

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 PROCESSUS CHIMIQUES DE L'ATTAQUE COMBINÉE SULFATE-CHLORURE SUR LES MATERIAUX CIMENTAIRES A FAIBLE TENEUR EN CARBONE

François El Inaty^A, Mario Marchetti^A, Marc Quiertant^B, Othman Omikrine-Metalssi^A

A Univ Gustave Eiffel, Cerema, UMR MCD, F- 77454 Marne-la-Vallée, France.

B Univ Gustave Eiffel, EMGCU, F- 77454 Marne-la-Vallée, France.

RÉSUMÉ : Dans des environnements marins, les structures en béton sont exposées non seulement aux ions sulfates venant du milieu, mais également aux ions chlorures, et ce dès leur jeune âge. Cela entraîne une expansion et une fissuration du béton ainsi que la corrosion des armatures en acier. Cependant, l'effet de couplage du sulfate et du chlorure n'a pas encore été complètement déterminé et reste un sujet de recherche actif. En effet, certains chercheurs ont montré que les ions chlorures atténuent l'effet de l'attaque des sulfates tandis que d'autres ont conclu que la présence des ions chlorures accélère l'attaque. Par conséquent, l'un des objectifs de la présente étude est d'observer les effets combinés et individuels du chlorure sur l'attaque externe du sulfate. Un second objectif consiste à évaluer la résistance à une attaque combinée de diverses formulations de pâtes de ciment contenant différents additifs (cendres volantes, laitier de haut fourneau et métakaolin). Des poudres de ciment ordinaire pur, de pâtes binaires, ternaires et quaternaires ont été immergées dans des solutions de sulfate, de chlorure et de sulfate-chlorure dès leur jeune âge. Les résultats des différentes caractérisations ont montré que la formation d'ettringite a été retardée en présence de chlorure. Cependant, la présence d'ions sulfate a accentué l'effet du chlorure sur la matrice cimentaire. L'incorporation de plus d'un additif a amélioré la durabilité des échantillons.

1. INTRODUCTION

L'attaque sulfatique externe (ASE) menace la durabilité des structures en béton armé (BA) dans des environnements riches en sulfates comme l'eau de mer, les eaux souterraines et certains sols (Ragoug et al., 2019 ; Jabbour et al., 2022). Les ions sulfates réagissent avec les produits cimentaires hydratés pour former de l'ettringite et/ou du gypse, qui endommagent les structures en BA (Whittaker and Black, 2015). Cependant, ces structures sont souvent aussi exposées à de nombreux autres ions chimiques qui altèrent leur durabilité. Par exemple, les structures en BA présentes dans les environnements marins sont aussi exposées aux ions chlorures (Sun et al., 2022). Ces ions chlorures, lorsqu'ils ne sont pas capturés par les produits d'hydratation des matériaux cimentaires sous forme de sel de Friedel, dégradent les armatures en acier (Neville, 1995). Stroh et al. ont décrit les mécanismes des effets couplés de l'attaque des sulfates et des chlorures (Stroh et al., 2016). Ils ont mentionné que les ions chlorures pénètrent rapidement dans la matrice cimentaire du béton pour former le sel de Friedel. Ensuite, les ions sulfates forment d'abord du gypse, et l'excès de sulfate crée de l'ettringite. Ces auteurs ont également mis en évidence que la présence d'ions sulfates entraîne la déstabilisation du sel de Friedel. De nombreuses autres études (Dehwah et al., 2002 ; Geng et al., 2015 ; Mavropoulou et al., 2016 ; Metalssi et al., 2023) viennent soutenir l'idée de la déstabilisation du sel de Friedel et de la rupture de la liaison chlorure lorsque le sulfate est présent, montrant ainsi que le sulfate accélère l'attaque des ions chlorures. Cependant, d'autres études (Shaheen and Pradhan, 2017 ; Zuquan et al., 2007) ont

contredit cette idée en montrant que les ions sulfates atténuent la diffusion des chlorures, en diminuant la porosité du béton. En ce qui concerne l'effet des ions chlorures sur l'ASE, de nombreux chercheurs ont observé que ces ions inhibaient l'effet de l'attaque sulfatique (Baghabra Al-Amoudi, 2002 ; Lee et al., 2008 ; Metalsi et al., 2023). En revanche, les expériences concernant l'effet des ions chlorures sur la formation d'ettringite semblent insuffisantes (Ran et al., 2023). Il est clair que les effets réciproques du chlorure et du sulfate sont un sujet de débat et peuvent être influencés par des facteurs tels que le type de cation utilisé pour réaliser les tests de durabilité ou les pouzzolanes incorporées dans la formulation (Ramezani pour and Riahi Dehkordi, 2017).

