

## **ANALYSE DU COMPORTEMENT DES MATERIAUX CIMENTAIRES AVEC ADDITIONS MINERALES FACE A L'ATTAQUE SULFATIQUE EXTERNE : ROLE DU C(A)SH**

S. Boudache<sup>A</sup>, A. Loukili<sup>A</sup>, E. Roziere<sup>A</sup>, L. Izoret<sup>B</sup>

A Institut de recherche En Génie Civil et Mécanique, Ecole Centrale Nantes, Nantes, France

B Syndicat Français de l'Industrie Cimentière (SFIC), France

**RÉSUMÉ** : La réponse d'un ciment face à l'ASE est une donnée et une caractéristique importante pour la définition de sa durabilité. Le comportement d'un ciment à l'ASE est évalué par un essai de dégradation. La lixiviation de la portlandite au contact de la solution de sulfate représente une étape importante dans l'ASE, mise en lumière par la formule de Sadran permettant de définir la résistance à l'ASE d'un ciment CEM I. Dessais d'ASE sur des échantillons de ciments aux laitiers et ciments pouzzolaniques ont explicité le rôle de la portlandite pour ce type de ciments. La teneur en portlandite est un indicateur de la résistance à l'ASE. Les résultats ont été confrontés à des essais menés sur des C(-A)-S-H de synthèse contenant de la portlandite et plongés dans des solutions de sulfates de différentes concentration. La présence d'ettringite a été observée dans la porosité interne des C(-A)-S-H.

### **1. INTRODUCTION**

L'attaque sulfatique externe implique la pénétration d'ions sulfates en solution dans un matériau cimentaire. Les conditions d'équilibre chimique à l'intérieur de la matrice cimentaire sont modifiées et les phases hydratées se solubilisent et libèrent divers ions. Ces ions peuvent réagir avec les ions sulfate et former de nouveaux composés (Neville, 2004). Selon les conditions d'attaque et la composition du ciment, des minéraux expansifs, tels que l'ettringite, peuvent précipiter et provoquer des fissures (Leemann and Loser, 2011) et, éventuellement, l'effondrement du matériau.

Selon la théorie des pressions de cristallisation, deux conditions sont nécessaires pour que l'ettringite provoque l'expansion : la solution interstitielle doit être saturée par rapport à l'ettringite et la précipitation doit avoir lieu dans un environnement confiné (porosité inférieure à 100 nm) (Scherer, 2004). De fait, la concentration en sulfates de la solution n'est pas le seul paramètre à prendre en compte, la composition du ciment est un facteur capital. Les ions capables de réagir avec les sulfates pour former l'ettringite secondaire vont être fournis par la décomposition des phases cristallines composant la matrice cimentaire. La teneur en C<sub>3</sub>A doit être la plus faible possible afin de limiter les sources d'ions aluminates disponibles pour la précipitation d'ettringite secondaire. La teneur en C<sub>3</sub>S joue aussi un rôle important. En effet, la lixiviation de la portlandite, issue de l'hydratation du C<sub>3</sub>S, fournit les ions Ca<sup>2+</sup> pouvant réagir avec les aluminates et les sulfates. La lixiviation de la portlandite et la précipitation de l'ettringite sont donc deux phénomènes conjoints lors de l'attaque sulfatique externe (El-Hachem et al., 2012).

Subséquentement, les ciments contenant des additions offrent un avantage sur les ciments portland CEM I. La présence d'addition implique une teneur réduite en clinker et donc des teneurs en  $C_3A$  et  $C_3S$  plus faibles. De plus, certaines additions comme les laitiers, les cendres volantes, les pouzzolanes consomment la portlandite créée lors de l'hydratation du  $C_3S$  pour former des C-A-S-H. La fine porosité des C-A-S-H ainsi que leur capacité d'adsorption (Barbarulo et al., 2007) est un atout supplémentaire pouvant expliquer les bonnes performances des ciments contenant des additions face à l'attaque sulfatique externe (Binici et al., 2007; Boudache et al., 2021).

