2. Elle présente un couplage entre deux codes : CemPP (Hilloulin et al. 2016), pour la simulation de l'hydratation et des réactions chimiques à l'échelle de la pâte de ciment, et le code aux éléments finis Cast3M pour la simulation du comportement mécanique. Ce dernier a comme donnée d'entrée les microstructures modifiées chimiquement et présente l'originalité d'être utilisé sans calibration, car il se base sur les propriétés mécaniques des phases considérées intrinsèques pour ce modèle. Ces propriétés sont issues de la littérature et résumées dans (Rhardane, Alam, and Grondin 2020). Ce couplage considère sept zones d'attaque locales, mais les études étant menées à un stade où les réactions chimiques sont complètes on ne suit pas leur évolution et les phases réactives sont supposées être totalement remplacées par les phases produites par la réaction chimique. Chaque zone est simulée séparément pour définir ses caractéristiques mécaniques (El-khoury et al. 2023; M. El-Khoury et al. 2021). La loi de comportement élastique endommageable (équation 1) basée sur une approche micro-plan a été appliquée sur les phases (Fichant, La Borderie, and Pijaudier-cabot 1999; Fichant, Pijaudier-cabot, and La Borderie 1997). Le fluage (équation 2) est modélisé à l'aide des chaînes de Kelvin-Voigt avec une hypothèse forte : toutes les phases autres que les C-S-H ont un comportement viscoélastique négligeable comparé à celui du C-S-H (Rhardane, Alam, and Grondin 2020).

$$\sigma = C^d : \varepsilon^e = (1 - D) C^0 : \varepsilon^e \quad (1)$$

$$J(t) = \sum_{i=1}^n \frac{1}{\kappa_i} \left(1 - e^{-\frac{\kappa_i t}{\eta_i}} \right) \quad (2)$$

Où D est la variable scalaire d'endommagement, σ la contrainte totale, τ_i les temps caractéristiques des chaînes de Kelvin-Voigt: $\tau_1=0,1$ jour, $\tau_2=1$ jour, $\tau_3=10$ jours et $\tau_4=100$ jours, et κ_i les rigidités élémentaires des phases.

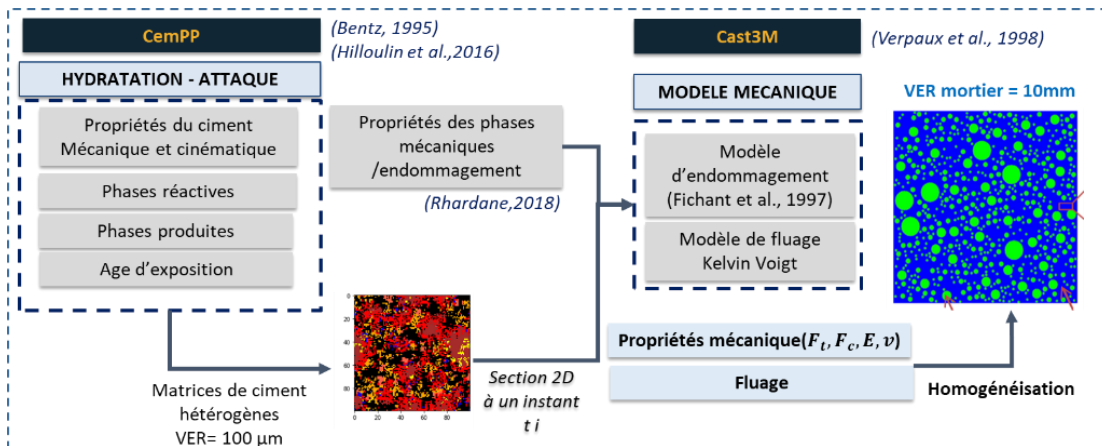


Figure 2: Algorithme du modèle numérique chemo-mécanique multi-échelles

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Évaluation des changements de phases des échantillons immergés dans l'eau de mer

La Figure 3 présente la variation d'épaisseur des produits déposés sur les échantillons dégradés et témoins, mesurée expérimentalement. Tous les échantillons ont une épaisseur positive, donc des produits solides ont été formés et déposés à la surface de l'échantillon et leur épaisseur a augmenté avec le temps d'exposition avec une valeur plus importante pour les spécimens creux. En effet, la variation linéaire de l'épaisseur en fonction de la racine carré du temps suit la loi de Fick, suggérant la diffusion des ions au sein de l'échantillon et la formation d'une couche probablement de brucite imperméable et protectrice à la surface. Les mortiers à base de CEMI ont été caractérisés par une épaisseur de produits formés plus importante que ceux coulés avec du ciment PM résistant (Creux-CEMI > Creux-PM > Pleins-CEMI > Pleins-PM). Ceci confirme le caractère "résistant aux attaques de l'eau de mer" confié a priori au ciment CEMI-PM. L'identification des phases formées à la surface des échantillons est réalisée à l'aide de plusieurs techniques.