La présente étude vise à comprendre les effets chimiques réciproques des ions chlorures et des ions sulfate sur l'attaque des matériaux cimentaires. Dans ce contexte, elle se concentre également sur la durabilité des matériaux cimentaires à faible teneur en carbone. Pour ce faire, des poudres de ciment ordinaire pur, de mélanges binaires, ternaires et quaternaires ont été exposées à des solutions de chlorure, sulfate et chlorure-sulfate pendant 25 jours, puis caractérisées par spectroscopie Raman, analyse thermogravimétrique et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les résultats obtenus après ces essais sont analysés et discutés dans cet article.

2. MATERIAUX ET METHODES

2.1. Matériaux

Le ciment sélectionné pour cette étude est un CEM I 52,5 N CE CP2 NF fabriqué par EQIOM. Sa composition chimique est répertoriée dans le Tableau 1. Les contenus des phases de clinker ont été calculés en utilisant la formule de Bogue ($C_3S = 65,2\%$, $C_2S = 8,8\%$, $C_3A = 7,9\%$ et $C_4AF = 8,9\%$). Des cendres volantes et du laitier de haut fourneau ont également été utilisés. Leur composition chimique est également détaillée dans le Tableau 1. En comparaison avec les autres additifs, ce CEM I possède la teneur en CaO la plus élevée et les teneurs en Al_2O_3 et SiO_2 les plus faibles. Le laitier de haut fourneau a également une teneur en CaO plus élevée par rapport aux cendres volantes. De plus, un métakaolin BASF MetaMax a également été utilisé dans cette étude. Selon le fabricant, il est composé à 100% de kaolin calciné.

Tableau 1. Composition chimique des matériaux utilisés.

Composants	CEM I (PM)*	Cendres volantes (PM)*	Laitier (PM)*
SiO₂	20,38	70,83	35,71
Al₂O₃	4,30	24,36	10,65
Fe₂O₃	3,80	2,24	0,45
TiO₂	0,24	1,48	0,73
MnO	0,08	0,05	0,23
CaO	62,79	0,06	43,32
MgO	1,25	0,23	3,97
SO₃	3,46	-	3,06
K₂O	0,73	0,64	0,45
Na₂O	0,35	0,1	0,16
P₂O₅	-	0,05	0,02
S²⁻	traces	-	-
Cl⁻	0,05	-	-
LOI**	2,54	-	-
Chaux libre	1,39	-	-

* Pourcentage Massique

**Perte au feu (Loss on Ignition)

2.2. Conception des mélanges de pâte de ciment

Quatre mélanges ont été considérés dans cette étude. Ils étaient constitués de pâtes de ciment ordinaire pur, binaire, ternaire et quaternaire, chacune ayant des ratios de Matériaux Cimentaires Supplémentaires (MCS) variables (Tableau 2). La sélection de ces formulations s'est appuyée sur un critère de composition chimique basé sur l'évaluation du rapport entre l'oxyde de calcium et les oxydes

de silicium, d'aluminium et de fer, en considérant les types normalisés de ciment spécifiés dans NF EN 197-1 (European Committee for Standardization, 2011), qui comprennent les types CEM I à VI.

Tableau 2. Conception des mélanges étudiés.

	CEMI	Laitier	Metakaolin	Cendres volantes
Mélange 1 (Référence)	100%	-	-	-
Mélange 2	55%	45%	-	-
Mélange 3	55%	35%	10%	-
Mélange 4	55%	20%	10%	15%

2.3. Échantillonnage et exposition

Dans le cadre de cette étude, des éprouvettes prismatiques de pâtes de ciment de dimensions 40x40x160mm³ ont été élaborées à partir des quatre différents mélanges. Le processus de mélange est celui de la norme française NF EN 196-1 (NF 196-1, 2006). Après 24 h, les éprouvettes ont été démoulées et concassées à température ambiante (22°C) jusqu'à l'obtention d'une poudre dont le diamètre des grains était inférieur à 2,5 mm afin d'augmenter la surface d'échange entre les matériaux cimentaires et les ions dans les solutions (figure 1).



Figure 1. Les poudres provenant des prismes fabriqués (gauche) et le dispositif d'exposition (droite).

15g de poudre de chaque matériau ont alors été totalement respectivement immergés dans 120g d'eau du robinet, de solutions de sulfate, de chlorure et de sulfate-chlorure, dont les concentrations sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Concentrations d'ions sulfate et chlorure dans les solutions d'exposition.

	Sulfate	Chlorure
EXP0 (eau du robinet)	-	-
EXP1	-	30g/l
EXP2	15g/l	-
EXP3	15g/l	30g/l

2.4. Méthodes de caractérisation

Trois méthodes de caractérisation ont été employées en vue d'acquies une compréhension approfondie des processus chimiques impliqués dans l'attaque combinée sulfate-chlorure. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a surtout été mobilisée pour quantifier la présence de portlandite en observant les variations de masse des échantillons en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareil NETZSCH STA449 F1, dans un environnement d'azote inerte, avec une plage de température allant de 25 à 1250°C et une vitesse de chauffage de 10°C par minute.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a également été utilisée pour caractériser la composition chimique des matériaux cimentaires, en identifiant les liaisons chimiques au moyen d'un spectromètre Nicolet iS50 couvrant une plage spectrale de 400 à 4000cm⁻¹.