Dans l'étude présentée ici, différents types de ciment (avec et sans additions) ont été soumis à l'attaque sulfatique externe. Le rôle joué par la portlandite et les C-A-S-H dans le mécanisme d'ASE a été interrogé par des mesures de teneurs en portlandite par ATG. Les résultats obtenus sur des échantillons de pâte de ciment et de mortiers ont été confrontés à des essais menés sur des C-(A-)S-H de synthèse soumis également à une attaque sulfatique externe.

## 2. MATERIEL ET METHODE

### 2.1 Matériaux et composition

Les ciments étudiés sont de différents types : 4 ciments Portland CEM I (dont un CEM I SR3) et 4 ciments composés (2 CEM III et 2 CEM IV). Les compositions minéralogiques des différents ciments sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 Compositions minéralogiques des ciments étudiés

		CEM I-1	CEM I-2	CEM I-3	CEM I-4	CEM III-1	CEM III-2	CEM IV-1	CEM IV-2
<b>Composition du clinker (%)</b>	$C_3S$	73,6	55,4	55,2	55,6	58,5	60,9	71,7	64,7
	$C_2S$	6,7	20,3	18,3		14,3	9,2	5,6	12,4
	$C_3A$	1,9	7,3	9,4	8,6	10,0	9,0	6,7	5,4
	$C_4AF$	13,0	11,2	9,9	8,3	8,16	7,8	10,9	12,7
<b>Phases amorphes (%)</b>		-	-	-	-	70,5	60,3	22,5	43,3
<b>Additions sulfatées</b>	Anhydrite	0,0	1,1	3,3	nd	0,0	0,0	0,0	0,0
	Gypse	0,0	0,2	0,0	nd	0,0	0,0	3,9	3,3

Afin d'obtenir un matériau relativement poreux, un rapport e/c de 0,6 a été choisi. Les formulations de mortier sont complétées par du sable normalisé. Les éprouvettes de mortiers sont coulées dans des moules cylindriques d'un diamètre de 2 cm et de 16 cm de long. Pour chaque ciment, deux éprouvettes échantillons et trois éprouvettes témoins ont été fabriquées. Les éprouvettes échantillons et témoins sont placées après démoulage dans de l'eau saturée en chaud pour une cure de 28 jours.

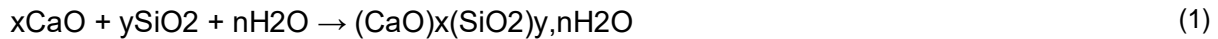
### 2.2 Essai de dégradation par attaque sulfatique externe

Pour chaque ciment, les échantillons sont placés dans une cellule contenant 1,8 L d'une solution avec une concentration en sulfate de 3,9 g/L. Le pH de la solution de sulfate est régulé à 7,5 par des ajouts dosés d'acide nitrique à 0,5 M. La température est maintenue constante à 20 °C grâce à la circulation d'eau dans la double paroi des béciers constituant les cellules.

Afin de garder des conditions aux limites constantes, la solution de sulfate est renouvelée tous les 15 mL d'acide nitrique ajoutés. Dans le même temps, l'évolution de la dégradation est évaluée sur les éprouvettes échantillons et témoins (conservées dans de l'eau du robinet) par des mesures de longueur et de masse.

### 2.3 Synthèse de C-(A-)S-H et suspensions en solution de sulfates

Les C-(A-)S-H ont été synthétisés en solution. Après dissolution d'oxyde de calcium (obtenu par calcination de carbonate de calcium à 1200 °C pendant 12 heures) et de fumée de silice dans de l'eau ultra pure, les C-(A-)S-H précipitent selon l'équation (1) :