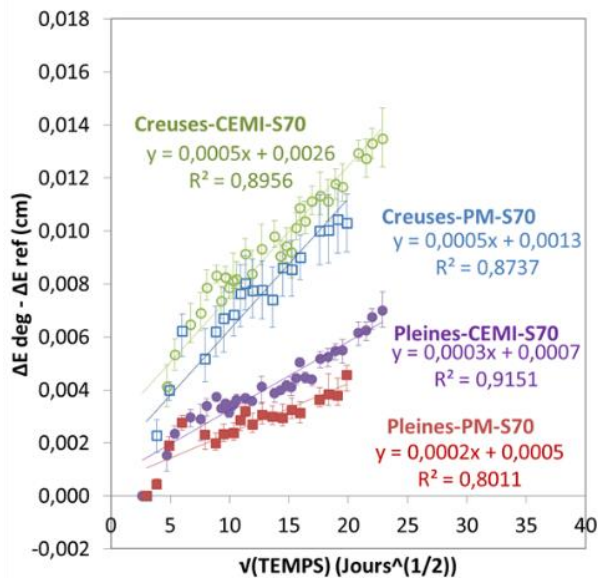


Figure 3: Evolution de la quantité de matière déposée à la surface des échantillons de mortier en fonction de la racine carrée du temps

La Figure 4 résume l'évolution des phases détectées à l'aide de l'ATG/DTG à la surface des échantillons. La teneur en portlandite (CH) dans les échantillons attaqués (Deg.) était inférieure à celle des échantillons témoins (Ref.), confirmant que la portlandite a été consommée à la surface de l'échantillon pendant l'attaque de l'eau de mer. La brucite était présente uniquement dans la microstructure des spécimens immergés dans les solutions marines (Deg.). Si on compare la quantité de brucite formée à celle de la portlandite consommée, on remarque que l'évolution de la quantité de brucite formée ne se corrèle pas directement à celle de CH consommée. Ainsi, la brucite peut également être trouvée mélangée avec le M-S-H. La précipitation de phases de carbonate de calcium ($CaCO_3$) à la surface des échantillons dégradés implique aussi la consommation de portlandite lors de l'attaque de l'eau de mer.

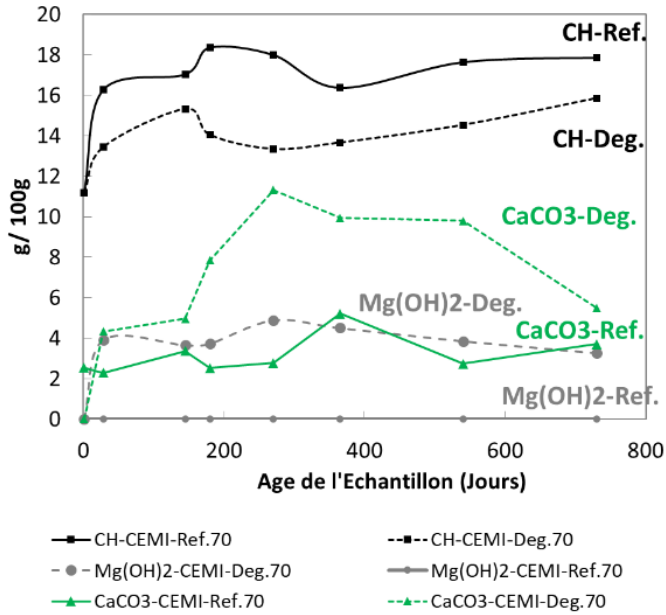


Figure 4: Evolution de la quantité des phases détectée à la surface des échantillons de pâtes CEMI en fonction du temps

La Figure 5 présente les images par micro-tomographie reconstruites à l'âge d'un an. On remarque qu'une couche est déposée sur les échantillons immergés dans les solutions marines. Cette couche est la plus remarquable avec du ciment ordinaire CEMI-Deg. Ceci est en accord avec les résultats montrant l'évolution de l'épaisseur de matériau gagnée lors de l'attaque (Figure 3). Cette couche n'a pas été observée dans le cas des échantillons (Ref.) immergés dans l'eau du robinet.