Par ailleurs, la spectroscopie Raman a été mise en œuvre pour évaluer la consommation d'ions sulfate dans les solutions. Le spectromètre Raman utilisé est un iRaman de chez BWTek, équipé d'un laser délivrant une lumière de 532nm. L'instrument opère dans la plage spectrale 150-4000cm⁻¹, avec une résolution spectrale de 4cm⁻¹. Il est équipé d'une sonde à immersion afin d'analyser les solutions et de suivre la consommation d'ions sulfate au cours de différentes périodes d'attaque chimique. Le temps d'intégration pour les mesures était de 15s, et les mesures obtenues étaient le résultat de moyenne sur deux spectres.

Ces trois méthodes ont été utilisées sur des échantillons en poudre ainsi que sur les solutions, après des expositions de durées respectives de 1, 2, 5, 11, 18 et 25 jours. L'exploitation conjointe de ces trois méthodes a abouti à une meilleure compréhension de la composition chimique des échantillons, cruciale pour l'analyse des effets chimiques découlant de l'interaction couplée des ions chlorure et sulfate avec une matrice cimentaire.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Analyse thermogravimétrique

Après immersion des quatre mélanges dans les différentes solutions, des mesures ATG ont été réalisées à différents moments d'exposition après extraction des poudres des solutions et séchage pendant 24 heures à une température de 55 ± 5°C. Selon des recherches antérieures (Gao et al., 2022 ; Nochaiya et al., 2015), le premier pic de la courbe Dérivée Thermogravimétrie (DTG), entre 30°C et 200°C, indique la décomposition de l'ettringite, du C-S-H et de l'eau libre. De plus, la présence de monosulfoaluminates (AFm) est indiquée par un pic à 190°C. Le processus de dihydroxylation de la portlandite (Ca(OH)₂) provoque un troisième pic entre 450°C et 550°C, tandis que la décarbonisation de la calcite (CaCO₃) donne lieu au pic entre 650°C et 820°C. Pour cette étude, les pertes de portlandite ont été calculées et illustrées dans le Tableau 4. En outre, des pics AFm ont été observés attentivement. La raison de cette observation est que la portlandite et les AFm, en présence d'ions sulfate, participent à la formation de gypse et/ou ettringite (Santhanam et al., 2002 ; Skaropoulou et al., 2013).

Tableau 4. Pourcentages de portlandite établis à partir des mesures ATG dans les mélanges 1 et 2 au fil du temps et à différentes expositions.

Mélange	EXP	Jour 1	Jour 2	Jour 5	Jour 11	Jour 18	Jour 25	J25-J1
1	0	3,92	5,08	5,19	4,82	5,54	5,68	1,76
1	1	3,90	4,69	3,82	3,96	4,40	4,89	0,99
1	2	3,53	3,93	3,70	3,20	2,85	3,32	-0,21
1	3	3,50	3,79	3,35	3,62	3,04	3,44	-0,06
2	0	2,28	2,05	1,78	1,91	1,75	1,96	-0,32
2	1	2,01	1,79	1,72	1,64	1,56	1,87	-0,14
2	2	1,67	1,43	1,10	1,06	1,09	0,91	-0,76
2	3	1,60	1,41	1,12	1,12	1,21	1,02	-0,58

Comme le montre le tableau 4, tous les mélanges, sauf le Mélange 1, ont subi une perte de portlandite lorsqu'ils ont été immergés dans l'eau, le chlorure, le sulfate ou dans les deux. Ils ont cependant été attaqués à un âge précoce (le processus d'hydratation est encore en cours). La raison de cette perte est attribuée à la consommation de portlandite par les ions chlorure et sulfate. De plus, l'effet pouzzolanique des MCS entraîne une diminution de la portlandite (Lothenbach et al., 2011). En outre, l'ATG a montré que lorsqu'ils sont immergés dans une solution de sulfate seul, la consommation de portlandite est plus importante que dans les autres conditions. Cela indique que le couplage des deux ions atténue l'attaque. Il convient de mentionner que l'ATG n'a pas détecté la présence de portlandite dans les mélanges 4 et 5 (pâtes ternaires et quaternaires). Les AFm ont disparu dans les pâtes

soumises uniquement à des ions sulfate comme le montre la figure 2. Ces résultats indiquent que la présence simultanée de chlorure et de sulfate diminue significativement la consommation d'AFm et donc le processus de détérioration des matériaux cimentaires.