Afin d'éviter la carbonatation des C-(A-)S-H, l'eau ultra pure (ChemLab) a été portée à ébullition sous vide et sous agitation pendant 12 heures. Les étapes suivantes ont eu lieu en boîte à gants sous flux d'azote. Le CaO a été dissous dans de l'eau ultra pure, la fumée de silice a été ajoutée par la suite. Les quantités de réactifs ont été définies dans le but d'avoir des C-(A-)S-H avec un rapport Ca/Si supérieur à 1,5, soit des C-(A-)S-H contenant de la portlandite. Les suspensions de C-(A-)S-H ont été agitées manuellement 2 à 3 fois par jour pendant 1 mois. Le précipité a été recueilli par filtration Buchner puis placé dans un dessiccateur pour séchage sur gel de silice (Aesar Alfa). Les C-(A-)S-H ont ensuite été stockés sous atmosphère inerte dans une boîte à gants pour éviter la carbonatation. Une quantité totale de 30 g de C-(A-)S-H a été obtenue. La fumée de silice utilisée pour la synthèse contenait des traces d'aluminate (1,3 %), ainsi les silicates de calcium hydratés obtenus peuvent être considérés comme des C-S-H ou C-A-S-H impurs.

Les C-(A-)S-H ont été divisés en quatre portions de 5 g. Chacune de ces portions a été placée dans un récipient en PEHD de 500 mL avec 300 mL de solution de sulfate. Les solutions de sulfate ont été préparées avec de l'eau déminéralisée et du sulfate de sodium anhydre, à des concentrations de 1 g/L, 3 g/L, 10 g/L et 30 g/L en sulfate. Après 1 an passé en solution de sulfate, les portions de C-(A-)S-H ont été filtrées et séchées pour analyse.

### 2.4 Techniques de caractérisation

#### 2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La teneur en portlandite de pâte de ciments a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG). Après avoir été réduit en poudre et tamisé à 0,160 mm, une petite partie de l'échantillon a été placée dans un creuset en alumine. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un appareil NETZSCH® STA 449F3. Les échantillons ont été chauffés à 10 °C/min de 25 °C à 1000 °C sous atmosphère inerte d'azote.

#### 2.4.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction des rayons X des échantillons de mortier, des échantillons de pâte de ciment et des C-(A-)S-H ont été réalisées sur un appareil Bruker D4 avec une configuration  $\theta$ - $2\theta$  et un rayonnement  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda \text{ CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ) à 40 KV et 40 mA. Les échantillons ont été analysés à un pas de rotation  $2\theta$  de 0,02° et une vitesse de rotation de 0,5 s/pas sur un angle total de 70°.

#### 2.4.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les poudres de C-(A-)S-H ont été soigneusement étalées sur un petit morceau de ruban adhésif de carbone. Elles ont ensuite été recouvertes d'or par métallisation. Les échantillons ont été observés sous vide poussé sur un microscope électronique à balayage analytique JEOL JSM-6060LA à une distance de 17 mm. La tension était de 15 kV.

#### 2.4.4 Microtomographie

Un appareil Xradia MicroXCT-400 a fourni pour chaque échantillon de mortier une série d'images. Les reconstructions 3D ont été réalisées à partir de ces images traitées à l'aide du logiciel de Xradia qui permet de représenter des coupes et des volumes 3D. La tension des rayons X était de 100 kV. Chaque image a été exposée pendant 8 secondes, à un angle de -180° à 180°. 1080 images par échantillon ont été obtenues, avec une résolution de 12  $\mu\text{m}$ .

### 3. RESULTATS

#### 3.1 Rôle de la portlandite dans la dégradation des ciments CEM I

La formule de Sadran a été conçue afin de définir le caractère SR d'un ciment CEM I en fonction de sa composition (RILEM, 1970). Elle prend en compte la teneur en  $C_3A$  mais aussi celle en  $C_3S$ , si le résultat est inférieur à 23,5, le ciment est considéré comme SR (2).

$$\% C_3A + 0.27 \% C_3S \leq 23.5 \quad (2)$$

Cette formule a l'avantage de mettre en lumière le rôle joué par la lixiviation de la portlandite (formée à partir du  $C_3S$  lors de l'hydratation du ciment) dans la dégradation par attaque sulfatique externe. Les ciments CEM I testés ont des compositions minéralogiques différentes et donc des indices de Sadran différents. Les résultats correspondant aux variations de rayon des échantillons de mortiers de ciments CEM I en fonction de leur variation de longueur au cours de l'essai d'ASE sont présentés figure 1. On remarque clairement deux types de comportements : CEM I-22 voit son rayon diminuer tout au long de l'essai sans connaître d'expansion notable. Les trois autres échantillons ont, dans un premier temps une diminution de rayon, puis leur longueur augmente fortement.