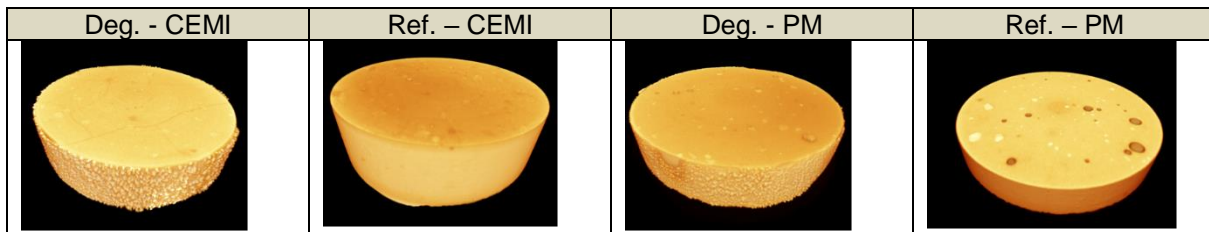


Figure 5: Vues 3D obtenues par micro-tomographie des échantillons de référence et dégradés CEMI et PM à l'âge d'un an après immersion dans une solution saline de 70 g/L

Dans la Figure 5, les images 3D montrent la présence de quelques fissures seulement dans le cas des échantillons immergés à base de ciment CEMI conçu pour les travaux ordinaires dans l'eau de mer (Deg.). Le ciment résistant PM ne montre pas de fissuration même après un an d'exposition à une solution marine de salinité 70 g/L. La résolution de ce type d'observation correspond à un millième de celle de l'échantillon, ceci ne permet pas de détecter l'endommagement microscopique mais confirme qu'il n'y a pas un endommagement macroscopique. La Figure 6 montre les résultats du MEB/EDS sur un échantillon de pâte à l'âge de 28 jours, et ces résultats confirment le dépôt d'une couche superficielle riche en magnésium.

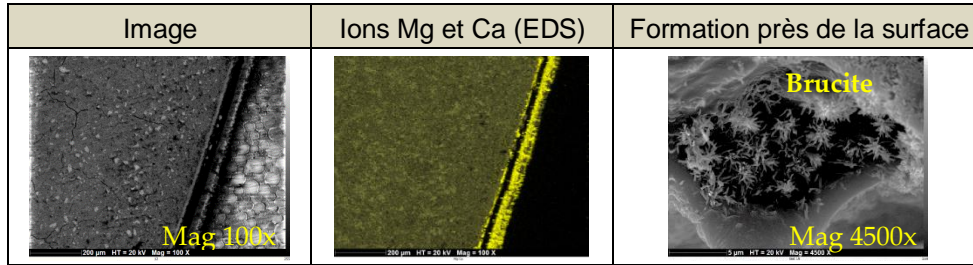


Figure 6: Observations au MEB - EDS pour des pâtes "Deg." à base de CEMI à l'âge de 28 jours

4.2 Évaluation mécanique des échantillons immergés dans l'eau de mer

La variation du module d'Young et de la résistance en compression sont présentées dans la Figure 7. La résistance des mortiers (Deg.) exposés à l'eau de mer affiche une augmentation continue. Les évolutions chimiques ont été principalement observées au cours des premières semaines, puis les propriétés évaluées sont restées stables, en cohérence avec l'effet de colmatage des pores près de la surface par la brucite et la couche riche en CaCO_3 qui a atténué la dégradation macroscopique ultérieure des spécimens. Les éprouvettes de référence fabriquées avec du ciment résistant PM ou ordinaire ont un module de Young supérieur à celles exposées à l'eau de mer. Les éprouvettes témoins à base de ciment résistant PM ont le module d'Young le plus élevé. Pour le module d'Young, un classement peut être établi qui confirme les effets attendus du ciment et l'exposition : $\text{PM-Ref.70} > \text{PM-Deg.70} > \text{CEMI-Ref.70} > \text{CEMI-Deg.70}$. Les résultats expérimentaux sont discutés sur la base d'hypothèses connues de la physico-chimie. L'analyse expérimentale se fait à l'échelle macroscopique, mais l'évaluation des micro-mécanismes durant le essai n'est pas mesurable.