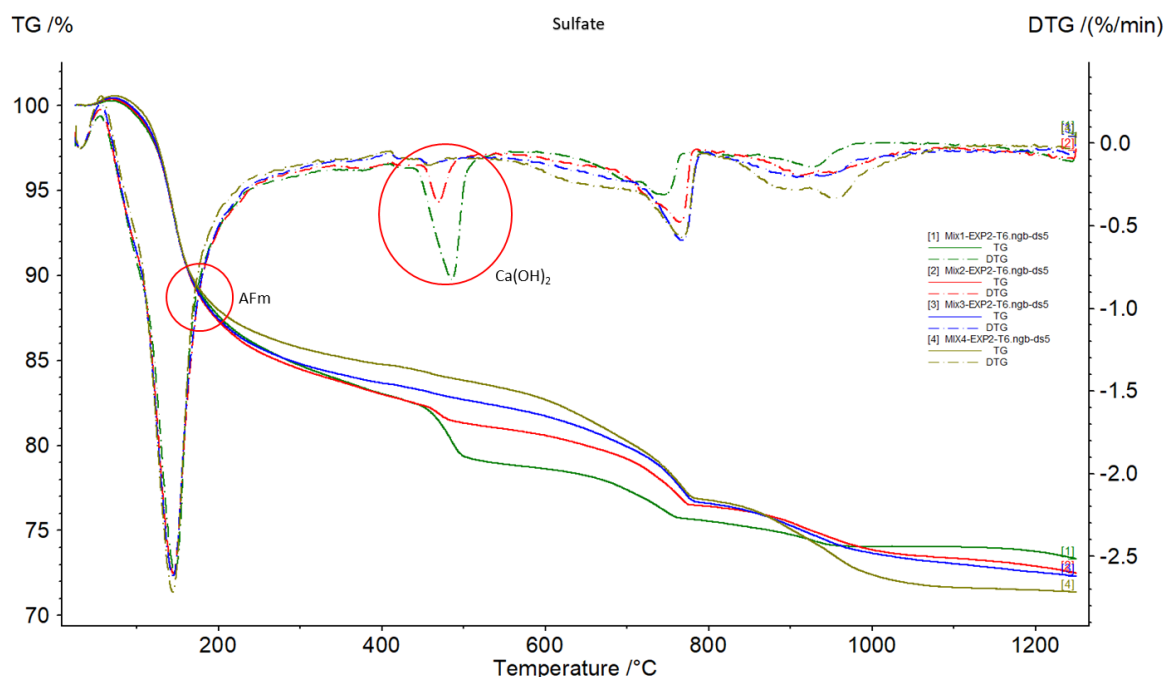


Figure 2. Courbes ATG et DTG des quatre mélanges, obtenues après 25 jours d'exposition aux seuls ions sulfate.

3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse IRTF est une méthode qualitative qui montre la présence de certaines espèces chimiques au travers de celle de différentes bandes d'absorption correspondant à différents groupes fonctionnels existants dans le matériau testé. Selon des études antérieures (Farcas and Touzé, 2001 ; Liu et al., 2020 ; Yue et al., 2018), la portlandite est généralement trouvée autour de 3642 cm^{-1} provenant du groupement O-H. De plus, la bande présente à 1102 cm^{-1} correspond à la présence de liaison S-O du gypse, de l'ettringite et des monosulfoaluminates. En outre, la bande observée à 610 cm^{-1} est associée à la liaison S-O de l'ettringite. L'eau peut être détectée par la bande large présente à 3373 cm^{-1} . Le gypse génère également une bande à 1680 cm^{-1} , attribuée à la présence du groupement O-H. La bande observée à 1440 cm^{-1} indique la présence de calcite et de sel de Friedel, qui peuvent être identifiés par la présence de la liaison C-O. La bande à environ 967 cm^{-1} correspond à la vibration de SiO_4 , qui peut être attribué aux C-S-H, aux hydrates d'aluminate de calcium et à H_2O . Enfin, le sel de Friedel peut être identifié autour de 810 cm^{-1} provenant de la vibration de Al-O et/ou Cl-O.