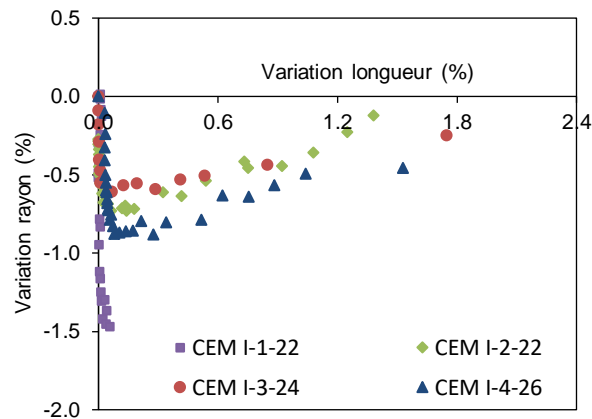


Figure 1 Variations de rayon des échantillons CEM I en fonction des variations de longueur pour différents indices de Sadran

Ces deux comportements correspondent à deux mécanismes de dégradation différents. CEM I-2-22, CEM I-3-24 et CEM I-4-26 ont une dégradation marquée par l'expansion causée par la précipitation d'ettringite expansive (Boudache et al., 2021). Même s'il y a une diminution de rayon causée par la perte de matière en surface due à la lixiviation, l'expansion est plus forte et provoque des fissures importantes qui endommagent fortement les échantillons (figure 2). CEM I-1-22 subit majoritairement la lixiviation qui entraîne une perte de matière en surface, au contact direct de la solution de sulfate au pH agressif, et donc une diminution de rayon.

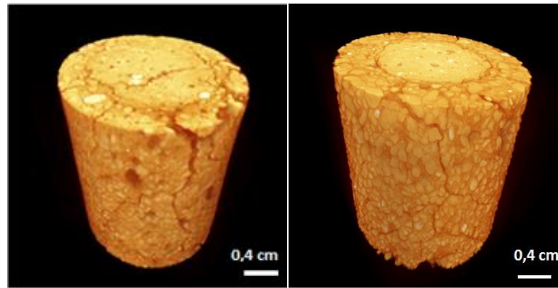


Figure 2 Reconstruction 3D par microtomographie des échantillons CEM I-3-24 à 5 mois de dégradation (gauche) et CEM I-2-22 à 9 mois de dégradation (gauche)

L'expansion et la fissuration observées pour l'échantillon CEM I-2-22 montrent certaines limites de l'indice de Sadran. Il appert qu'un phénomène prend le pas fortement sur l'autre. Lorsque l'expansion commence, elle entraîne des fissurations irréversibles qui conduisent à la destruction de l'échantillon. Cependant, lorsque l'expansion reste faible, comme dans le cas de CEM I-1-22, la lixiviation joue un rôle dans la dégradation sur le long terme. Ce type de mécanisme observé sur un ciment à teneur nulle en  $C_3A$ , peut aussi être observé dans le cas de ciments composés à teneur réduite en clinker, et par conséquent en  $C_3A$ .

### 3.2 Mécanisme de dégradation par attaque sulfatique externe de ciments composés

Le comportement de différents ciments composés (2 CEM III et 2 CEM IV) a été comparé avec celui du ciment CEM I-1-22. Ce dernier ciment montre peu d'expansion et subi principalement de la lixiviation. Les variations de longueur des échantillons de mortiers correspondant aux différents ciments sont reproduites sur la figure 3.