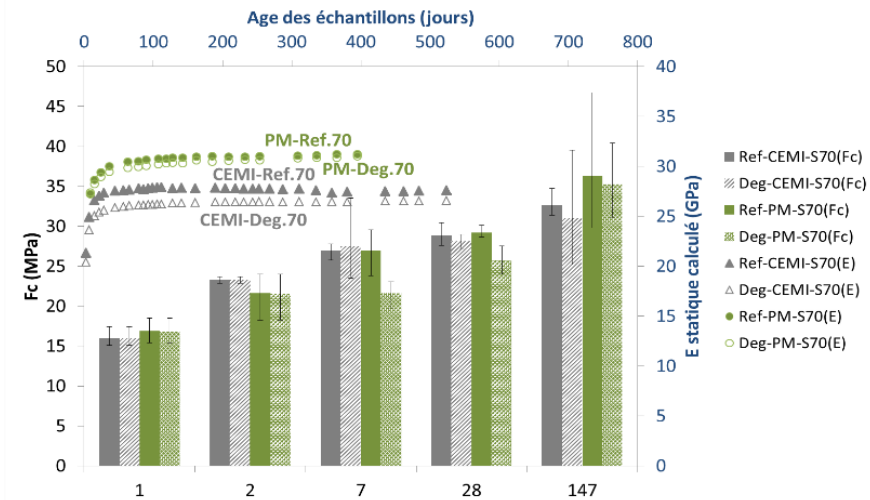


Figure 7: Variation des propriétés mécaniques des mortiers en fonction du temps

La modélisation présentée dans la suite tient compte de ces phénomènes à l'échelle des phases de la pâte de ciment et permet ainsi de localiser les micro-mécanismes associés aux valeurs globales mesurées. La Figure 8 montre une comparaison des calculs des déplacements spécifiques de fluage pour un chargement appliqué à l'âge de 28 jours avec ceux mesurés expérimentalement pour les mortiers creux sains et attaqués. On remarque que les déplacements de fluage pour le mortier dégradé sont légèrement supérieurs

à ceux du mortier sain. Ceux-ci est traduit par une dégradation plus prononcée dès la mise en eau de mer et à l'application du chargement mécanique, mais l'effet du couplage n'est pas prédominant à long terme car les cinétiques de déformation sont similaires.

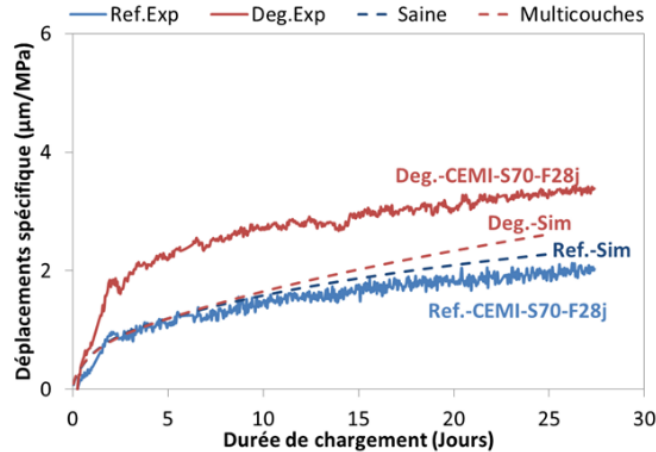


Figure 8: Fluage du mortier à l'âge de 28 jours : approches expérimentale et numérique

4. CONCLUSION

L'approche chemo-mécanique présentée constitue un outil d'évaluation des structures offshore. Les variations macroscopiques les plus faibles ont été observées dans le cas de cylindres de mortier pleins fabriqués avec du ciment résistant à l'eau de mer (PM) selon l'indice de Sadran, par rapport à un ciment Portland ordinaire. D'où, l'indice de Sadran semble être un indicateur intéressant pour anticiper la sensibilité des propriétés mécaniques à l'exposition à l'eau de mer.

Le fluage ainsi que les propriétés mécaniques des échantillons exposés à l'eau de mer sont restées égales, voire légèrement inférieures à celles des échantillons de référence, bien que des changements microstructuraux significatifs en terme de formation de couches riche en brucite et CaCO_3 , ainsi que des pénétrations de chlorures et des consommations de portlandite aient été observés, notamment à la surface des cylindres. Une compétition entre les phénomènes protecteurs et préjudiciables a été ainsi mise en évidence. Cette compétition entre les phénomènes confirme la pertinence d'une stratégie de modélisation prenant en compte les différents fronts et les effets chimiques induits par l'attaque externe de l'eau de mer, car les indicateurs macroscopiques ne sont pas nécessairement sensibles, du moins dans un premier temps, à ces modifications microstructurales. Cette nouvelle approche met en évidence l'importance de prendre en compte tous les ions présents dans l'eau de mer, car chaque ion contribue soit à un gain, soit à une perte de propriétés élastiques et de fluage, affectant ainsi le comportement global de la structure.

6. REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé par l'Université Libanaise, l'Ecole Centrale de Nantes, et l'Institut Carnot MERS dans le cadre du projet GHARSA.

7. RÉFÉRENCES

- De Weerd, Klaartje, Harald Justnes, and M. R. Geiker. 2014. "Changes in the Phase Assemblage of Concrete Exposed to Sea Water." *Cement and Concrete Composites* 47: 53–63. doi:10.1016/j.cemconcomp.2013.09.015.
- El-Khoury, M., F. Grondin, E. Rozière, R. Cortas, and F. Hage Chehade. 2021. "Chemo-Mechanical

- Coupling Model of off-Shore Concrete Structures.” *Academic Journal of Civil Engineering* 39 (1): 39–42.
- El-khoury, Marinelle, Frederic Grondin, Benoît Hilloulin, Emmanuel Roziere, Rachid Cortas, and Fadi Hage Chehade. 2023. “Creep Analysis of Cementitious Materials in Seawater Using a Poro-Chemo-Mechanical Model.” *Marine Structures Journal* 90 (March). doi:10.1016/j.marstruc.2023.103431.
- El-Khoury, Marinelle, Emmanuel Roziere, Frederic Grondin, Rachid Cortas, and Fadi Hage Chehade. 2022. “Experimental Evaluation of the Effect of Cement Type and Seawater Salinity on Concrete Offshore Structures.” *Construction and Building Materials* 322 (January). Elsevier Ltd: 126471. doi:10.1016/j.conbuildmat.2022.126471.
- Fichant, Stephanie, Christian La Borderie, and Gilles Pijaudier-cabot. 1999. “Isotropic and Anisotropic Descriptions of Damage in Concrete Structures.” *Mechanics of Cohesive Frictional Materials* 4: 339–359.
- Fichant, Stephanie, Gilles Pijaudier-cabot, and Christian La Borderie. 1997. “Continuum Damage Modelling: Approximation of Crack Induced Anisotropy.” *Mechanics Research Communications* 24 (2): 109–114.
- Guillon, E. 2004. “Durabilité Des Matériaux Cimentaires: Modélisation de l’influence Des Équilibres Physico-Chimiques Sur La Microstructure et Les Propriétés Mécaniques Résiduelles.” École Normale Supérieure de Cachan.
- Hilloulin, Benoit, Damien Hilloulin, F. Grondin, A. Loukili, and Nele De Belie. 2016. “Mechanical Regains Due to Self-Healing in Cementitious Materials: Experimental Measurements and Micro-Mechanical Model.” *Cement and Concrete Research* 80. Elsevier Ltd: 21–32. doi:10.1016/j.cemconres.2015.11.005.
- Millero, Frank J., Rainer Feistel, Daniel G. Wright, and Trevor J. McDougall. 2008. “The Composition of Standard Seawater and the Definition of the Reference-Composition Salinity Scale.” *Deep-Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 55 (1): 50–72. doi:10.1016/j.dsr.2007.10.001.
- Ragoug, Rim, Othman Omikrine Metalsi, Fabien Barberon, Jean Michel Torrenti, Nicolas Roussel, Loïc Divet, and Jean Baptiste d’Espinose de Lacaillerie. 2019. “Durability of Cement Pastes Exposed to External Sulfate Attack and Leaching: Physical and Chemical Aspects.” *Cement and Concrete Research* 116 (November 2018). Elsevier: 134–145. doi:10.1016/j.cemconres.2018.11.006.
- Rhardane, A, Syed Yasir Alam, and Frédéric Grondin. 2020. “Microscopically Informed Upscale Approach of Modelling Damage in Mortar by Considering Matrix-to-Grain Interface and Grain Micro-Fracture Characteristics.” *Theoretical and Applied Fracture Mechanics* 109 (April). Elsevier: 102725. doi:10.1016/j.tafmec.2020.102725.
- Santhanam, Manu, Menashi Cohen, and Jan Olek. 2006. “Differentiating Seawater and Groundwater Sulfate Attack in Portland Cement Mortars.” *Cement and Concrete Research* 36: 2132–2137. doi:10.1016/j.cemconres.2006.09.011.
- Weerd, K De, B Lothenbach, and M R Geiker. 2019. “Comparing Chloride Ingress from Seawater and NaCl Solution in Portland Cement Mortar.” *Cement and Concrete Research* 115. Elsevier: 80–89. doi:10.1016/j.cemconres.2018.09.014.