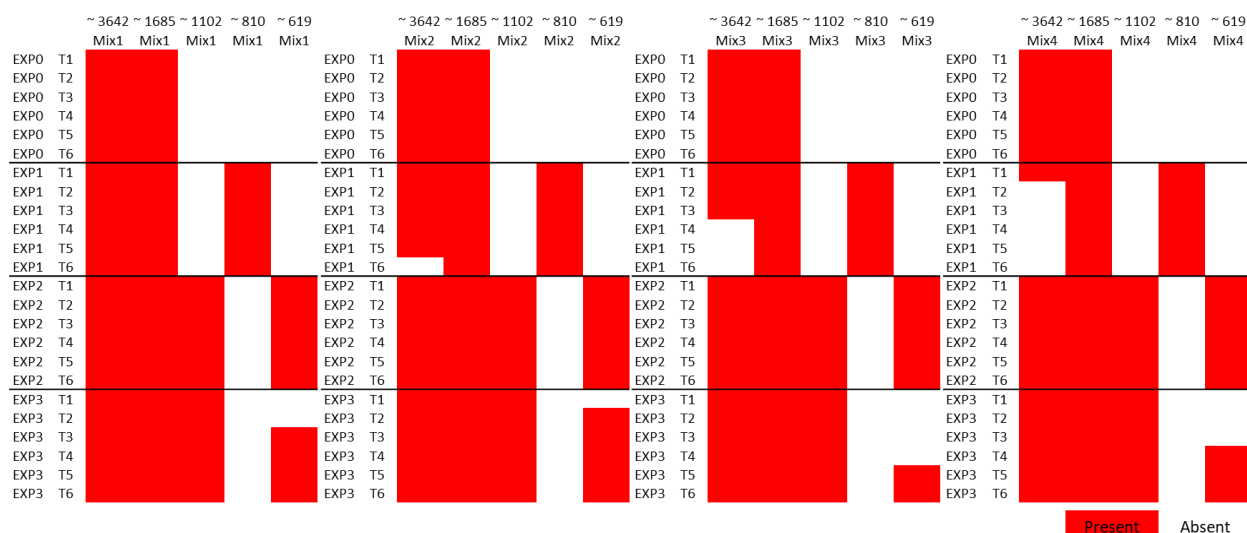


Figure 3. Groupes fonctionnels (repérés par IRTF) présents dans les matériaux soumis aux différents environnements de l'étude et à diverses durées d'exposition.

La figure 3 fournit des informations sur la performance des mélanges testés dans différentes conditions environnementales. Dans l'ensemble, de légères différences peuvent être observées entre les mélanges. Cela est peut-être dû à la jeunesse des échantillons et au besoin de temps de durcissement supplémentaire, en particulier pour les SCM.

Le pic à 3642cm^{-1} , qui indique la présence de portlandite, révèle que l'espèce a disparu après un jour d'exposition au chlorure dans le premier mélange, après 18 jours d'exposition dans le deuxième mélange et après 5 jours d'exposition dans le troisième mélange. Cela peut être attribué à la faible concentration de portlandite dans ces mélanges, comme indiqué dans la section précédente.

Le pic à 1685cm^{-1} est présent de manière constante dans tous les mélanges en raison de la présence de gypse dans ces pâtes.

Le pic à 1102cm^{-1} est présent dans tous les mélanges exposés au sulfate (EXP2 et EXP3), suggérant la formation de gypse et d'ettringite résultant de la réaction chimique entre les produits hydratés et les ions sulfate.

Le pic à 810cm^{-1} est présent uniquement pour les mélanges exposés au chlorure (EXP1 et EXP3), indiquant la présence du sel de Friedel (figure 4). Ce résultat suggère qu'en présence d'ions sulfate et de chlorure, les produits hydratés n'ont pas pu capter les ions chlorure, les laissant libres et indiquant que le sulfate a accéléré l'attaque des ions chlorure.

Le pic à 619cm^{-1} , attribué à l'ettringite, est présent dans tous les mélanges exposés au sulfate (EXP2 et EXP3). Cependant, son apparition a été retardée lorsque les mélanges ont été exposés à la fois au sulfate et au chlorure (EXP3). Le pic apparaît après 3 jours d'exposition du mélange 1, un jour d'exposition du mélange 2, 18 jours d'exposition du mélange 3 et 11 jours d'exposition du mélange 4. Ces résultats ont été corrélés avec le test ATG, qui a indiqué que la présence de chlorure a atténué l'attaque des ions sulfate.

La comparaison entre les quatre mélanges en termes de réactions chimiques est toutefois assez difficile, car ils ont été attaqués au jeune âge avant la fin du processus d'hydratation. Cependant, l'incorporation de plus d'un SCM (mélanges 3 et 4) semble retarder la formation d'ettringite.