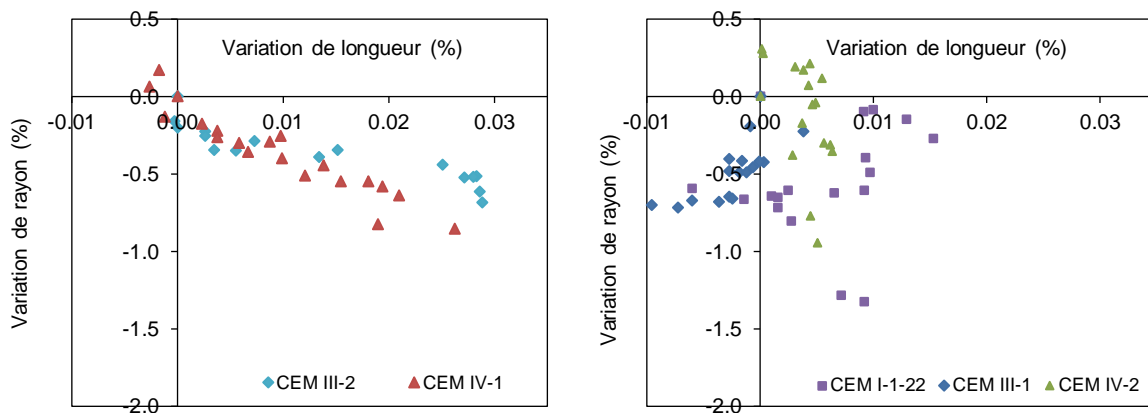


Figure 3 Variations de rayons en fonctions des variations de longueur des différents échantillons

Tous les ciments composés ont un comportement marqué en premier lieu par la lixiviation. Cependant, certains subissent aussi de l'expansion. Les variations de longueur mesurées sont, certes, sans commune mesure avec celles des ciments CEM I expansifs (figure 1), mais elles montrent une disparité entre les différents ciments. CEM III-1 et CEM IV-2 montrent un profil avec une expansion, certes légère mais nette. Les ciments contenant des additions produisent plus de C-(A-)S-H par réaction pouzzolanique lors de l'hydratation. Les ions sulfate issus de la solution d'attaque peuvent être absorbés par les C-A-S-H et former de l'ettringite (Irbe et al., 2019). Selon la théorie des pressions de cristallisation, l'ettringite formée dans les nanopores des C-A-S-H génère de l'expansion (Ping and Beaudoin, 1992). La portlandite peut servir de « carburant » pour les ions  $Ca^{2+}$  qui vont précipiter avec les sulfates et les aluminates pour former de

l'ettringite expansive (Planel et al., 2006). De fait, si la réaction pouzzolanique est incomplète et qu'il reste donc de la portlandite, l'ettringite peut alors précipiter. Les teneurs en portlandite ont été mesurées par ATG sur des échantillons de pâtes des différents ciments (figure 4).

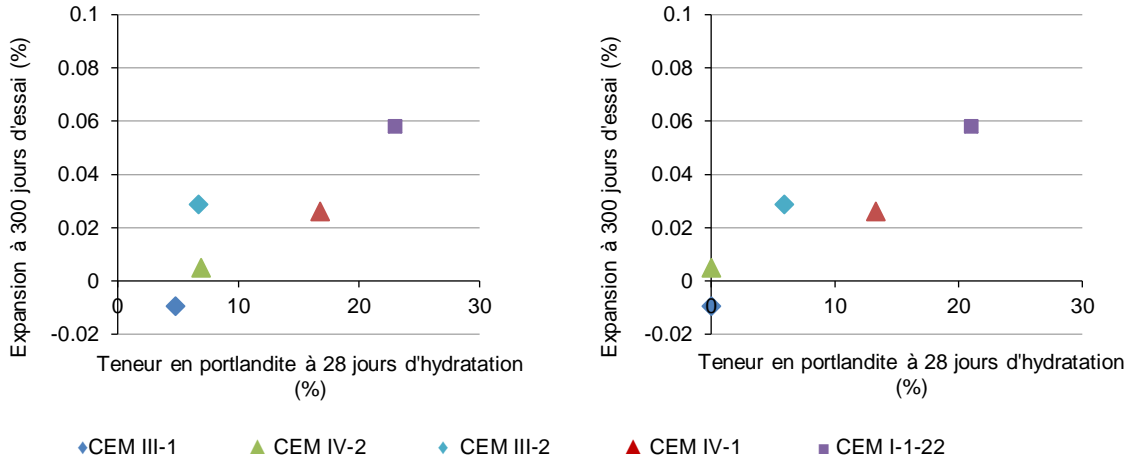


Figure 4 Expansion des échantillons de mortiers après 300 d'essai en fonction de la teneur en portlandite des ciments à 28 jours d'hydratation (gauche) et à 180 jours d'hydratation (droite)

Les résultats montrent que la teneur en portlandite est en corrélation avec l'expansion. Etant donné que les ciments pouzzolaniques sont riches en C-(A-)S-H par suite de la réaction pouzzolanique, il est crucial d'interroger comment les C-(A-)S-H réagissent avec des sulfates et l'influence de la portlandite dans de tels systèmes.

### 3.3 C-(A-)S-H de synthèse en suspension dans des solutions de sulfates de sodium

Des C-(A-)S-H contenant de la portlandite ont été synthétisés. Ils ont été caractérisés par DRX (figure 5). Les pics caractéristiques de la portlandite peuvent être observés à 18 et 34° (De Matos et al., 2021). On trouve également de petites quantités d'ettringite comme le suggère le pic à 9° (Jansen et al. 2020).

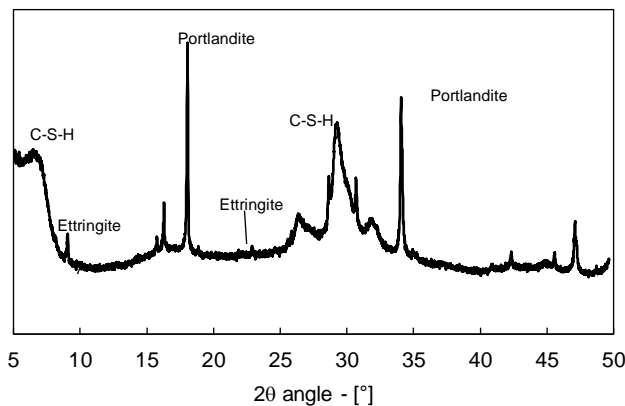


Figure 5 Diffractogramme des C-(A-)S-H de synthèse

Les échantillons de C-(A-)S-H synthétisé contenant de la portlandite ont été placés dans une solution de sulfate avec des concentrations en sulfate de 1 g/L, 3 g/L, 10 g/L et 30 g/L. Après 1 an en solution, ils ont

été filtrés et séchés. Les diffractogrammes DRX montrent que les C-(A-)S-H immergé dans une solution de sulfate avec des concentrations d'au moins 3 g/L contiennent de l'ettringite (figure 6). De plus, la portlandite n'est plus présente quelle que soit la concentration en sulfate. Irbe et al. (Irbe et al., 2019) ont démontré la possibilité de précipiter de l'ettringite dans des C-A-S-H immergés dans une solution de sulfate contenant de la portlandite. La dissolution de la portlandite a amené la solution à un pH adéquat pour la précipitation de l'ettringite. Dans la présente étude, en l'absence de contrôle du pH, la présence d'ettringite peut être due à la dissolution de la portlandite. L'absence d'ettringite dans le C-(A-)S-H de la solution de sulfate à 1 g/L indique que l'ettringite présente dans le C-(A-)S-H initial s'est dissoute. Cependant, la concentration de sulfate n'était pas suffisamment élevée pour former de l'ettringite dans la porosité des C-(A-)S-H, et ce, même avec la contribution de la lixiviation de la portlandite. Ces résultats sont cohérents avec le mécanisme de précipitation de l'ettringite présenté par Yu et al., indiquant que l'ettringite précipite dans la nano-porosité des C-A-S-H (Yu et al., 2013).