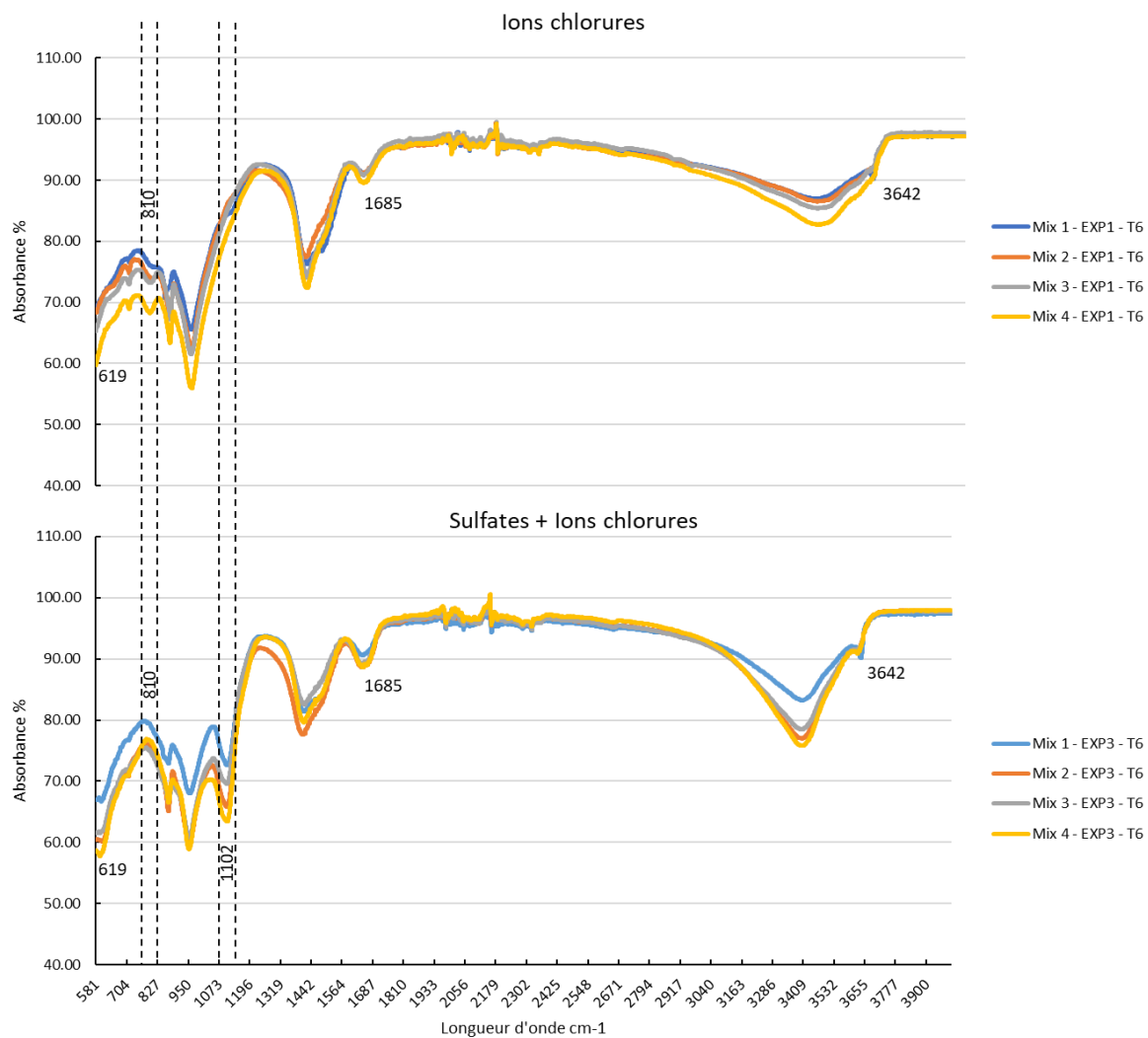


Figure 4. Spectres infrarouges à transformée de Fourier des quatre mélanges après 25 jours d'exposition au chlorure (EXP1) (haut) et au sulfate-chlorure (EXP3) (bas).

3.3. Spectroscopie Raman

Dans cette étude, la spectroscopie Raman a été utilisée pour évaluer l'épuisement des ions sulfate dans les diverses solutions. Le mode vibratoire de SO_4^{2-} a été détecté autour de la région de 1000 cm^{-1} , ce qui est caractéristique des sulfates (Tang et al., 2021). Les résultats montrent que les ions sulfate disponibles dans la solution n'ont pas été entièrement consommés même après une période d'exposition de 25 jours. En revanche, le mélange de référence (100% CEMI) a subi un épuisement complet des sulfates après seulement 11 jours d'exposition à la solution de sulfate seule (figure 5). Ce résultat suggère que les ions chlorure contribuent à atténuer l'effet des ions sulfate, et que les mélanges contenant des SCM présentent une résistance améliorée aux attaques chimiques envisagées.