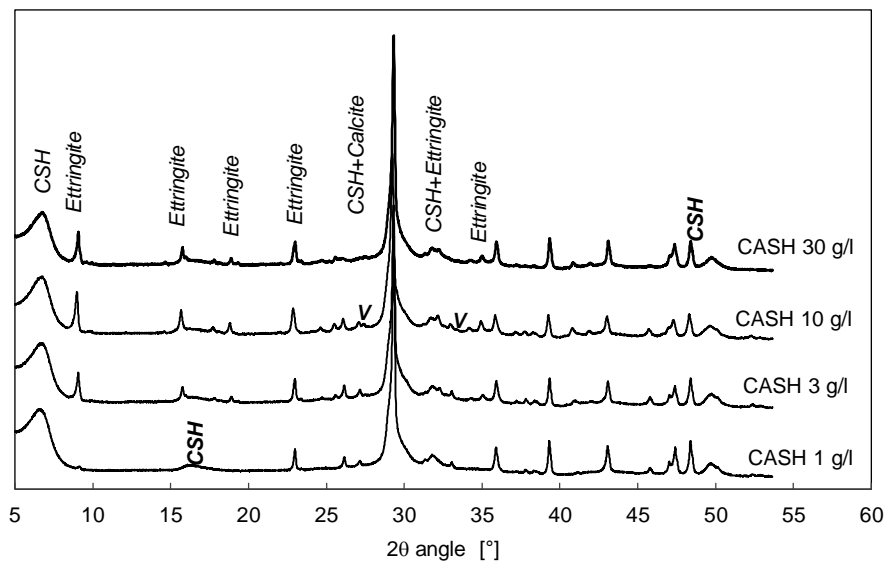


Figure 6 Diffractogrammes des C-(A-)S-H après 1 an passé dans les solution de sulfate

La présence d'ettringite a été confirmée par des observations des C-(A-)S-H au MEB. Les aiguilles caractéristiques de l'ettringite ont été observées dans la porosité des C-(A-)S-H (figure 7).

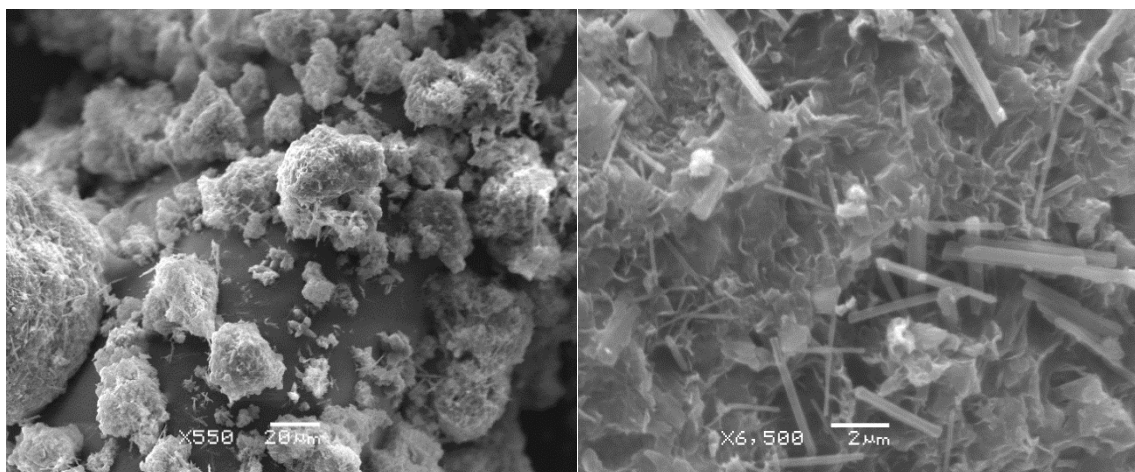


Figure 7 Images MEB d'ettringite précipitée dans les C-(A-)S-H amorphes

#### 4. CONCLUSION

Des échantillons de mortier fabriqués à partir de différents types de ciments – quatre ciments Portland CEM I à faible et haute teneur en C<sub>3</sub>A, deux ciments aux laitiers CEM III et deux ciments pouzzolaniques CEM IV – ont été soumis à un essai d'attaque sulfatique externe selon un protocole développé au GeM. Les résultats ont montré que la composition du ciment avait une grande influence sur le mécanisme de dégradation. Pour les ciments Portland CEM I, la teneur en C<sub>3</sub>A est le critère déterminant. La présence de C<sub>3</sub>A va entraîner la précipitation d'ettringite secondaire expansive lors de l'attaque sulfatique externe, les échantillons vont alors se fissurer. Seul un CEM I SR à très faible teneur en C<sub>3</sub>A subit un autre mécanisme de dégradation. L'expansion de l'échantillon reste négligeable, sans fissure. Cependant, la surface de l'échantillon est lixiviée en continu et perd de la matière. Ce type de mécanisme se retrouve pour les ciments CEM III et CEM IV. Du fait de leur teneur réduite en C<sub>3</sub>A due à une part en clinker moins importante, ces ciments ont une expansion relativement faible (au regard de ce qu'on peut mesurer sur des ciments CEM I non SR). Toutefois, la lixiviation de la portlandite joue aussi un rôle dans la faible expansion observée. Les échantillons qui contiennent de la portlandite ont une expansion plus importante que ceux avec des teneurs plus faibles. Ces résultats sont appuyés par des essais d'attaque sulfatique externe menés sur des échantillons de C-(A)-S-H de synthèse contenant de la portlandite. Ils ont en effet montré que l'ettringite pouvait précipiter dans la porosité des C-(A)-S-H grâce à la consommation de la portlandite.

#### 5. REFERENCES

- Barbarulo, R., Peycelon, H., Leclercq, S., 2007. Chemical equilibria between C–S–H and ettringite, at 20 and 85 °C. *Cement and Concrete Research* 37, 1176–1181.
- Binici, H., Aksogan, O., 2006. Sulfate resistance of plain and blended cement. *Cement and Concrete Composites* 28, 39-46.
- Boudache, S., Rozière, E., Loukili, A., Izoret, L., 2021. Towards common specifications for low- and high-expansion cement based materials exposed to external sulphate attack. *Construction and Building Materials* 294.
- De Matos, P., Andrade Neto, J., Campos, C., 2021. Is the R index accurate to assess the preferred orientation of portlandite in cement pastes?. *Construction and Building Materials* 292.
- Irbe, L., Beddoe, R.E., Heinz, D., 2019. The role of aluminium in C-A-S-H during sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research* 116, 71–80.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.012>
- Jansen, D., Wolf, J. J., Fobbe, N., 2020. The hydration of nearly pure ye'elimite with a sulphate carrier in stoichiometric ettringite binder system. Implications for the hydration process based on in-situ XRD, <sup>1</sup>H-TD-NMR, pore solution analysis, and thermodynamic modeling. *Cement and Concrete Research* 127.
- Leemann, A., Loser, R., 'Analysis of concrete in a vertical ventilation shaft exposed to sulfate-containing groundwater for 45 years', *Cement and Concrete Research* 33 (2011), 75-85.
- Neville, A., 2004. The confused world of sulfate attack on concrete. *Cement and Concrete Research* 34, 1275–1296. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.04.004>
- Ping, X., Beaudoin, J.J., 1992. Mechanism of sulphate expansion I. Thermodynamic principle of crystallization pressure. *Cement and Concrete Research* 22, 631–640.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.039>
- RILEM, Rapport sur les résultats d'une enquête internationale de la RILEM sur les essais et recherches relatifs au comportement des ciments dans les ouvrages à la mer. *Matériaux et Constructions*, Vol. 3, n° 14, 1970
- Scherer, G.W., 2004. Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research* 34, 1613–1624. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.12.034>
- Yu, C., Sun, W., Scrivener, K., 2013. Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions. *Cement and Concrete Research* 43, 105–111.  
<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.001>