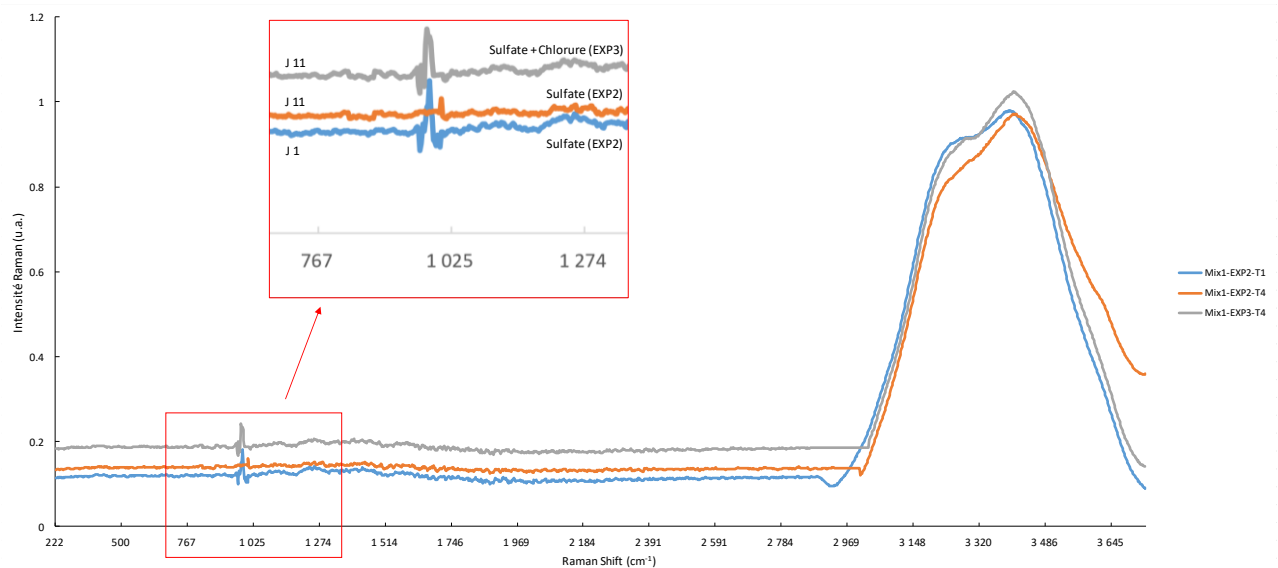


Figure 5. Spectres Raman du premier mélanges (100% CEMI) après 1 et 11 jours d'exposition au sulfates (EXP1) et au sulfate-chlorure (EXP3).

3.4. Discussion

Les résultats des caractérisations par ATG ont montré que la portlandite a été significativement consommée en présence d'ions sulfate. De plus, dans les mêmes conditions d'exposition, l'AFm a été entièrement consommée, comme indiqué par les résultats de l'analyse des poudres par IRTF qui ont démontré la formation significative d'ettringite lorsqu'elle était exposée uniquement à du sulfate (EXP2). Le chlorure a atténué l'attaque du sulfate. Ce résultat peut également être relié à la consommation d'ions sulfate dans la solution sulfatique uniquement telle que mesurée par la spectroscopie Raman. Les résultats de spectroscopie infrarouge ont également montré la présence de sel de Friedel uniquement dans les mélanges exposés au chlorure, indiquant aussi une consommation de la portlandite. La présence de sulfate avec du chlorure accélère la diffusion d'ions chlorure en raison de l'absence d'ions chlorure liés.

Bien qu'il n'y ait pas de différences significatives entre les mélanges en termes de réactions chimiques, l'incorporation de plus d'un SCM a retardé la formation d'ettringite, et a ainsi amélioré la résistance des mélanges aux attaques.

4. CONCLUSION

La présente étude avait pour objectif de mieux comprendre les réactions chimiques résultant de l'effet combiné des ions chlorure et sulfate sur les matériaux cimentaires. Pour cela, l'efficacité des mélanges de SCM a été évaluée en utilisant des pâtes de ciment ordinaire pur, binaires, ternaires et quaternaires. Pour ce faire, des poudres extraites des pâtes ont été soumises à différents environnements et comparées à différentes étapes durant la période d'hydratation (1 à 28 jours). Sur la base des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Lorsque les mélanges sont exposés uniquement au sulfate, la portlandite et l'AFm sont significativement consommés alors que l'ettringite se forme de manière importante. De plus, les ions sulfate finissent par s'épuiser complètement dans la solution. Cela montre que la présence combinée de chlorure avec des ions sulfate atténue l'ASE.
- La formation de sel de Friedel et la consommation de portlandite ont été détectées à l'aide de la méthode IRTF, pour les mélanges mis en présence des seuls ions chlorure. Cependant, cela n'a pas été observé lorsque le sulfate et le chlorure étaient couplés. Cela indique que la présence de sulfate accélère l'attaque des ions chlorure en empêchant la liaison des ions chlorure libres avec d'autres espèces chimiques présentes dans les pâtes de ciments pendant la durée de l'hydratation.
- L'incorporation de plusieurs SCM a retardé la formation d'ettringite et a amélioré la résistance des mélanges à ces attaques chimiques.

Il conviendrait de poursuivre les travaux sur l'effet couplé du sulfate et du chlorure en considérant également le processus physique ainsi que le processus chimique sur des matériaux cimentaires solides à faible teneur en carbone.

5. REFERENCES

- Baghabra Al-Amoudi, O.S., 2002. Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. *Cement and Concrete Composites* 24, 305–316. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00082-8)
- Dehwah, H.A.F., Maslehuddin, M., Austin, S.A., 2002. Long-term effect of sulfate ions and associated cation type on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concretes. *Cement and Concrete Composites, CORROSION AND CORROSION MONITORING* 24, 17–25. [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(01\)00023-3](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(01)00023-3)
- European Committee for Standardization, 2011. EN 197-1:2011 Cement—Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
- Farcas, F., Touzé, P., 2001. La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 12.
- Gao, Y., Cui, X., Lu, N., Hou, S., He, Z., Liang, C., 2022. Effect of recycled powders on the mechanical properties and durability of fully recycled fiber-reinforced mortar. *Journal of Building Engineering* 45, 103574. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103574>
- Geng, J., Easterbrook, D., Li, L., Mo, L., 2015. The stability of bound chlorides in cement paste with sulfate attack. *Cement and Concrete Research* 68, 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.11.010>
- Jabbour, M., Metalssi, O.O., Quiertant, M., Baroghel-Bouny, V., 2022. A Critical Review of Existing Test-Methods for External Sulfate Attack. *Materials* 15, 7554. <https://doi.org/10.3390/ma15217554>
- Lee, S.-T., Park, D.-W., Ann, K.-Y., 2008. Mitigating effect of chloride ions on sulfate attack of cement mortars with or without silica fume. *Can. J. Civ. Eng.* 35, 1210–1220. <https://doi.org/10.1139/L08-065>
- Liu, P., Chen, Y., Wang, W., Yu, Z., 2020. Effect of physical and chemical sulfate attack on performance degradation of concrete under different conditions. *Chemical Physics Letters* 745, 137254. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137254>
- Lothenbach, B., Scrivener, K., Hooton, R.D., 2011. Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010* 41, 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>
- Mavropoulou, N., Katsiotis, N., Giannakopoulos, J., Koutsodontis, K., Papageorgiou, D., Chaniotakis, E., Katsioti, M., Tsakiridis, P.E., 2016. Durability evaluation of cement exposed to combined action of chloride and sulphate ions at elevated temperature: The role of limestone filler. *Construction and Building Materials* 124, 558–565. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.07.134>
- Metalssi, O.O., Touhami, R.R., Barberon, F., d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., Roussel, N., Divet, L., Torrenti, J.-M., 2023. Understanding the degradation mechanisms of cement-based systems in combined chloride-sulfate attack. *Cement and Concrete Research* 164, 107065. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107065>
- Neville, A., 1995. Chloride attack of reinforced concrete: an overview. *Materials and Structures* 28, 63–70. <https://doi.org/10.1007/BF02473172>
- NF 196-1, 2006. Méthodes d'essais des ciments.
- Nochaiya, T., Sekine, Y., Choopun, S., Chaipanich, A., 2015. Microstructure, characterizations, functionality and compressive strength of cement-based materials using zinc oxide nanoparticles as an additive. *Journal of Alloys and Compounds* 630, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.043>
- Ragoug, R., Metalssi, O.O., Barberon, F., Torrenti, J.-M., Roussel, N., Divet, L., d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., 2019. Durability of cement pastes exposed to external sulfate attack and leaching: Physical and chemical aspects. *Cement and Concrete Research* 116, 134–145. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.006>
- Ramezaniapour, A.A., Riahi Dehkordi, E., 2017. Effect of Combined Sulfate-Chloride Attack on Concrete Durability-A Review. *AUT Journal of Civil Engineering* 1, 103–110. <https://doi.org/10.22060/ceej.2017.12315.5165>

- Ran, B., Omikrine-Metalssi, O., Fen-Chong, T., Dangla, P., Li, K., 2023. Pore crystallization and expansion of cement pastes in sulfate solutions with and without chlorides. *Cement and Concrete Research* 166, 107099. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107099>
- Santhanam, M., Cohen, M.D., Olek, J., 2002. Mechanism of sulfate attack: A fresh look: Part 1: Summary of experimental results. *Cement and Concrete Research* 32, 915–921. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00724-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00724-X)
- Shaheen, F., Pradhan, B., 2017. Influence of sulfate ion and associated cation type on steel reinforcement corrosion in concrete powder aqueous solution in the presence of chloride ions. *Cement and Concrete Research* 91, 73–86. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.10.008>
- Skaropoulou, A., Sotiriadis, K., Kakali, G., Tsivilis, S., 2013. Use of mineral admixtures to improve the resistance of limestone cement concrete against thaumasite form of sulfate attack. *Cement and Concrete Composites* 37, 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.01.007>
- Stroh, J., Meng, B., Emmerling, F., 2016. Deterioration of hardened cement paste under combined sulphate-chloride attack investigated by synchrotron XRD. *Solid State Sciences* 56, 29–44. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.04.002>
- Sun, D., Cao, Z., Huang, C., Wu, K., De Schutter, G., Zhang, L., 2022. Degradation of concrete in marine environment under coupled chloride and sulfate attack: A numerical and experimental study. *Case Studies in Construction Materials* 17, e01218. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01218>
- Tang, C., Ling, T.-C., Mo, K.H., 2021. Raman spectroscopy as a tool to understand the mechanism of concrete durability—A review. *Construction and Building Materials* 268, 121079. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121079>
- Whittaker, M., Black, L., 2015. Current knowledge of external sulfate attack. *Advances in Cement Research* 27, 532–545. <https://doi.org/10.1680/adcr.14.00089>
- Yue, Y., Wang, J.J., Basheer, P.A.M., Bai, Y., 2018. Raman spectroscopic investigation of Friedel's salt. *Cement and Concrete Composites* 86, 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.11.023>
- Zuquan, J., Wei, S., Yunsheng, Z., Jinyang, J., Jianzhong, L., 2007. Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash. *Cement and Concrete Research* 37, 1223–1232. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.02.016>